

Chemie-Nobelpreis 2000

Elektrisch leitende Polymere

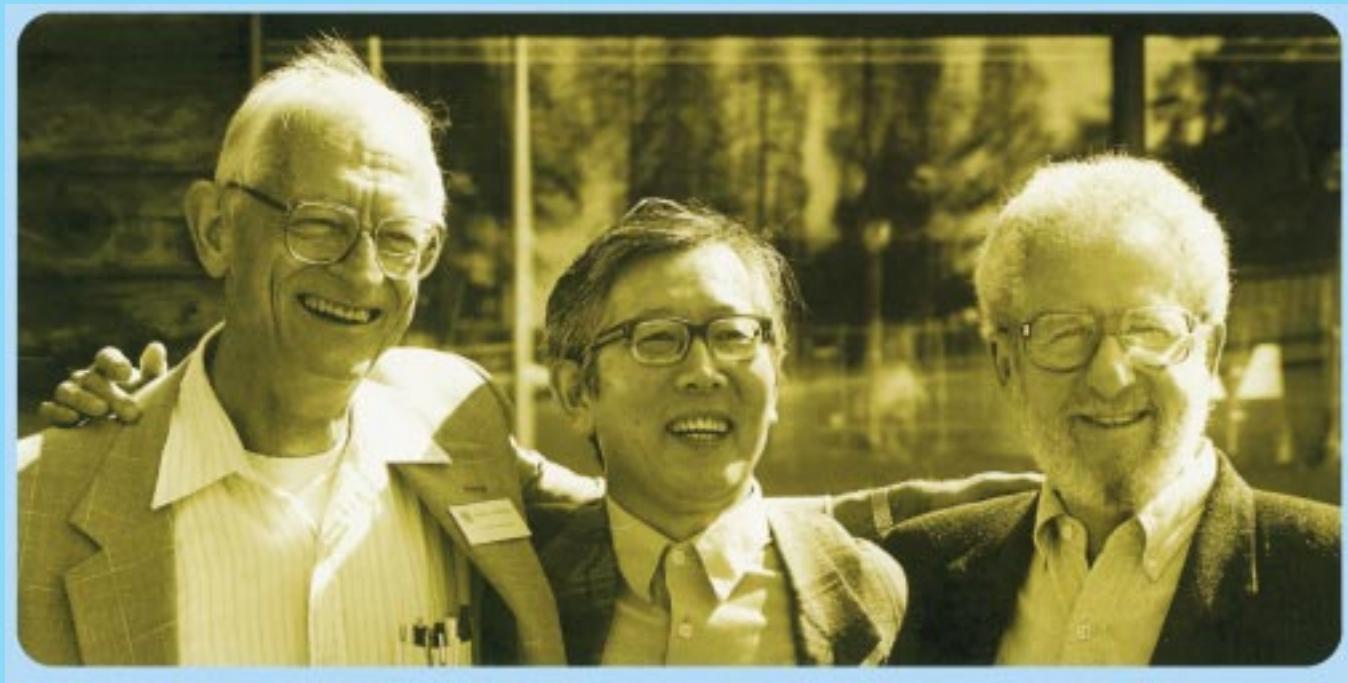


PHOTO: ROLAND S. LUNDSTROM

Alan G. MacDiarmid

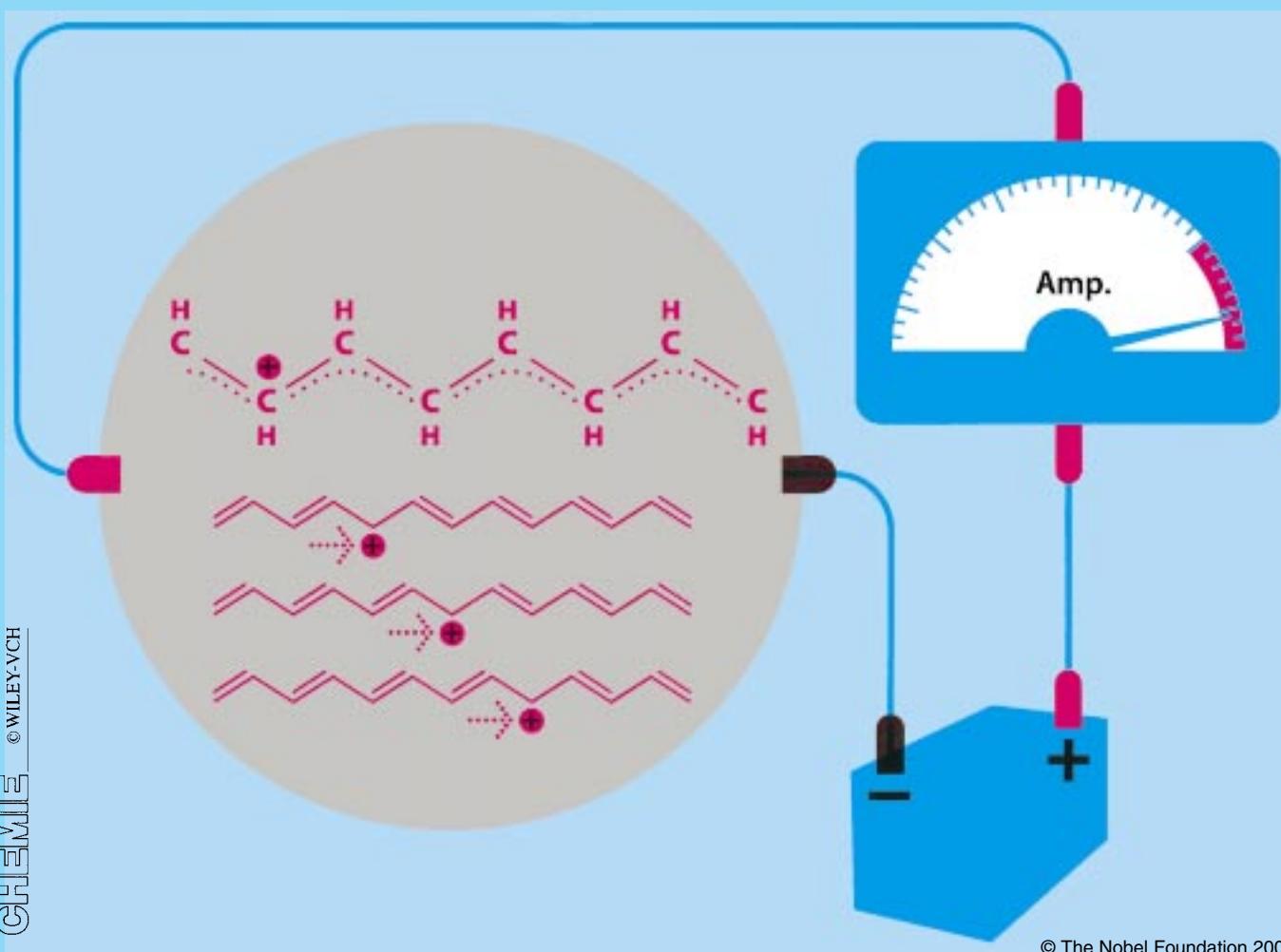
University of Pennsylvania,
Philadelphia, USA

Hideki Shirakawa

Emeritus,
University of Tsukuba, Japan

Alan J. Heeger

University of California
at Santa Barbara, USA



Die Entdeckung der Polyacetylenfilme – der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz)**

Hideki Shirakawa*

Dieser Beitrag behandelt nicht unmittelbar die Entdeckung und Weiterentwicklung leitfähiger Polymere, für die der Chemie-Nobelpreis des Jahres 2000 verliehen wurde. Vielmehr möchte ich meine Arbeiten aus der Zeit vorstellen, die der Entdeckung des

Prinzips der chemischen Dotierung unmittelbar vorausging, und hoffe, meine Ausführungen mögen das Verständnis dafür vertiefen, was zuvor geschah und wie wir auf das Konzept der chemischen Dotierung stießen.

Stichwörter: Chemische Dotierung · Leitfähige Materialien · Nobel-Aufsätze · Polyacetylen · Ziegler-Natta-Katalysatoren

1. Einführung

Seit vielen Jahren weiß man, dass ein sehr langes, lineares, konjugiertes Polyen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften haben müsse, besonders was sein optisches, elektrisches und magnetisches Verhalten angeht. Ein solches Polyen ist definiert als eine gerade Zahl von Methingruppen ($=\text{CH}-$), die durch kovalente Bindungen zu einer linearen Kohlenstoffkette verknüpft sind, wobei auf jedes Kohlenstoffatom ein π -Elektron kommt. Sein chemischer Aufbau wird daher am besten durch die Formel $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ wiedergegeben, wobei n die Zahl der sich wiederholenden Einheiten angibt. Allmählich etablierte sich anstelle der Bezeichnung Polyen der Name *Polyacetylen*, denn als Objekt für die unterschiedlichsten Experimente diente häufig ein durch Polymerisation von Acetylen gewonnenes Material.

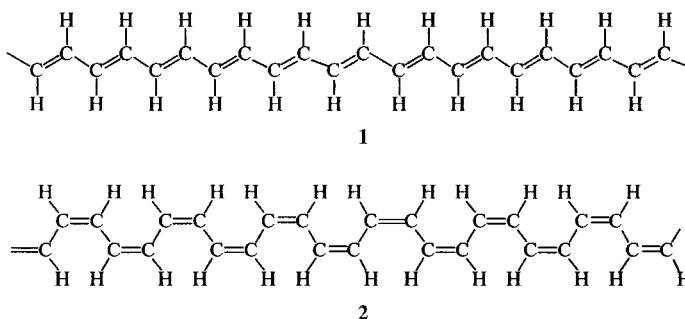
Pople und Walmley schrieben 1962:^[1] „*Although it is not possible to synthesize very long polyenes (polyacetylene) at present, general interest in conjugated polymers with related, but rather more complex, structures makes a full study of the electronic states of this simple polymer worthwhile.*“ Nun hatten Natta und Mitarbeiter schon 1958 von der ersten Acetylenpolymerisation berichtet,^[2] wobei das Produkt mit einem sehr langkettigen konjugierten Polyen strukturell

identisch war – aber diese Arbeit hatte nur ein geringes Echo hervorgerufen. Zuvor waren die Aktivitäten hinsichtlich derartiger Verbindungen auf theoretische Arbeiten beschränkt, etwa bei den Chemikern, um die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach größeren Wellenlängen (bathochromer Effekt) und den Anstieg des Extinktionskoeffizienten (hyperchromer Effekt) mit wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen zu erklären, oder bei den Physikern, um den Zusammenhang zwischen Bindungsalternanz und Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu verstehen. Experimentalbefunde bei relativ kurzkettigen Polyenen^[3–8] legten in Verbindung mit theoretischen Abhandlungen nach dem Modell des freien Elektrons oder mit einfachen Hückel-MO-Rechnungen zwingend nahe, dass mit wachsender Konjugation der Längenunterschied zwischen Einfach- und Doppelbindung schrumpft und bei einem unendlich langen Polyen irgendwann völlig verschwindet. Mit anderen Worten: Man erwartete ein von den eindimensional angeordneten π -Elektronen gebildetes halbgefülltes Band oder ein Verschmelzen des höchsten besetzten (HO) π -Elektronen-Bandes mit dem niedrigsten unbesetzten (LU), was zu metallanalogem Verhalten führen sollte.^[9, 10] In den fünfziger Jahren jedoch ergaben dann theoretische Betrachtungen eine höhere energetische Stabilität, wenn man bei den Polyenen von alternierenden statt von gleich langen Bindungen ausging.^[1, 11–13] Da für jede Doppelbindung eine *cis*- und eine *trans*-Anordnung möglich ist, lassen sich für Polyacetylene zwei Extremfälle der Isomerie postulieren: die all-*trans*- (**1**) und die all-*cis*-Anordnung (**2**). Mittels Nutations-NMR-Spektroskopie gelang Yan-noni und Clarke^[14] die direkte Bestimmung der Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Polyacetylenkette: Für die Einfachbindung ergaben sich 144 pm, für die Doppelbindung 136 pm in der *trans*- und 137 pm in der *cis*-Form.

[*] Prof. H. Shirakawa

University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305-8577 (Japan)
Fax: (+81) 45-971-1389
E-mail: hideki@ims.tsukuba.ac.jp

[**] Copyright© The Nobel Foundation 2001. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.



Auch nach seiner ersten Synthese durch Natta und Mitarbeiter^[2] blieb das Polyacetylen für einige Zeit ein Stiefkind, mit dem sich nur wenige Organiker^[15, 16] und Polymerchemiker^[17–19] auseinandersetzten, denn das Produkt fiel stets in der nicht sonderlich attraktiven Erscheinungsform eines unlöslichen und unschmelzbaren Pulvers an.

2. *trans* oder *cis*?

Zu den wenigen Chemikern, die sich dem Polyacetylen widmeten, gehörte die Gruppe von S. Ikeda, die im Zusammenhang mit der Olefinpolymerisation mechanistische Untersuchungen zur Acetylenpolymerisation mithilfe diverser Ziegler-Natta-Katalysatoren betrieb. Sie fanden, dass die Reaktion nicht nur ein hochpolymeres Polyacetylen ergab, sondern auch Benzol als cyclisches Trimer von Acetylen, wobei das Verhältnis der beiden Produkte vom Katalysatortyp abhing. Ferner isolierten sie bei Verwendung eines Titan-tetrachlorid/Trialkylaluminium-Katalysatorsystems Alkylbenzole als Nebenprodukte. Experimente mit ¹⁴C- oder ²H-markiertem Triethylaluminium lieferten Ethylbenzol, das die Markierungsisotope in der Ethylgruppe enthielt.^[20] Beim Versuch einer Oxidation von Polyacetylen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhielten sie Essig- und Propionsäure, die sich von den Alkylresten des eingesetzten Trialkylaluminium-Cokatalysators ableiteten.^[20] Daraus folgerten sie, dass Polyacetylen und Benzol am gleichen aktiven Zentrum

des Katalysatorsystems gebildet werden könnten. Danach verläuft die Reaktion über eine *cis*-Öffnung der Acetylen-Dreifachbindung, der ein *cis*-Einschub in die Titan-Alkyl-Bindung des Katalysators folgt. Dieser Mechanismus ist mit der auf Orbitalwechselwirkungen basierenden Betrachtung von Fukui und Inagaki zur Rolle des Katalysators in Einklang, wonach die Doppelbindung aufgrund einer günstigeren Orbitalwechselwirkung zwischen dem eingeschobenen Acetylen und dem aktiven Zentrum des Katalysators in der *cis*-Form gebildet werden sollte.^[21] Ob nun Trimerisierung zu Benzol oder Polymerisation zu Polyacetylen auftritt, wird durch die Konformation der wachsenden Kette bestimmt, die in unmittelbarer Nachbarschaft zum aktiven Zentrum des Katalysators entweder *cisoid* oder *transoid* vorliegen kann.^[22] Weil aber damals kein *cis*-Polyacetylen bekannt war, blieb eine wichtige Frage unbeantwortet: Warum entstehen bei diesem Mechanismus ausschließlich *trans*-konfigurierte Doppelbindungen im Polyacetylen?^[2, 19]

3. Die Entdeckung der Filmsynthese

Bei Polymerisationen im Labor wird üblicherweise die Katalysatorlösung gründlich gerührt, damit die Reaktion unter möglichst homogenen Bedingungen erfolgen kann. Die Acetylenpolymerisation war da keine Ausnahme: Man ließ gasförmiges Acetylen durch eine gut gerührte Lösung des Katalysators perlen. Leider erhielt man das Produkt dabei stets als ein nicht bearbeitbares, schwarzes Pulver, das sich weder lösen noch schmelzen ließ und so die Probengewinnung zum Zwecke spektroskopischer oder sonstiger Messungen extrem erschwerte.

Kurz nachdem ich zu Ikedas Arbeitsgruppe gestoßen war, gelang uns 1967 die direkte Synthese von Polyacetylen in Form eines dünnen Films^[23] – rein zufällig als Folge einer Panne. Nach einer Reihe von Kontrollversuchen war der Fehler lokalisiert: Wir hatten den Ziegler-Natta-Katalysator in beinahe tausendfach höherer Konzentration eingesetzt als üblich. Die Unlöslichkeit von Polyacetylen trägt notabene zur

Hideki Shirakawa wurde am 20. August 1936 in Tokio geboren und studierte am Tokyo Institute of Technology. Nach seiner Promotion 1966 befasste er sich in der Arbeitsgruppe von Prof. Sakuji Ikeda am Research Laboratory for Resources Utilization des gleichen Instituts mit der Acetylenpolymerisation, um den Polymerisationsmechanismus in Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatoren aufzuklären. Der 1967 erstmals zufällig erhältene, metallisch glänzende Polyacetylenfilm fiel später Prof. Alan G. MacDiarmid auf, der ihn 1976/1977 für ein Jahr zu Forschungsarbeiten an die University of Pennsylvania einlud. Dort entdeckten sie dann gemeinsam mit Prof. Alan J. Heeger die chemische Dotierung von Polyacetylen. Im November 1979 wechselte Hideki Shirakawa vom Tokyo Institute of Technology an das Institute of Materials Science, University of Tsukuba, an dem er eine Assistenzprofessur erhielt. Im Oktober 1982 wurde er ordentlicher Professor; seine Arbeitsgebiete waren Polyacetylen und andere leitfähige Polymere. Ende März 2000 trat er in den Ruhestand. Er ist derzeit Mitglied des Council for Science and Technology Policy, Cabinet Office. 1983 bekam er den Award der Society of Polymer Science, Japan, und 2000 den Award for Distinguished Service in Advancement of Polymer Science der Society of Polymer Science, Japan, den Order of Culture der japanischen Regierung und den Nobel-Preis für Chemie.



Filmbildung bei. Dieser Film besteht aus verfilzten Mikrofasern (sogenannten Fibrillen), wie elektronenmikroskopisch festgestellt werden konnte – sowohl mit Transmissionstechnik bei einem äußerst dünnen Film als auch durch Abtasten der Oberfläche bei einem dickeren Film (Abbildung 1). Die Fibrillen haben abhängig von den Polymerisationsbedingungen einen Durchmesser von 20 bis 100 nm. Diese dem Polyacetylen inhärenten Eigenschaften sind unabdingbar für die Filmbildung auch bei höherer Katalysatorkonzentration. Ein weiterer wichtiger Faktor ist der seinerzeit verwendete Katalysator selbst: $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4/\text{(C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ besticht durch seine gute Löslichkeit in organischen Solventien wie Hexan und Toluol, die die Bildung homogener Lösungen erleichtert, und durch seine hohe Aktivität, die fast ausschließlich Polymere mit hoher relativer Molekulmasse und guter Kristallinität hervorbringt. Im Gegensatz dazu fallen die meisten Ziegler-Natta-Katalysatoren aus, sobald die Titanverbindung mit der

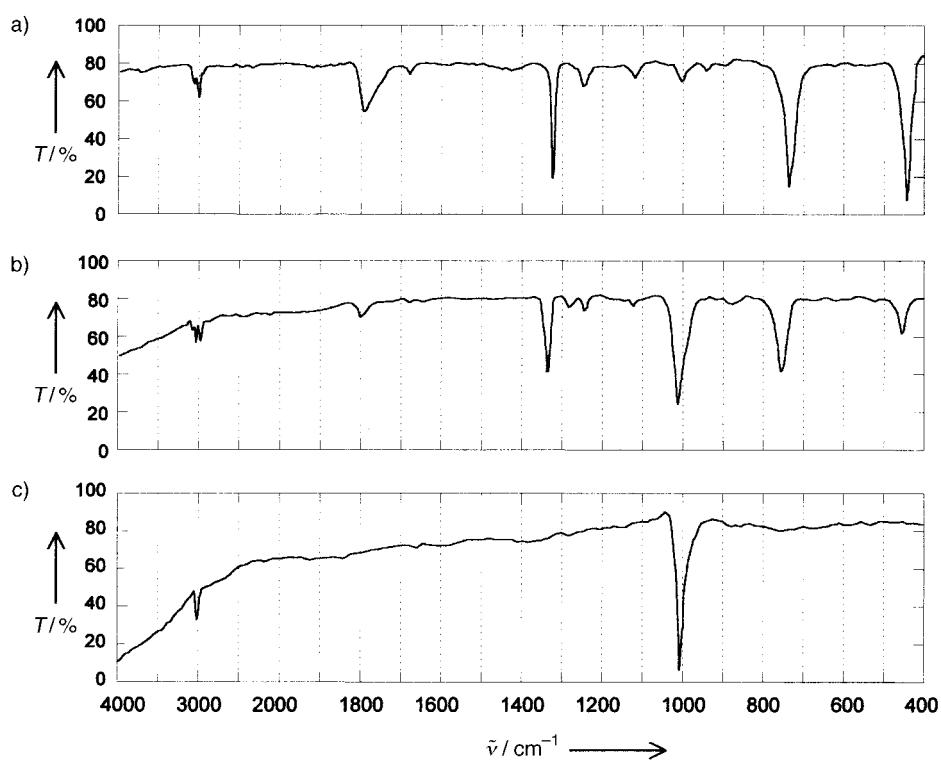


Abbildung 2. IR-Spektren von Polyacetylen, das bei a) -78 , b) 20 und c) 150°C hergestellt worden war.

Alkylaluminiumverbindung vermischt wird, und führen so zu einem inhomogenen Ansatz.

Von den Polyacetylenfilmen konnten wir saubere IR-Spektren aufnehmen, wie sie in Abbildung 2 zu sehen sind^[24] und deren Auswertung auf eine starke Abhängigkeit der Doppelbindungskonfiguration von der Polymerisationstemperatur hindeutete. Beim Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren nahm der *trans*-Doppelbindungsanteil im Produkt mit fallender Reaktionstemperatur ab (Tabelle 1). Thermische

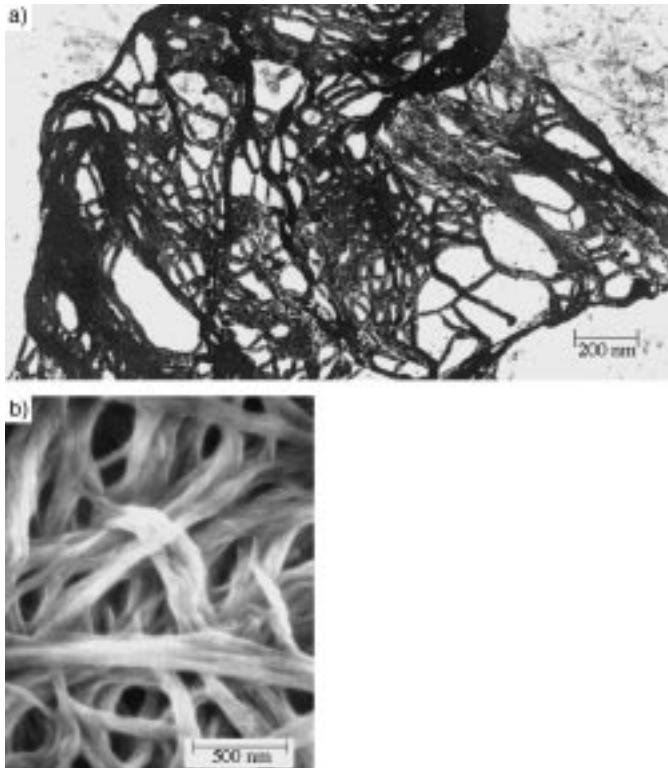


Abbildung 1. a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines sehr dünnen Polyacetylenfilms. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines dicken Polyacetylenfilms.

Tabelle 1. *trans*-Doppelbindungsanteil in bei verschiedenen Temperaturen T hergestellten Polyacetylenchargen.^[a]

T [°C]	<i>trans</i> -Anteil [%]	T [°C]	<i>trans</i> -Anteil [%]
150	100.0	0	21.4
100	92.5	-18	4.6
50	67.6	-78	1.9
18	40.7		

[a] Katalysator: $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4/\text{(C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $\text{Ti}/\text{Al} = 4$, $[\text{Ti}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Analysen^[25] ließen eine irreversible Isomerisierung der *cis*-Form zur *trans*-Form oberhalb 145°C erkennen. Damit ist die *cis*-Form thermodynamisch weniger stabil als die *trans*-Form. Dass bei niedrigen Temperaturen Polyacetylen mit einem hohen Anteil an *cis*-Doppelbindungen entstand, legt – in Einklang mit dem von Ikeda vorgeschlagenen *cis*-Öffnungsmechanismus^[22] – eine *cis*-Öffnung der Acetylen-Dreibindung nahe. Wenn die Polymerisation bei höheren Temperaturen durchgeführt wird, isomerisieren einfach die gebildeten *cis*- zu *trans*-Doppelbindungen. Der *cis*-Öffnungsmechanismus wurde auch durch die Ergebnisse der Nutations-NMR-Studie^[14] und IR-spektroskopischer Untersuchungen

an Copolymeren aus Acetylen und $[D_6]Acetylen^{[24]}$ gestützt. Somit ließ sich die offene Frage, warum man nur *trans*-Polyacetylen gekannt hatte, anhand dieser Filme beantworten.

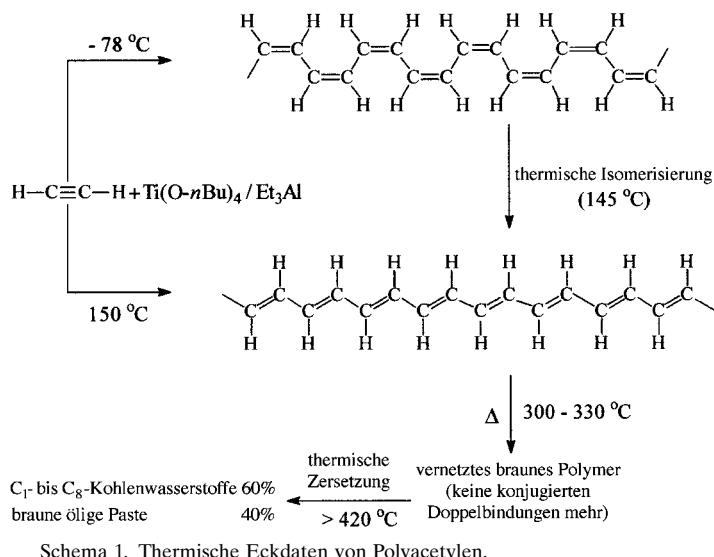
4. Elektrische Eigenschaften unbehandelter Polyacetylenfilme

Der spezifische Widerstand unbehandelter Polyacetylenfilme mit unterschiedlichen *cis/trans*-Anteilen wurde nach der konventionellen Zwei-Proben-Methode unter Vakuum in einem Temperaturintervall von -120 bis 20°C ermittelt.^[26] Für überwiegend *trans*-konfiguriertes Polyacetylen ergab sich ein Wert von $1.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$; der Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband wurde zu 0.56 eV berechnet. Bei einem zu 80% *cis*-konfigurierten Material erhielt man $2.4 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ und einen Wert von 0.93 eV für die Bandlücke. Die von Hatano et al.^[17] genannten Werte zwischen 1.4×10^4 und $4.2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ bzw. 0.46 eV für komprimiertes pulvelförmiges Polyacetylen stimmen mit den Daten des hauptsächlich *trans*-konfigurierten Polyacetylenfilms gut überein. Der Wechsel vom Pulver zum Film ging also mit keiner wesentlichen Änderung der elektrischen Eigenschaften einher.

5. Halogenierung von Polyacetylenfilmen

Da sich Polyacetylen im Filmzustand nicht als besserer elektrischer Leiter entpuppte, wollten wir es wegen seines Kohlenstoffgehalts von 92.3% als Quelle für Graphitfilme nutzen. Differentialthermogramme des überwiegend *cis*-konfigurierten Polymers enthalten zwei exotherme Signale bei 145 und 325°C und ein endothermes bei 420°C , die der Reihe nach einer *cis/trans*-Isomerisierung, einer Wasserstoffwanderung in Verbindung mit einer Vernetzung und schließlich der thermischen Zersetzung zugeordnet werden können (Schema 1).^[25] Laut Thermogravimetrie betrug der Gewichtsverlust bei 420°C 63% , weshalb die Pyrolyse von unbehandelten Polyacetylenfilmen kein geeignetes Mittel zur Gewinnung von Graphitfilmen ist.

Die elektrophile Addition von Halogenen wie Chlor und Brom an C-C-Doppelbindungen ist eine wohlbekannte Reaktion und läuft in guten Ausbeuten mit wenig Nebenreaktionen ab. Umgekehrt ist die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus benachbarten Kohlenstoffatomen eine altvertraute Me-

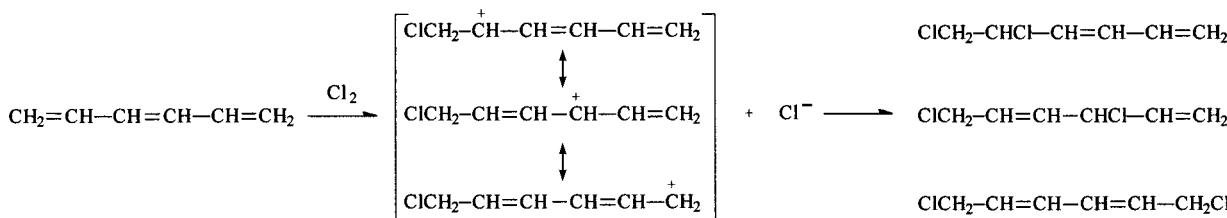


Schema 1. Thermische Eckdaten von Polyacetylen.

thode zur Erzeugung von C-C-Mehrfachbindungen. Da Polyacetylen schon unter milden Bedingungen mit Chlor und Brom reagiert, dachten wir, seine Überführung in Kohlenstoff sei durch Kombination von Halogenaddition und Halogenwasserstoffabspaltung möglich. Wir setzten deshalb einen Polyacetylenfilm bei Raumtemperatur mit Chlor um und ließen das Produkt anschließend mit einer Base reagieren, um Chlorwasserstoff abzuspalten. Dabei entstand ein Kohlenstoff-Film in zufriedenstellender Ausbeute. Doch selbst mehrstündigiges Erhitzen auf 2000°C ergab kaum eine Umwandlung in Graphit.

Vollständig chloriertes Polyacetylen hat die Formel $-(\text{CHCl}-\text{CHCl})_n-$ und entspricht damit einem Polymer von 1,2-Dichlorethylen, das wie 1,2-disubstituierte Ethylene generell kaum zur Polymerisation neigt. Daher ist die Chlorierung von Polyacetylen der einzige gangbare Weg, um besagtes Polymer zu erhalten. Zur Untersuchung des Chlorierungsvorgangs wurden In-situ-Messanordnungen entworfen, um während der Reaktion zwischen Chlor und dem Polyacetylenfilm IR-Spektren aufzunehmen.

Dass die Chlorierung des einfachsten konjugierten Polyens 1,3-Butadien zwei isomere Produkte liefert, ist sattsam bekannt: das 1,2-Additionsprodukt 3,4-Dichlor-1-butene und das 1,4-Additionsprodukt 1,4-Dichlor-2-butene. Analog ergibt 1,3,5-Hexatrien drei Isomere als Resultat einer 1,2-, 1,4- und 1,6-Addition, was mit der Existenz mehrerer mesomerer Grenzstrukturen der Zwischenstufe erklärt wird (Schema 2).



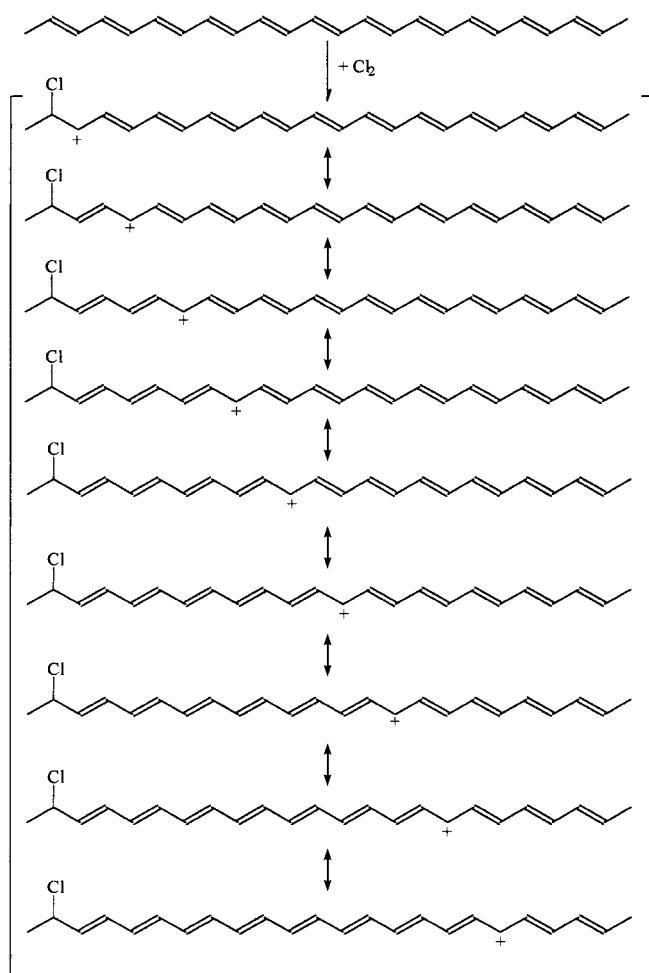
Schema 2. Dichlorierung von 1,3,5-Hexatrien: mesomere Grenzstrukturen des intermediären Carbokations und die drei damit möglichen Chlorierungsprodukte.

Dabei ist die Grenzstruktur mit dem „inneren konjugierten Dien“ thermodynamisch am stabilsten und liefert daher den größten Beitrag zur Mesomeriestabilisierung. Wir wollten nun eine Bestätigung dafür erhalten, dass auch die Chlorierung von Polyacetylen durch $1,2n$ -Additionen von Chlor eröffnet wird (Schema 3). Je länger die „innere Polyenkette“, desto höher der Beitrag der Grenzstruktur zur Mesomeriestabilisierung – daher sollten $1,2n$ -Additionsprodukte mit größerem n gegenüber einem $1,2$ -Additionsprodukt beim einleitenden Reaktionsschritt und damit auch im teilweise chlorierten Polyacetylen deutlich überwiegen. Gelänge es, solch eine Verbindung IR-spektroskopisch nachzuweisen, könnte man von einer Wanderung der positiven Ladung im intermediären Carbokation längs der konjugierten Polyenkette bis weit weg vom ursprünglichen Reaktionszentrum ausgehen.

Im Gegensatz zu dieser Erwartung zeichnete das IR-Spektrometer jedoch kein Spektrum auf, sondern sofort nach der Zugabe einer Spur Chlor eine 100%-Absorptionslinie im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Der Polyacetylenfilm hatte sich aufgrund irgendwelcher besonders starker Absorptionen in ein opakes Material verwandelt. Erst nach der Reaktion mit weiterem Chlor wurde das Spektrum klarer, bis schließlich dasjenige eines chlorierten Polyacetylyens vorlag.

6. Epilog

Inzwischen wissen wir, dass es sich bei den sehr starken Absorptionen um eine durch Dotierung induzierte IR-Bande handelt, die sich aus drei Banden bei 1397 , 1288 und 888 cm^{-1} zusammensetzt,^[27–29] die im Vergleich zu denen des unbehandelten Polymers extrem hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen. Die Isotopenverschiebungen in den Spektren von Poly($^{[13}\text{C}_2$)acetylen) und Poly($[\text{D}_2]$ acetylen) demonstrierten, dass diese Banden auf Schwingungen der Polyenkette in der Nachbarschaft des positiv geladenen Kohlenstoffatoms zurückgehen.^[27] Heutigenfalls wird das in langkettigen konjugierten Polyenen gebildete Carbokation als ein positiv geladenes Soliton^[30] angesehen, das als Ladungstransportmittel für die elektrische Leitung fungiert. Zu meinem Bedauern erkannte ich damals nicht, dass dieses Carbokation ein Ladungstransportmittel und daher Polyacetylen das erste elektrisch leitfähige Polymer sein könnte. Das Tor zum Zeitalter der leitfähigen Polymere stießen wir erst später auf – man schrieb Dienstag, den 23. November 1976 –, als wir an der University of Pennsylvania nunmehr planmäßig das Dotierungsexperiment (diesmal mit Brom) durchführten; später setzten wir auch noch Iod ein.^[31, 32]



Schema 3. Dichlorierung von Polyacetylen: mesomere Grenzstrukturen des intermediären Carbokations und die damit möglichen Chlorierungsprodukte.

Am Schluss soll mein herzlichster Dank an alle die stehen, die für meine Forschung wesentlich waren: der inzwischen verstorbene Professor Sakuji Ikeda, der es mir ermöglichte, über die Acetylenpolymerisation zu arbeiten, Professor Masa-hiro Hatano, der Vieles zum Forschungsgebiet der halbleitenden Polymere beigesteuert und mich zu meiner Tätigkeit ermutigt hat, der inzwischen verstorbene Professor Shu Kambara, der unsere Polymerforschungsgruppe organisatorisch betreut und uns auch noch nach seiner Emeritierung zur Seite gestanden hat, und Dr. Hyung Chick Pyun, dem gemeinsam mit mir die Zufallsentdeckung des Polyacetylenfilms vergönnt war. Dr. Takeo Ito war mein erster Doktorand und hat in der Anfangsphase bedeutende Beiträge geleistet. Ein besonderer Dank gilt auch den Professoren Shiro Maeda, Takehiko Shimanouchi und Mitsuo Tasumi für wertvolle Gespräche über die schwingungsspektroskopischen Analysen sowie Shigeru Ando für die Messungen von Festkörpereigenschaften und Professor Yoshio Sakai für die Bestimmung elektrischer Leitfähigkeiten. Während dieser ganzen Zeit war unsere Forschung teilweise durch das japanische Ministerium für Bildung, Kultur und Wissenschaft unterstützt worden.

Eingegangen am 22. Januar 2001 [A 445]
Übersetzt von Dr. Ralf Andreas Jakobi, Pirmasens

- [1] J. A. Pople, S. H. Walmsley, *Mol. Phys.* **1962**, 5, 15.
- [2] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1958**, 25, 3.
- [3] R. Kuhn, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 703.
- [4] J. H. C. Nayler, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3037.
- [5] F. Bohlmann, H. Manhardt, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1307.

- [6] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1675.
- [7] Y. Takeuchi, A. Yasuhara, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2822.
- [8] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7989.
- [9] N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 287; N. S. Bayliss, *Qu. Rev.* **1952**, 6, 319.
- [10] H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1948**, 31, 1441.
- [11] Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, 12, 1238; Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, 12, 1246.
- [12] H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. R. Soc. A* **1959**, 172.
- [13] M. Tsuji, S. Fuzinaga, T. Hashino, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 425.
- [14] C. S. Yannoni, T. C. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 1191.
- [15] L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1591.
- [16] W. E. Daniels, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2936.
- [17] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.* **1961**, 51, 26.
- [18] W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, Jr., L. G. Lands, *J. Polym. Sci.* **1961**, 55, 137.
- [19] D. J. Berets, D. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, 823.
- [20] S. Ikeda, A. Tamaki, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1966**, 4, 605.
- [21] K. Fukui, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 96, 4445.
- [22] S. Ikeda, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1967**, 70, 1880.
- [23] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.
- [24] H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* **1971**, 2, 231.
- [25] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13, 1943.
- [26] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1565.
- [27] I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4746.
- [28] J. F. Rabolt, T. C. Clarke, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4614.
- [29] C. R. Fincher, Jr., M. Ozaki, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 4140.
- [30] W. P. Su, J. R. Sebrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1698.
- [31] H. Shirakawa, F. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [32] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, B. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.