

УДК 541.64:547.314.2

ПОЛИАЦЕТИЛЕН

Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалеевский О. И.,
Хидекель М. Л.

Обзор

Рассмотрены методы синтеза полиацетилена в присутствии различных катализитических систем. Обсуждаются структура полиацетилена, его химические и физические свойства. Особое внимание уделено электрическим и магнитным свойствам. Подробно рассматриваются процессы легирования и получения образцов с металлической проводимостью на основе полиацетилена. Критически анализируются предложенные механизмы проводимости легированного полиацетилена. Обсуждаются возможные перспективы практического использования материалов на основе полиацетилена.

ВВЕДЕНИЕ

Первые упоминания о полимеризации ацетилена появились в литературе около ста лет назад, однако подлинное рождение этого направления следует отнести к 70-м гг. нашего столетия, когда были разработаны методы получения удобных для исследования полиацетиленовых пленок. В 1977 г. Шираакава, Чианг и др. [1, 2] обнаружили, что электропроводность полиацетилена после легирования возрастает на 11–12 порядков и приближается к уровню электропроводности металлов. Это вызвало буквально лавину публикаций в данной области.

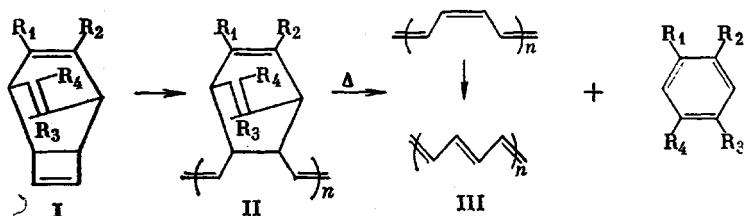
Имеется ряд обзорных работ, посвященных синтезу, структуре и электрофизическими свойствам полиацетилена [3–14]. Однако в них рассматриваются лишь отдельные аспекты проблемы. В последнее время появились новые принципиально важные результаты в этой области, что побудило нас комплексно, с единых позиций рассмотреть имеющиеся в литературе данные по синтезу и свойствам полиацетилена.

СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

На ранних стадиях развития химии полисопряженных систем более перспективным казалось получение полиацетилена путем полимераналогичных превращений некоторых типов высокомолекулярных соединений [15]. Но после успешных работ Натта [16], а затем Шираакавы с сотр., получивших пленки $(\text{CH})_n$ полимеризацией ацетилена на катализаторах Циглера – Натта [17–19], интерес к полимераналогичным превращениям несколько снизился. Однако в последние годы снова стали появляться публикации о синтезе полимеров с высокой электропроводностью, полученных методом полимераналогичного превращения [20, 21], и даже сообщалось о характеристиках аккумуляторной батареи с анодом из дегидрохлорированного ПВХ [20].

Особого внимания заслуживает двустадийный синтез полиацетилена на основе обратимой реакции Дильса – Альдера, разработанный в Дурхэмском университете [21, 22]. Позже авторы работ [23–29] более под-

робно изучили отдельные стадии этого процесса



где $R=H, CF_3, COOCH_3, \text{--CH}_2-$.

Полимер II растворим в органических растворителях, достаточно стабилен и может быть очищен обычными методами, а затем в результате термического элиминирования получается полиацетилен, свободный от остатков катализатора и других примесей, что делает этот путь достаточно перспективным.

Наиболее распространенным в настоящее время методом синтеза $(CH)_x$ служит реакция полимеризации ацетилена на различных катализаторах. Были попытки полимеризовать ацетилен на металлокомплексных катализаторах [16, 30–34]. Однако поворотным пунктом в химии полиацетиленов следует считать публикации Шираакавы с сотр., которые показали принципиальную возможность получения пленок $(CH)_x$ непосредственно при полимеризации на катализаторах Циглера – Натта [17–19, 35]. Этот способ получения высокомолекулярного полиацетиленов остается наиболее распространенным до настоящего времени [36–55].

Для получения ориентированного $(CH)_x$ Мейер [37, 38] проводил полимеризацию ацетилена на катализаторах Циглера – Натта в цилиндрическом аппарате с вращающимся ротором. Другой пример получения ориентированных пленок $(CH)_x$ состоит в нанесении катализаторов Шираакавы на поверхность кристаллов бензола или *n*-ксиола [48, 49, 56] или специально обработанную подложку из оксида кремния [47]. Кроме того, высокоориентированные образцы $(CH)_x$ получают при полимеризации ацетилена с использованием в качестве растворителя различных жидких кристаллов [53, 54].

В начале 80-х гг. было показано, что замена алcoxидов титана на соединения редкоземельных элементов позволяет получить полиацетилен с более высокой стабильностью, чем с использованием обычных катализаторов Шираакавы [45, 57–61].

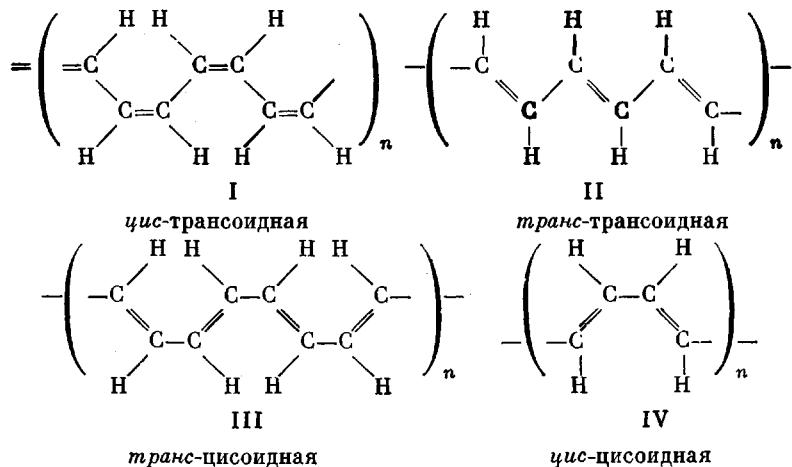
Другая, также достаточно широко используемая катализическая система для полимеризации ацетилена состоит из восстановителей гидридного типа или комплексов металлов группы VIII [62–68]. Воронков с сотр. [69] сообщили о полимеризации ацетилена в присутствии галогенидов и оксигалогенидов молибдена и вольфрама. Позже эти работы были развиты другими исследователями [70–72]. Продолжаются поиски и других катализических систем полимеризации ацетилена [73–80].

Кинетика и механизм полимеризации ацетилена и его производных рассмотрены в обзорах [8, 81] и ряде оригинальных работ [39, 50, 81–83]. Известно, что при использовании катализатора Шираакавы выход продукта сильно зависит от температуры полимеризации [83], причем скорость реакции возрастает на ~1 порядок в присутствии непредельного полиолефина, например полибутиадиена [50]. Показано, что скорость поглощения C_2H_2 или C_2D_2 катализитическим раствором в процессе полимеризации замедляется вследствие образования пленки $(CH)_x$ [39]. Наиболее вероятными активными центрами для катализаторов типа $Ti(OR)_4 : AlEt_3$ могут быть промежуточные соединения $Ti(3+)$ или их комплексы с ацетиленом [81]. Кинетику и механизм полимеризации ацетилена на катализаторах Циглера – Натта изучали радиоизотопными методами [46] и с помощью нутационной ЯМР-спектроскопии [82]. Результаты свидетельствуют в пользу механизма, предполагающего координацию ацетилена на переходном металле и вхождение в цепь по связи углерод – металл [82]. Механизм полимеризации на катализаторах Циглера – Натта с использованием редкоземельных элементов предложен в работе [61].

Отсутствие подходящих растворителей для полимера $(\text{CH})_x$ создает существенные трудности для определения ММ и других характеристик образцов. Для определения ММ полиацетилен гидрировали и определяли ММ полученного ПЭ ($M=6000-7000$ [84], 5700–7900 и 27 000–35 000 [85]). Недостатком этого способа определения является ничем не доказанное допущение, что в процессе гидрирования не происходит никаких побочных реакций, изменяющих длину полимерных цепей. Поэтому, на наш взгляд, более надежным методом служит определение ММ полиацетиlena с помощью меченых концевых групп [46, 86–90]. Авторами работы [89] показано, что при увеличении температуры полимеризации от -18 до -10° ММ увеличивается вследствие нестабильности катализатора.

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Теоретически для поливиниденовой цепочки можно представить четыре возможные конфигурации



В структурах I – III мономерные звенья могут находиться в одной плоскости или под некоторым углом относительно друг друга. При цис-цисоидной конфигурации полимера IV в одной плоскости могут быть размещены лишь два мономерных звена, следовательно, при ее реализации макромолекула $(\text{CH})_x$ должна быть свернута в спираль с некоторым нарушением копланарности.

Многочисленными экспериментами [18, 19, 91–96] и теоретическими расчетами [97] показано, что транс-изомер II термодинамически более стабилен, и мономерные звенья находятся в одной плоскости. Однако результаты работы [98] свидетельствуют о заметных отклонениях цепи реального транс-полиацетилена $(\text{CH})_x$ от плоской конфигурации. Долгие годы считалось, что цис-полиацетилен существует только в виде цис-трансойдных цепей I, это подтверждали и квантово-химические расчеты [99]. Однако в 1983 г. появилось сообщение о синтезе дилоксополимеров атактического ПС и полиацетилен, который состоит из матрицы ПС и отдельных монокристаллов полиацетилена [100]. По мнению авторов, эти монокристаллы состоят из спиральных цепей искаженной цис-цисоидной конфигурации IV. Результаты полуэмпирических расчетов позволяют сделать вывод о том, что в зависимости от условий кристаллизации в кристалле цис- $(\text{CH})_x$ может реализовываться как спиральная, так и планарная конформации цепей [101]. Более полные ab initio SCFMO расчеты свидетельствуют о преимущественно спиральной форме цис-трансойдной структуры $(\text{CH})_x$ [102]. Таким образом, реальное существование спиральных форм цис- $(\text{CH})_x$ можно считать доказанным, однако, являются ли они цис-цисоидными IV или искаженными транс-цисоидными III формами, пока не установлено. Транс-цисоидная форма III до настоящего времени

не обнаружена, однако ее образование предполагается в процессе *цис*-*транс*-изомеризации [102].

В действительности полиацетилен не образует «чистых» конфигурационных структур, а в зависимости от условий синтеза и приготовления образцов наблюдаются преимущественно *цис*- или *транс*-структуры. Полимеризация ацетилена при низких температурах приводит к образованию *цис*-изомера [19], в котором со временем происходит накопление *транс*-звеньев. Хотя образование *транс*-изомера и наблюдалось непосредственно при полимеризации ацетилена, нельзя с уверенностью утверждать, что ему не предшествовала *цис*-форма [17, 91].

В зависимости от условий синтеза образцы полиацетиlena могут быть получены в виде порошков [30–34, 62–64, 69–71, 80, 103], пленок различной толщины и размеров [17–19, 39, 43, 49, 50, 52, 55, 66, 67, 82, 103, 104], ориентированных пленок [28, 35, 37, 38, 48, 49, 53, 54], монокристаллов [105] и всцененных образцов с различной плотностью [106].

Особенности кристаллической структуры и морфологии $(\text{CH})_x$, синтезированного по методу Шираакавы, обобщены в работе [107], авторы которой впервые установили фибрillярную структуру полиацетиlena [19]. Средние размеры фибрill для *цис*- $(\text{CH})_x$ составляют 200 Å [19, 35, 108, 109]. При увеличении температуры полимеризации от –78 до 100° возрастает доля *транс*-изомера, и размеры фибрill увеличиваются до 300–500 Å. Надмолекулярную структуру и морфологию полиацетиlena изучали методами электронной микроскопии [60, 103, 104, 110–116] и дифракции рентгеновских лучей [54, 115–118]. Можно считать достоверно установленным, что пленки и *цис*--, и *транс*-полиацетиlena состоят из переплетенных между собой закрученных фибрill. Однако относительно строения этих фибрill имеются разные точки зрения. Согласно одной из них, наблюдаемые фибрillы являются агломератами ламелей, причем оси макромолекул перпендикулярны поверхности ламели [64, 104, 110, 111]. В других работах [115–117] утверждается, что как для *цис*-, так и для *транс*-форм оси фибрill параллельны осям макромолекул. Аргументы этой группы исследователей нам кажутся предпочтительней. Действительно, в работе [116] показано, что оси макромолекул направлены параллельно осям фибрill. В этой работе приводится на наш взгляд достаточно убедительное объяснение ошибочных выводов, сделанных сторонниками ламелярного строения пленок полиацетиlena.

Механические свойства пленок полиацетиlena рассматривали в работах [43, 119]. Отмечается уменьшение прочности и относительного удлинения пленок $(\text{CH})_x$ при снижении содержания *цис*-формы, хрупкость при этом возрастает [119]. Объемная плотность пленок полиацетиlena в среднем равна 0,4 г/см³, в то же время флотационная плотность образцов 1,16–1,18 г/см³ [35, 110, 112], что свидетельствует о значительной пористости, составляющей в среднем 2/3 от общего объема. Более легкие «вспененные» образцы с плотностью 0,02–0,04 г/см³ получены в работе [106], причем морфология фибрill сохранилась, но характеристический диаметр фибрill в таких материалах значительно больше (600–1000 Å). В настоящее время синтезированы пленки полиацетиlena с высокой степенью кристалличности и высокой плотностью (0,7–1,11 г/см³) [49, 60].

Изучена температурная зависимость удельной теплоемкости обоих структурных модификаций полиацетиlena [120]. Как у большинства полимеров с высокой кристалличностью, теплоемкость изменяется пропорционально T^3 . Теплопроводность полиацетиlena в интервале температур 0,8–300 К исследована в работах [121–123]. Коэффициент теплопроводности при комнатной температуре составляет $73,1 \pm 0,7$ мВт/см·град и монотонно уменьшается до $1,55 \pm 0,1$ мВт/см·град при 25 К [121]. При изучении термического расширения *транс*-полиацетиlena методом емкостной дилатометрии высказано предположение о возможном процессе стеклования, происходящем в аморфной фазе *транс*- $(\text{CH})_x$ [124].

Электронные спектры полиацетиlena имеют вид, характерный для полисопряженных систем. В ранней работе Шираакавы с сотр. [19] указывалось, что максимум поглощения, обусловленный переходом, для

цис-(CH)_z лежит в области 594 нм и для *транс*-(CH)_z – области 700 нм. Это согласуется с более поздними измерениями (2,2 [125] и 1,9 эВ [125, 126] для *цис*- и *транс*-изомеров соответственно). Отмечалась анизотропия оптических свойств полиацетилена и внутрицепных взаимодействий электронов [125, 126]. Об этом свидетельствует зависимость электронных спектров поглощения от давления [127]. При возрастании давления коэффициент оптического поглощения уменьшается, причем это уменьшение для *цис*-изомера более существенно.

Электронные спектры отражения *цис*- и *транс*-полиацетилена изучены в работах [128–132], которые показали, что при тщательно проведенной изомеризации (170°, 30 мин) спектры отражения *транс*-(CH)_z имеют такую же колебательную структуру, как и спектры *цис*-(CH)_z, только смешены в область низких энергий [129]. При несоблюдении этих условий четко выраженные колебательные максимумы в *транс*-(CH)_z отсутствуют, что, по мнению авторов, свидетельствует о значительной дефектности образца, обусловленной спшиванием при изомеризации или влиянием относительно мало упорядоченных областей на поверхности фибрилл. У образцов (CH)_z с тонкими фибриллами (10 нм) таких «дефектов» естественно больше, чем в толстых пленках полиацетилена с диаметром фибрилл 80 нм [129].

Первые подробные исследования ИК-спектров полиацетилена опубликованы в работах Хатано [133] и Ширакавы [17, 91]. Авторы указали на существенные различия в ИК-спектрах *цис*- и *транс*-изомеров. В частности, внеплоскостные деформационные колебания СН-групп в сопряженных группировках *транс*-изомера находятся в области 1010 [133] и 1015 см⁻¹ [17, 91], эти же колебания для *цис*-изомера лежат в области 740 см⁻¹ [17, 91, 133]. Комбинацией методов ИК- и ЯМР-спектроскопии в работе [134] исследованы образцы полимеров, полученных на различных катализитических системах. Авторами проведено полное отнесение полос в ИК-спектрах и показано, что в образцах, синтезированных по методу Ширакавы, содержится наименьшее количество *sp*³-гибридизованных атомов углерода, прерывающих цепь сопряжения. Методом фурье-ИК-спектроскопии получены спектры *цис*- и *транс*-(CH)_z в далекой ИК-области (30–450 см⁻¹) [135]. Обнаружено существование фотолюминесценции при 1,95 и 1,5 эВ для *цис*-(CH)_z и при 1,2 эВ для *транс*-(CH)_z, что, по-видимому, связано с существованием возбужденного состояния 2¹A_g [136].

Данные изучения ИК-спектров в поляризованном свете ориентированных пленок полиацетилена систематизированы с указанием частот и интенсивности их полос, характера и отнесения к *цис*- или *транс*-изомерам [137]; исследуя высокоориентированные пленки (степень ориентации >7), Пьяджио с сотр. [138] несколько уточнили отнесение полос в области валентных колебаний СН, предложенное Ширакавой [17]. В рамках общего валентного гармонического силового поля проведен расчет частот и форм нормальных колебаний цепи *транс*-полиацетилена [139]. Показано, что расчет приводит к согласию не только с экспериментальными частотами (CH)_z, но и к практически полному воспроизведению хода дисперсионной кривой для валентного колебания C=C. Методом теории групп рассчитаны ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния (КР) *цис*-полиацетилена и обнаружено хорошее соответствие с экспериментальными значениями [140].

Существенные различия между *цис*- и *транс*-полиацетиленом наблюдаются и в КР-спектрах [19, 141–143]. Ширакава с сотр. показали, что полосы при 1552, 1262 и 920 см⁻¹ в КР-спектрах относятся к *цис*-(CH)_z, а полосы при 1500, 1100 и 1016 см⁻¹ – к *транс*-(CH)_z [19]. При этом они обратили внимание на то, что в процессе съемки возможна *цис*- и *транс*-изомеризация, вызываемая тепловым излучением лазера. Позже было обнаружено, что форма и положение полос в КР-спектрах при 906, 1247 и 1541 см⁻¹, характеризующие *цис*-структуру полимера, не изменяются с длиной волны источника, в то время как полосы 1450–1550 и 1050–1150 см⁻¹, относящиеся к *транс*-изомеру, изменяют форму и частоту [144]. Для объяснения этого эффекта Кузмани предположил существование зависимости между значением частоты колебаний и эффективной длиной

сопряжения [145, 146]. Исходя из этого предпринимали попытки оценить эффективную длину непрерывного сопряжения в *транс*-(CH)_z [145, 147, 148]. По данным Кузмани, она составляет 60 углеродных атомов [145], в то время как другие авторы длину сегмента оценивают от 8 до 200 атомов углерода и даже более [147]. Отмечается хорошее согласие экспериментальных КР-спектров с расчетными [146, 149, 150].

Иная точка зрения на процессы, протекающие при КР света *транс*-полиацетиленом, высказана Вардени [151]. При исследовании КР-спектров *транс*-(CH)_z и его дейтерированного аналога было показано, что при увеличении энергии возбуждения ($2 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 3 \text{ эВ}$) кроме трех главных линий наблюдается появление трех сателлитных линий с более высокими частотами. С ростом энергии возбуждения сателлитные линии сдвигаются в область более высоких частот, а частоты главных линий зависят от качества образца. Это, по мнению авторов, свидетельствует о неоднородности образца [151]. Представлено объяснение изотопного эффекта в спектрах резонансного КР в *транс*-(CH)_z, ¹³C-(CH)_z и (CD)_z [152].

Различия в ЯМР-спектрах *цис*- и *транс*-полиацетилена отмечали в работах [151, 153], что позволило использовать их для оценки соотношения структурных звеньев в полиацетилене [154]. Позже методом ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердом теле с использованием мощной протонной связывки кроссполяризации и вращения образца под магическим углом в полиацетилене, обогащенном на 30% изотопом ¹³C, обнаружили слабый сигнал при 47 м. д., относящийся к атомам углерода метиленовых групп [96]. Предполагается, что дефекты в цепи (CH)_z (их содержание 3,4 мол. %) могут приводить к разрыву системы сопряжения. Исследование молекулярной геометрии *цис*- и *транс*-полиацетилена методом нутационной ЯМР-спектроскопии показало, что длина двойной связи в *цис*-(CH)_z равна 1,37 Å, а в *транс*-(CH)_z наблюдается чередование двойных и одинарных связей, длина которых соответственно 1,36 и 1,44 Å [155]. Расширенный метод молекулярных орбиталей Хюкеля был использован для расчета величины хим. сдвигов ¹³C в *цис*- и *транс*-полиацетилене, полученные результаты находились в соответствии с экспериментом [156]. С целью оценки локальной электронной анизотропии полиацетилена определены главные значения тензора хим. сдвига ¹³C [157] и определена его ориентация относительно цепи макромолекул [158].

Шираока с сотр. отметили, что интенсивность сигнала в ЭПР-спектрах зависит от содержания *транс*-звеньев в образце [159]. С целью изучения природы парамагнитных центров в работе [160] изучали полимеризацию ацетилена при -78° непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. В настоящее время можно считать твердо установленным, что парамагнетизм в полиацетилене возникает в ходе *цис*-*транс*-изомеризации [92, 93, 159–165]. Неспаренные электроны, вызывающие появление ЭПР-сигнала, существуют только в *транс*-последовательностях двойных связей длиной > 20 углеродных атомов [92], и концентрация парамагнитных центров соответствует одному неспаренному электрону на 3000–4000 атомов углерода [159, 161, 164]. Существование этих неспаренных спинов связывают с образованием дефектов в цепи сопряжения полиацетилен. Природа парамагнитных центров в полиацетилене и их роль в переносе зарядов широко обсуждалась в литературе [166, 167].

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цис-транс-изомеризация. Наиболее распространенный способ получения *транс*-полиацетилен — термическая изомеризация *цис*-полиацетилена. В работах [92, 93, 154, 168, 169] изучали влияние температуры и длительности процесса на степень изомеризации. Методом ЭПР было показано, что при температурах менее 140° изомеризация не может быть полностью завершена, а при температурах более 200° преобладает процесс термодеструкции. Систематические исследования [92] позволили выбрать стандартные условия получения *транс*-(CH)_z — нагревание в течение 5 мин при 180° . При увеличении температуры и времени изомери-

зации значительную роль начинают играть процессы спивания и деструкции полимера [92, 168].

Механизм *цис-транс*-изомеризации изучали методами ДТА, ДСК, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии [91, 92, 96, 170, 171], дифракции электронов [172] и квантовой химии [173, 174]. Было показано, что кинетика процесса не описывается простыми уравнениями первого или второго порядка, и энергия активации возрастает по мере накопления *транс*-звеньев в образце (17 ккал/моль для $(\text{CH})_x$, содержащего 12% *транс*-звеньев, и 38,8 ккал/моль для $(\text{CH})_x$, содержащего 80% *транс*-звеньев) [91]. Авторами работы [175] предложена кинетическая модель изомеризации, при которой перемещение сегментов цепи минимально. Установлено, что изомеризация начинается на поверхности фибрill [96, 176]. Интересно отметить, что по мере увеличения ММ изомеризация затрудняется, и в полиацетилene с $M=870\,000$ даже после 270 мин нагревания при 150° сохраняется значительная доля *цис*-структур [90].

Кроме того, образование *транс*- $(\text{CH})_x$ может инициироваться химическими или электрохимическими процессами [93, 95, 160, 177–179].

О механизме *цис-транс*-изомеризации под действием легирующих добавок высказывали разные суждения. Кузмани [145] предположил, что при легировании *цис*-полиацетилена пентафторидом мышьяка причиной изомеризации является теплота экзотермической реакции внедрения низкомолекулярных молекул. Более убедительной нам кажется другая точка зрения, согласно которой само легирование не вызывает изомеризации, но при этом происходит перенос носителей заряда между участками цепей полиацетилена и легирующей добавки. В дальнейшем *цис*-сегменты между двумя центрами, подвергнутыми воздействию молекул добавки, превращаются в нестабильную *транс*-писоидную форму, которая путем поворота относительно простых связей легко конвертируется в *транс*-транс-идную форму [166].



Квантово-химические расчеты подтверждают этот механизм [174]. При облучении пленок *цис*- $(\text{CH})_x$ монохроматическим светом с $\lambda=696,6$ нм также наблюдается изомеризация [180]. В работе [181] высказано предположение об общности механизма фото- и термоизомеризации.

Реакции присоединения, замещения, окисления и пиролиза. Присоединение водорода к полиацетилену (гидрирование) использовали для определения его ММ [84, 85]. Несмотря на большое число исследований, посвященных полиацетилену, реакции замещения этого полимера изучены недостаточно. Отмечалось, что при легировании полиацетилена бромом могут проходить химические реакции замещения или присоединения [182–186]. Более подробно изучено окисление полиацетилена под действием кислорода [17, 31, 33, 119, 160–162]. Влияние кислорода на проводимость полиацетилена неоднозначно. Кратковременная экспозиция пленок в атмосфере кислорода приводит к увеличению их электрической проводимости за счет легирования [31, 33, 167]. Однако при более длительном воздействии проводимость падает на несколько порядков [187].

Различают две стадии окисления полиацетилена [188, 190]. Обе описываются кинетическими уравнениями первого порядка, но идут с разной скоростью и характеризуют процессы, протекающие на поверхности фибрill и внутри них [188]. Отмечается, что промежуточными продуктами окисления являются углеводородные и оксирадикалы, а также гидроперекиси [189]. Энергия активации в интервале температур 60–70° 9,6 ккал/моль. Ингибиторы радикальных реакций значительно снижают скорость окисления и увеличивают индукционный период [189]. Различие в абсолютной величине энергий активаций, полученных в работах [189, 190], по-видимому, обусловлено температурным интервалом проведения эксперимента, а также различиями в микроструктуре образца, поскольку изве-

стно, что с накоплением транс-формы эффективная энергия активации окисления возрастает [187]. В качестве окислителя может выступать и концентрированная серная кислота [191].

Общая энергия активации термодеструкции полиацетилена при температурах более 200° составляет 30 ккал/моль [92]. Шираакава с сотр., впервые изучившие этот процесс, показали, что основными летучими продуктами являются бензол и другие вещества ароматического характера [91]. Однако при более детальном исследовании Чиен и Фан идентифицировали 24 различных соединения [192, 193].

Легирование полиацетилена приводит к резкому увеличению электропроводности. Это необычное явление вызвало большое число публикаций. Поэтому мы сочли необходимым хотя бы кратко рассмотреть их в отдельном разделе.

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Шираакава с сотр. первые заметили, что пропускание пленок $(\text{CH})_x$ в ИК-области (4000–400 см⁻¹) очень сильно уменьшается даже при кратковременном контакте с галогенами, а электропроводность образцов при этом увеличивается на 10–12 порядков [1]. Оказалось возможным на основе полиацетилена осуществить переход от высокоомного полупроводника к материалам с металлической проводимостью. Позже было показано, что кроме галогенов полиацетилен можно легировать пентафторидом мышьяка и другими соединениями [194].

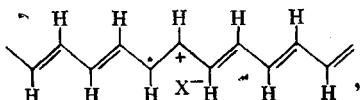
В зависимости от техники проведения эксперимента легирование можно разделить на две большие группы: химическое и электрохимическое. При химическом легировании [4, 94, 194–197] образец полиацетилена выдерживается в парах или в растворе легирующей добавки. Предпринимались попытки совместить полимеризацию ацетилена с легированием, однако существенного увеличения электропроводности при этом не наблюдалось [198]. Недавно был предложен новый способ химического легирования, состоящий в имплантации ионов путем обработки полимера потоком положительно заряженных ионов [199–201]. Легированные таким образом полиацетилены сохраняют высокую электропроводность более года и менее чувствительны к воздействию воздуха, чем при других способах легирования. Кроме того, при таком способе легирования становится в принципе возможным провести имплантацию ионов по какому-либо одному участку полимерного образца, не затрагивая другие области. Этой же цели можно достичь, используя модифицированную методику обычного химического легирования [202]. Авторы обрабатывали полиацетилен раствором гексафторарсената трифенилсульфония или дифенилиодония в дихлорметане. Сами по себе эти реагенты инертны по отношению к полиацетилену и не вызывают изменения проводимости образца. Однако облучение УФ-светом вызывает фотолиз указанных солей с образованием эффективных легирующих агентов. При этом проводимость облученных участков пленки полиацетилена по сравнению с необлученными возрастает на восемь порядков [202].

Техника обычного химического легирования сравнительно проста, поэтому большая часть исследований выполнена для полиацетилена, легированного этим способом. Однако при этом сравнительно трудно добиться микрооднородности образцов и контролируемого уровня легирования.

Значительно более однородные образцы получаются при электрохимическом легировании с использованием полиацетилена в качестве одного из электродов [118, 178, 197, 203–212]; контроль за степенью легирования при этом облегчается. Кроме того, появляется возможность сравнительно легко вывода легирующей добавки из образца, для чего достаточно поменять заряды на электродах. Таким образом, процесс легирование – разлегирование можно проводить много раз. Это нашло практическое применение при создании опытных батарей на основе полиацетилена. В работе [212] исследовали электрохимическое легирование тонких (1 мкм) и толстых (50 мкм) пленок $(\text{CH})_x$. Если для тонких пленок преимущественно происходит просто электрохимическое окисление, то для толстых пленок

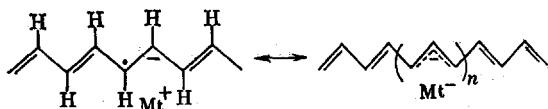
кроме него наблюдается взаимодействие полимера с ионами ClO_4^- . Отмечалось, что электрохимическое легирование *транс*-(CH) _{n перхлоратом тетраэтиламмония идет лишь при облучении [213].}

По механизму действия на полиацетилен все легирующие добавки можно разделить на три группы. К первой группе относятся сильные окислители: галогены, пентафторид сурьмы, соли некоторых переходных металлов и другие окислители (*p*-легирование). Первоначально предполагалось, что образуются комплексы с переносом заряда, однако впоследствии было показано, что под действием *p*-допантов происходит окисление полимерной цепочки с образованием поликатионов [166, 214–216]



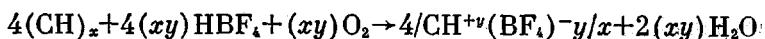
где $X = \text{I}_3^-, \text{I}_5^-, \text{AsF}_6^-$ и т. д. Экспериментально доказано, что иод в легированном полиацетилене присутствует в виде плоских анионов I_3^- и I_5^- , внедренных между слоями полиацетиленена [113, 144, 147, 217–219]. Бром окисляет полиацетилен с образованием аниона Br_3^- [144, 185, 220] или Br_{2n+1}^- [220]. Однако в ряде работ отмечалось, что при повышенных степенях легирования наблюдается ковалентное присоединение брома к полиацетилену [182–186, 220]. Взаимодействие пентафторида мышьяка с полиацетиленом происходит по схеме: $2(\text{CH})_x + 3\text{AsF}_5 \rightarrow 2(\text{CH})_x^+ + 2\text{AsF}_6^- + \text{AsF}_3$. Присутствие AsF_3 и AsF_6^- в полиацетилене также обнаружено экспериментально [215, 221]. Интересно отметить, что пентафторид мышьяка в *транс*-изомере распределяется более равномерно, чем в *цикло*-(CH) _{n [222]. Аналогично протекает процесс с использованием в качестве окислителя хлорного железа [223–225]: $2\text{FeCl}_3 + (\text{CH})_x \rightarrow \text{FeCl}_4^- + \text{FeCl}_2 + (\text{CH})_x^+$. Полиацетилен восстанавливает соли серебра до свободного металла [194].}

Ко второй группе легирующих добавок относятся сильные восстановители или *n*-допанты [93, 94, 109, 226]. Они действуют на полиацетилен с образованием делокализованного полianiона, причем допант всегда находится в полимере в состоянии катиона [226]



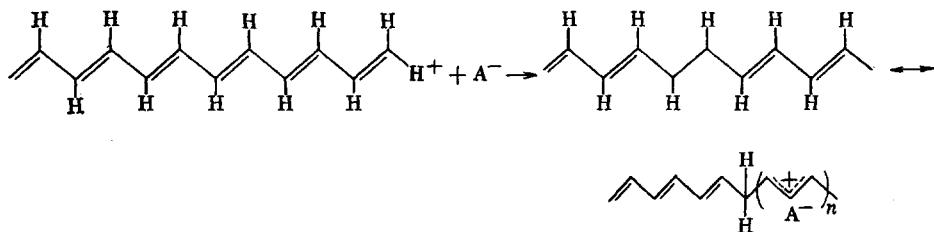
где $\text{Mt}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$.

Третий тип легирующих добавок – сильные протонные кислоты [109, 128, 207, 223, 225, 227]. Вопрос о механизме их действия дискутируется до настоящего времени. Предполагается, что серная и хлорная кислоты, являющиеся окислителями, легируют полиацетилен по механизму *p*-допирования. Показано, что 5,7 м. серная кислота с (CH) _{n} образует продукты $(\text{CH}(\text{OH})_{0,027})_x$ с проводимостью $< 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [227]. Введение незначительных количеств окислителя (KNO_3 , KMO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) приводит к возрастанию проводимости на ~5 порядков. Однако безводный фтористый водород, который окислителем не является, легирует (CH) _{n} до высоких уровней проводимости [222, 228]. Борфтористоводородная кислота, которая также не является окислителем, легирует (CH) _{n} лишь в присутствии O_2 [203, 207, 229]



Предложен механизм легирования полиацетиленена путем присоединения иона водорода к π -связи с образованием *sp*³-гибридизированного атома угле-

рода и находящегося с ним карбкатиона с делокализованным зарядом [222, 228]



где $A = \text{ClO}_4^-$, HSO_4^- и т. д.

Такая точка зрения разделяется и рядом других исследователей [13, 92]. Но при этом остается неясным, как уменьшение эффективной длины сопряжения вследствие образования sp^3 -гибридизированного атома углерода согласуется с резким возрастанием проводимости системы. В качестве альтернативного механизма легирования протонными кислотами предполагалось окисление полиацетилена ионами водорода [206], но никаких экспериментальных данных в пользу такого механизма авторы не приводят. Таким образом, для установления механизма легирования полиацетилена протонными кислотами нужны дополнительные исследования, при этом особое внимание следует уделить защите от атмосферного кислорода при проведении эксперимента.

Дигидрогексахлоридат [205, 206, 230], дигидрогексахлоросмат [230] и платинофторводородная кислота [231] могут легировать полиацетилен как по механизму протонных кислот, так и по механизму *p*-легирования за счет окислительной способности аниона. Специальные исследования по этому поводу не проводили, но точка зрения на легирование $(\text{CH})_n$ по механизму протонных кислот более распространена [206].

С помощью изотопа I^{125} показано, что иод проникает в полиацетилен через межфибриллярное пространство (быстрая стадия), и одновременно с диффузией происходит взаимодействие иода с полимером, описываемое химической реакцией первого порядка (медленная стадия) [232]. На двустадийный процесс взаимодействия иода с полиацетиленом указывается также в работах [95, 187, 188, 233]. Авторы делают вывод о том, что легирование полиацетилена иодом лимитируется не диффузией, а процессами переноса заряда [233]. Исследований по влиянию ММ полиацетилена на способность его к легированию не проводили.

В ранних работах указывалось, что при легировании полиацетилена иодом происходит изменение морфологии [234]. Однако более детальное исследование показало, что фибриллярная структура полиацетилена сохраняется и при высоких уровнях легирования, а ошибочные результаты [234] вызваны условиями подготовки образцов [235]. По мнению авторов работы [2], однозначное определение типа дефектов, возникающих в результате легирования, пока невозможно.

Как следовало ожидать, для полиацетилена, легированного пентафторидом мышьяка, наблюдается более быстрый рост значения коэффициента удельной теплопроводности при возрастании температуры, что связано с ростом разупорядоченности и переходом образца в металлическое состояние [120, 122]. Удельная теплоемкость полиацетилена, легированного иодом, не зависит от степени легирования [121], а теплопроводность существенно возрастает.

Сравнительные исследования пиролиза чистого полиацетилена и легированного иодом и пентафторидом мышьяка показали, что качественный состав продуктов пиролиза практически не меняется, но выход летучих продуктов возрастает [192, 193]. При изучении старения на воздухе легированного иодом полиацетилена было обнаружено, что этот процесс является двустадийным: на первой стадии отщепляется молекула иода, а затем происходит окисление полимерных цепей [70].

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

К наиболее интересному свойству полиацетилена как с точки зрения его теоретического исследования, так и в плане технического использования следует отнести возможность резко увеличивать проводимость этого соединения за счет легирования. Непосредственно связанные со специфической электронной структуры полиацетилена его магнитные свойства также подвергаются в настоящее время всестороннему изучению [236–239]. Открытым остается, в частности, вопрос моделирования в этой системе эффектов магнитного упорядочения.

Величина проводимости полиацетилена может быть изменена в пределах 13 порядков для *цис*-формы и 8 порядков для *транс*-изомера, достигая в предельных случаях примерно одной и той же для обоих форм величины $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [2]. Для правильного понимания механизмов, ответственных за изменение электрических свойств полиацетилена, вероятно, недостаточно было бы описать свойства хорошо и слабо проводящих образцов полиацетилена в отдельности, как это иногда делается в ряде печатных работ. Ключ к пониманию процессов переноса зарядов лежит в том, чтобы последовательно проследить динамику изменения электрических свойств материала в разнообразных условиях и выявить составные части физических эффектов, которые ответственны за наблюдаемые явления. Именно к такому подходу склоняются в последнее время исследователи, которые, с нашей точки зрения, наиболее приблизились к объяснению проблемы проводимости полиацетилена в целом [240, 241].

Уже самые первые эксперименты с полиацетиленом выявили в нем ряд особенностей, которые до настоящего времени не имеют однозначной устоявшейся трактовки. В первую очередь следовало объяснить ход температурных зависимостей проводимости образца (как в нелегированном, так и в легированном виде), которые не описывались ни одним ранее известным механизмом для полупроводников. Другим непредсказуемым заранее свойством полиацетилена явилось уменьшение величины его спиновой магнитной восприимчивости с ростом проводимости (за счет легирования) [242].

Для интерпретации упомянутых выше фактов физиками-теоретиками (Су, Шриффер, Хигер [21], Райс [243], Бразовский [244]) был предложен механизм переноса зарядов, осуществляющийся дефектами структуры в полиацетиленовой молекуле, которые в *транс*-полиацетилене обладают также и динамическими свойствами. По аналогии с соответствующими математическими моделями эти дефекты стали именоваться солитонами. В рамках солитонной модели нашло свое объяснение поведение большинства электрических и магнитных свойств образцов. Тем не менее ряд работ опубликованных в последние годы, указывает на возможность интерпретации экспериментальных фактов без привлечения солитонного механизма [241].

Нелегированный полиацетилен является полупроводниковым материалом с проводимостью 10^{-9} и $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно в случае *цис*- и *транс*-изомера. Из измерений термо-ЭДС следует, что носители зарядов имеют положительный знак [242]. На примере полиацетилена хорошо понятно возникновение энергетической запрещенной зоны. По мере увеличения количества звеньев $-(\text{CH})-$ увеличивается число π-молекулярных орбит и уменьшается разница в их энергии. При достаточно длинной молекулярной цепочке $-(\text{CH})_x-$ в предположении однородности связей между атомами углерода данный полимер обладал бы свойствами металла, так как в основном состоянии уровни приобрели бы практически непрерывный спектр, и последняя зона оказалась бы наполовину заполненной. В действительности же в случае *транс*-полиацетилена его дважды вырожденное основное энергетическое состояние нестабильно и в силу теоремы Пайерлса приводит к искажению, сходному, например, с проявлением динамического эффекта Яна – Теллера. Последнее приводит к образованию чередующихся сопряженных связей и формированию энергетической запрещенной зоны величиной $\sim 1,4 \text{ эВ}$ [182].

Уже в первых работах по исследованию транс-полиацетилена, легированного галогенами и AsF_5 , были исследованы образцы с концентрацией легирования, начиная от десятых долей мольных процентов и далее вплоть до насыщения. В результате было показано, что переход металл — диэлектрик осуществляется при концентрациях $\sim 2\%$. В дальнейших исследованиях магнитной восприимчивости, обусловленной свободными носителями зарядов, установлено, что металлические свойства начинают проявляться при концентрации легирования $\sim 5\%$. В то же время оказалось, что величина термо-ЭДС претерпевает изменение от значений, соответствующих полупроводнику *p*-типа, до металлических при $y=10^{-3}$. Таким образом, переход в металлическое состояние проявляется при такой концентрации легирования, при которой макроскопических изменений в образце еще не наблюдается.

В настоящее время в литературе принято различать три области проводимости полиацетилена, соответствующих различным степеням легирования образцов: нелегированному, проявляющему полупроводниковые свойства; слаболегированному или промежуточному (область перехода металл — диэлектрик); сильнолегированному с почти металлической проводимостью. Следует однако отметить, что ни в одной из данных областей полиацетилен не проявляет электрических свойств в классическом смысле. В отсутствие примесей он не является собственным полупроводником, в слаболегированном виде его поведение нельзя описать только примесными состояниями, и, наконец, сильнолегированные образцы не являются металлами.

Поскольку в случае полиацетиlena мы имеем дело с качественно новой формой проводящего материала, то, с точки зрения физики твердого тела, с некоторым допущением его можно рассматривать как аморфный полупроводник. Действительно, такие полупроводники, в отличие от кристаллических, отличаются сильным локальным порядком. Хотя конфигурации ближайшего окружения в аморфных материалах и соответствуют кристаллической, различия в длинах связи и кристаллографических углах приводят к потере трансляционной симметрии в пределах нескольких координационных сфер. У полиацетиlena также проявляется локальный порядок, который, однако, далеко не распространяется. Уже имеющиеся на этот счет модели, основанные на предположении существования только ближнего порядка и наличия трансляционной разупорядоченности, базируются на поведении локализованных состояний, образующихся при этом вблизи зонных границ.

Остановимся еще на двух аспектах проводимости полиацетиlena, представляющих общий интерес. Наблюданная высокая проводимость образцов цис-полиацетиlena [245] при высокой степени легирования, судя по всему, довольно просто может быть объяснена более эффективной степенью изомеризации, инициированной легированием. Следует также отметить, что постоянно употребляемое во многих печатных работах понятие сильнолегированный цис-полиацетилен может ввести в заблуждение непосвященного читателя, так как в действительности такие образцы являются транс-изомерами. Что касается анизотропии электрических свойств неориентированных пленок (CH_x), то, имея в виду сильно разупорядоченную структуру соединения, наблюдаемое в ряде работ большое значение $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}=10-30$ объясняется негомогенностью процесса легирования. При проведении более однородного медленного легирования авторы работы [246] показали, что анизотропия практически отсутствует и не превышает значений 1,5–2,5, как и в нелегированных образцах.

Исследование магнитных свойств полиацетиlena проводили как прямыми измерениями магнитной восприимчивости методом Фарадея [247, 248], так и ЭПР-измерениями в области температур от гелиевых до комнатных [249, 250]. Отметим, что, хотя большинство измерений проведено более доступным в настоящее время спектроскопическим методом, сложность интерпретации данных для хорошо проводящих образцов делает в этом смысле ЭПР-измерения менее надежными по сравнению с данными, полученными статическим способом. К преимуществу статических

измерений относится также возможность получения диамагнитной восприимчивости полиацетилена (которая составляет $6,2 \cdot 10^{-6}$ СГС/моль мономера [247]), а также выявление независимым способом по диамагнитному вкладу уровня примесного легирования образца, что было сделано в работе [248]. Измерения методом Фарадея кривых намагниченности насыщения в низких температурах и их последующий расчет по функциям Бриллюэна показали также отсутствие корреляционных эффектов между спиновыми моментами, которое предполагалось в ряде теоретических исследований.

Чисто экспериментальный интерес представляют измерения и методом Шумашера – Шлихтера [251], данные которых не противоречат другим магнитным измерениям.

Резюмируя магнитные исследования полиацетилена, можно сказать, что если для спиновой восприимчивости дефектов (или солитонов) в слаболегированной области не возникает спорных вопросов, то при возникновении видимых значений восприимчивости Паули по мере легирования образцов (при $\chi_{\text{Паули}} \geq 10^{-6}$ СГС/моль) экспериментальные данные носят неоднозначный характер. В радиочастотном диапазоне наличие свободных носителей заряда приводит к искажению формы линий и большой ошибке в оценке величины магнитной восприимчивости [251]. Статические измерения проводились авторами в сильных магнитных полях ~ 5 – 7 Тл [249], что с точки зрения теории магнетизма в общем некорректно. Вопрос однозначной интерпретации магнитных данных и их связь с электронной структурой полиацетилена в сверхнизких магнитных полях могли бы дать измерения на сквидовском магнитометре. Однако такие измерения для полиацетилена пока отсутствуют. В целом мы считаем, что в настоящее время не существует пока достаточно обоснованной альтернативы солитонной модели, но, несомненно, в этой области нужны дополнительные эксперименты и теоретические исследования.

ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Возможность получать на основе полиацетилена материалы, электропроводность которых варьируется в пределах 12 порядков, создает реальные предпосылки для его практического использования. Первые шаги в этом направлении уже сделаны. В работах [194, 203, 211, 252, 253] указываются основные направления использования полиацетилена. В первую очередь это касается солнечных батарей и космической техники, где в полной мере может быть использовано основное достоинство полимерных проводников – малый вес, а их недостаток – малая стабильность к окислению не столь существен. Конструкции солнечных батарей были предложены в работах [106, 194]. Батарея состоит из двух электродов – платинового и полиацетиленового, помещенных в натрий – полисульфидный электролит. Батарея развивает напряжение 0,3 В при токе 40 мА/ cm^2 . Абсолютная квантовая эффективность составляет $\sim 1\%$ при энергии фотонов 2,5 эВ. Малая рабочая площадь (CH_x)_x электрода ограничивает эффективность такой батареи, однако намечены пути улучшения ее характеристик.

Так, в работе [254] показана возможность генерации полиацетиленовым аккумулятором высокой мощности и высокой плотности зарядов. Рабочие характеристики батареи, состоящей из перхлората лития в пропиленкарбонате в качестве электролита, лития в качестве катода и анода из (CH_x)_x, не изменились после 30 циклов зарядки – разрядки [22]. Аналогичная батарея описана в работах [148, 208, 209, 252]. Показана принципиальная возможность создания аккумуляторных батарей на базе (CH_x)_x с водными растворами электролитов [203, 207, 229]. В работе предложен детектор радиации на основе (CH_x)_x с более широким диапазоном, чем известные ранее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре мы рассмотрели основные работы, касающиеся синтеза, исследования свойств и возможных областей применения полиацетилена. Следует отметить, что их число увеличивается буквально лавинообразно. Особое внимание в настоящее время уделяется получению высокочистого полиацетилена с минимальным содержанием остатков катализатора. Двустадийный метод синтеза полиацетилена позволяет получать (СН)₂ высокой степени чистоты и преодолевать некоторые технологические трудности, связанные с отсутствием подходящих растворителей для полиацетилена.

Недостаточная устойчивость к окислению и гидролизу легированного полиацетилена ставит на повестку дня поиск новых допантов и усовершенствование известных методик легирования.

Несомненны успехи солитонной модели, однако некоторые экспериментальные факты не могут быть объяснены с ее помощью. Поэтому необходимы дополнительные, более детальные теоретические и экспериментальные исследования как самого полиацетилена, так и его различных производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. № 9—16. P. 578.
2. Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G. // Phys. Rev. Letters. 1977. V. 39. № 17. P. 1098.
3. Журавлева Т. С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 128.
4. Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids / Ed. by Alcacer L. Dordrecht; Boston; L., 1980. С. 353.
5. Chien J. C. W. // Polyacetylene Chemistry. Physics and Material Science. N. Y., 1984.
6. Baeriswyl D., Harbecke G., Kiess H., Meyer W. // Electronic Properties of Polymers / Ed. by Mort J., Pfister G. N. Y., 1982. P. 267.
7. Etemad S., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 443.
8. Магнисян А. А., Кобрянский В. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1326.
9. Roth S., Ehinger K., Menke K., Peo M., Schweizer R. J. // J. Phys. Colloid Chem. 1983. V. 44. P. 69.
10. Heeger A. J., Blanchet G., Chung T. C., Fincher C. R. // Synth. Met. 1984. V. 9. № 2. P. 173.
11. Aldissi M. // Synth. Met. 1984. V. 9. № 2. P. 131.
12. Saxman A. M., Liepins R., Aldissi M. // Progr. Polymer. 1985. V. 11. P. 57.
13. Gill W. D., Clarke T. C., Street G. B. // Appl. Phys. Commun. 1982—1983. V. 2. № 4. P. 211.
14. Heeger A. J. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 201.
15. Берлин А. А., Гайдерих М. А., Давыдов Б. Е., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель В. А. // Химия полисопряженных систем. М., 1972. 272 с.
16. Natta G., Mazzanti G., Corradini P. // Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis. mat. e natur. 1958. V. 25. № 1/2. P. 3.
17. Shirakawa H., Ikeda S. // Polymer J. 1971. V. 2. № 2. P. 231.
18. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. // Polymer J. 1973. V. 4. № 6. P. 460.
19. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
20. Soga K., Nakamaru M., Kobayashi Y., Ikeda S. // Synth. Met. 1983. V. 6. № 4. P. 275.
21. Кисэ Хидзо, Асано Ясуси. Пат. 58-142905 Япония // РЖХим. 1984. № 12. С428П.
22. Edwards J. H., Feast W. J. // Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 595.
23. Bott D. C., Brown C. S., Edwards J. H., Feast W. J., Pakker D., Winter J. N. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 117. № 1—4. P. 9.
24. Foot P. J. S., Calvert P. D., Billingham N. C., Brown C. S., Walker N. S., James D. I. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 448.
25. Bott D. C., Brown C. S., Chai C. K., Walker N. S., Feast W. J., Foot P. J. S., Calvert P. D., Billingham N. C., Friend R. H. // Synth. Met. 1986. V. 14. № 4. P. 245.
26. Lieser G., Wegner G., Weizenhöfer R., Brombacher J. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 221.
27. Friend R. H., Bradley D. D. C., Pereira C. M., Townend P. D., Bott D. C., Williams K. P. J. // Synth. Met. 1986. V. 13. № 1—3. P. 101.
28. Sokolowski M. M., Marseglia E. A., Friend R. H. // Polymer. 1986. V. 27. № 11. P. 1714.
29. Bott D. C., Walker N. S., White D., Friend R. H., Townsend F. D. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 117. № 1—4. P. 95.

30. Reppe W., Schlichting O., Klager K., Toepel T. // Ann. Chem. 1948. B. 560. S. 1.
 31. Hatano M., Kambara S., Okamoto S. // J. Polymer Sci. 1961. V. 51. P. 226.
 32. Watson W. H., McMordic W. C., Lands L. G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 161. P. 137.
 33. Berets D. J., Smith D. S. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 543. P. 823.
 34. Kleist F. D., Byrd N. R. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 12. P. 3419.
 35. Shirakawa H., Ikeda S. // Synth. Met. 1979/80. V. 1. № 2. P. 175.
 36. Wnek G. E., Chien J. C. W., Karasz F. E., Drug M. A., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1979. V. 17. № 12. P. 779.
 37. Meyer W. H. // Synth. Met. 1981. V. 4. P. 81.
 38. Meyer W. H. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 77. № 1–4. P. 137.
 39. Aldissi M., Schue F., Giral L., Rolland M. // Polymer. 1982. V. 23. № 2. P. 246.
 40. Abadie Marc J. M., Boukli Hacene Sidi M., Cadene M., Rolland M. // Polymer. 1986. V. 27. № 12. P. 2003.
 41. Танимото Фумио, Китано Хисао, Мацууда Такэлишу. Заявка 61-19612 Япония // РЖХим. 1987. № 4. 4C371П.
 42. Murcuy T. Пат. 5872421 Япония // Chem. Abstrs. 1983. V. 99. 196247x.
 43. Murcuy T. Пат. 5874706 Япония // Chem. Abstrs. 1983. V. 99. 159045j.
 44. Shen Z., Yu L., Yang M. // Chem. Abstrs. 1984. V. 101. 152385w.
 45. Wang F., Zhao X., Gong Z., Zhang W., Cao Y., Yang Q., Qian R. // Chem. Abstrs. 1984. V. 101. 73136n.
 46. Schen M. A., Karasz F. E., Chien J. C. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 2787.
 47. Пат. 58152043 Япония // Chem. Abstrs. 1984. V. 100. 69554j.
 48. Пат. 59230009 Япония // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. 167343a.
 49. Оёзаки Масау, Икэда Юкихиро, Аракава Тацууми. Заявка 59-108007 Япония // РЖХим. 1985. № 10. 10C325П.
 50. Naarmann Herbert, Köhler Georhot, Schlag Johannes. Заявка 3312300 ФРГ // РЖХим. 1985. № 15. 15C256П.
 51. Кобаяси Масао, Муракоси Йосихико. Заявка 59-108006 Япония // РЖХим. 1985. № 10. 10C327П.
 52. Pedretti U., Perego G., Lugli G. Пат. 3.328083 ФРГ // Chem. Abstrs. 1984. V. 100. 176176j.
 53. Araya K., Mukoh A., Narahara T., Shirakawa H. // Synth. Met. 1986. V. 14. № 3. P. 199.
 54. Akagi K., Shirakawa H., Araya K., Mukoh A., Narahara // T. Polymer. J. 1987. V. 19. № 1. P. 185.
 55. Shen Zhiquan, Yu Luppung, Yang Mujie // Inorgan. Chim. Acta. 1985. V. 109. № 1. P. 55.
 56. Ozaki M., Ikeda Y., Arakawa T. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1983. V. 21. № 12. P. 989.
 57. Cao Yong, Qian Renyuan, Wang Fosong, Zhao Xiaojing // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1982. B. 3. № 10. S. 687.
 58. Shen Z., Yang M., Shi M., Cai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. № 8. P. 411.
 59. Shen Z., Yang M., Cai Y., Shi M. // Sci. Sin. B. 1983. V. 26. № 8. P. 785.
 60. Shen Z., Yang M., Farona M. // Inorgan. Chim. Acta. 1984. V. 94. № 1–3. P. 26.
 61. Yu L., Shen Z., Yang M. // Synth. Met. 1985. V. 11. № 2. P. 53.
 62. Luttinger L. B. // Chem. Ind. 1960. № 36. P. 1135.
 63. Luttinger L. B. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 5. P. 1591.
 64. Green M. L. H., Neheme M., Wilkinson G. // Chem. Ind. 1960. № 36. P. 1136.
 65. Enkelmann V., Lieser G., Müller W., Wegner G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. B. 94. S. 105.
 66. Магнисян А. А., Кобрянский В. М. // Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. № 7. С. 465.
 67. Naarmann H., Muench V., Penzien K. Заявка 3237735 ФРГ // РЖХим. 1985. № 1. 1C314П.
 68. Магнисян А. А., Дастан М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. Р. 123.
 69. Voronkov M. G., Pukhnarevich V. B., Suschinskaya S. P., Annenkova V. Z., Annenkova V. M., Andreeva N. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 53.
 70. Deits W., Cukor P., Rubner M., Jopson H. // Synth. Met. 1982. V. 4. № 3. P. 199.
 71. Aldissi M., Linya C., Sledz J., Schue F., Giral L., Fabre J. M., Rolland M. // Polymer. 1982. V. 23. № 2. P. 243.
 72. Schue F., Aldissi M., Dubois J. C., Giral L., Roland M., Sledz J. // J. Phys. 1983. V. 44. P. 17.
 73. Catellani M., Destri S., Bolognesi A., Albizzati E. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 6. S. 1345.
 74. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Коростова С. Е., Вакульская Т. И., Погуда И. С., Воронков М. Г. // Журн. прикл. хим. 1978. Т. 51. С. 147.
 75. Rez G. Пат. 4200716 СПА // РЖХим. 1980. № 24. 24C293П.
 76. Kmínek I., Trekoval J. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. № 2. S. 53.
 77. Кобаяси Юкио. Заявка 58-206612 Япония // РЖХим. 1984. № 20. 20C382 П.
 78. Aldissi M., Liepins R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 4. P. 255.
 79. Murakami S., Tabata M., Sohma J., Hatano M. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3445.
 80. Магнисян А. А., Дастан М. М. А. с. 1134570 СССР // Б. И. 1985. № 2. С. 97.

81. Baker G. L. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 225.
 82. Clarke T. C., Yannoni C. S., Katz T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 26. P. 7787.
 83. Shelburne J. A., Raker G. L. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 238.
 84. Soga K., Kawakami S., Shirakawa H., Ikeda S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. S. 523.
 85. Shirakawa H. // Chem. scripta. 1981. V. 17. № 1–5. P. 175.
 86. Chien J. C. W., Schen M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 23. № 9. P. 2447.
 87. Chien J. C. W., Karasz F. E., Schen M. A., Hirsch J. A. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 11. P. 1694.
 88. Chien J. C. W., Capistran J. D., Karasz F. E., Dickinson L. C., Schen M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1983. V. 21. № 2. P. 93.
 89. Schen M. A., Karasz F. E., Chien J. C. W. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 4. S. 217.
 90. Schen M. A., Chien J. C. W., Karasz F. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 227.
 91. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 8. P. 1943.
 92. Bernier P., Linaya C., Rolland M., Aldissi M. // J. Phys. Letters. 1981. V. 42. № 13. P. 295.
 93. Francois B., Bernard M., Andre J. J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4142.
 94. Feldblum A., Heeger A. J., Chung T.-C., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 10. P. 5114.
 95. Riekel C. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 7. S. 479.
 96. Terao T., Maeda S., Yamabe T., Akagi K., Shirakawa H. // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 103. № 5. P. 347.
 97. Dovest R. // Intern. J. Quantum Chem. 1984. V. 26. № 2. P. 197.
 98. Metzger K. C., Welsh W. J. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 1. P. 195.
 99. Yamabe T., Tanaka K., Terame H., Fukui K., Imamura A., Shirakawa H., Ikeda S. // Solid State Commun. 1979. V. 29. № 4. P. 329.
 100. Bates F. S., Baker G. L. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 1013.
 101. Elert M. L., White C. T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 12. P. 7387.
 102. Rao B. K., Darsey J. A., Kestner N. R. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 1187.
 103. Fedorko P., Sislak D., de Vos L. // Acta phys. slov. 1984. V. 34. № 5. P. 291.
 104. Wegner G. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. Suppl. 4. S. 155.
 105. Лепляин Г. В., Чусыров А. Н., Салимгареева Б. Н., Санникова Н. С., Мочалов А. А. // Тез. докл. Всесоюзной конференции, посвященной памяти А. М. Буглерова. Казань, 1986. С. 111.
 106. Wnek G. E., Chien J. C. W., Karasz F. E., Druy M. A., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1979. V. 17. № 12. P. 779.
 107. Pouget J. P., Robin P., Comes R., Gibson H. W., Epstein A. J., Billaud D. // Physica. 1984. V. 127. № 1–3. P. 158.
 108. Shimamura K., Karasz F. E., Hirsch J. A., Chien J. C. W. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1981. B. 2. № 8. S. 473.
 109. MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // Synth. Met. 1979/80. V. 1. № 2. P. 101.
 110. Lieser G., Wegner G., Müller W., Enkelmann V. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. № 10. S. 621.
 111. Lieser G., Wegner G., Müller W., Enkelmann V. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. № 10. S. 627.
 112. Yang M., Chen Z., Zhuang L., Sun J., Shen Z. // J. Zhejiang Univ. 1986. V. 20. № 3. P. 39.
 113. Chien J. C. W., Karasz F. E., Shimamura K. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1012.
 114. Chien J. C. W., Karasz F. E., Shimamura K. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 10. S. 655.
 115. Fincher C. R., Moses D., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // Synth. Met. 1983. V. 6. № 4. P. 243.
 116. White D., Bott D. C., Weatherhead R. H. // Polymer. 1983. V. 24. № 7. P. 805.
 117. Fincher C. R., Chen C. E., Heeger A. J., MacDiarmid A. G., Hastings J. B. // Phys. Rev. Letters. 1982. V. 48. № 2. P. 100.
 118. Brown C. S., Vickers M. E., Foot P. J. S., Billingham N. C., Calvert P. D. // Polymer. 1986. V. 27. № 11. P. 1719.
 119. Druy M. A., Tsang C. H., Brown N., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 3. P. 429.
 120. Moses D., Denenstein A., Pron A., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // Solid State Commun. 1980. V. 36. № 3. P. 219.
 121. Mermilliod N., Zuppiroli L., Francois B. // Chem. scripta. 1981. V. 17. № 1–5. P. 216.
 122. Schweizer R. J., Menke K., Roth S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. Pt 2. P. 6301.
 123. Poulaert B., Vandenhende C., Chielens J.-C., Billaud D., Begin D. // Solid State Commun. 1985. V. 55. № 5. P. 405.

124. Steinitz M. O., Vallee R. // Solid State Commun. 1984. V. 52. № 11. P. 899.
125. Fincher C. R., Ozaki M., Tanaka M., Peebles D., Lauchlan L., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 4. P. 1589.
126. Fincher C. R., Peebles D. L., Heeger A. J., Druy M. A., Matsumura Y., MacDiarmid A. G., Shirakawa H., Ikeda S. // Solid State Commun. 1978. V. 27. № 5. P. 489.
127. Moses D., Feldblum A., Ehrenfreund E., Heeger A. J., Chung T.-C., MacDiarmid A. G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 6. P. 3361.
128. Tanaka M., Watanabe A., Tanaka J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 12. P. 3430.
129. Eckhardt H. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 4. P. 2085.
130. Tanaka J., Kamiya K., Shimizu M., Tanaka M. // Synth. Met. 1986. V. 13. № 1-3. P. 177.
131. Vardeny Z., Tanaka J., Fujimoto H., Tanaka M. // Solid State Commun. 1984. V. 50. № 10. P. 937.
132. Fujimoto H., Kamiya K., Tanaka J., Tanaka M. // Synth. Met. 1985. V. 11. № 6. P. 367.
133. Hatano M., Shimamura K., Ikeda S., Kambara S. // Repts. Progr. Polymer Phys. Japan. 1968. V. 11. P. 123.
134. Haberkorn H., Naarman H., Penzien K., Schlag J., Simak P. // Synth. Met. 1982. V. 5. № 1. P. 51.
135. Bechtold G., Genzel L., Roth S. // Solid State Commun. 1985. V. 53. № 1. P. 1.
136. Fitchen D. B. // Synth. Met. 1984. V. 9. № 2. P. 341.
137. Piaggio P., Dellepiane G., Tubino R., Piseri L., Zannoni G., Zerbi G., Lugli G. // J. Molec. Struct. 1984. V. 115. P. 193.
138. Piaggio P., Dellepiane G., Tubino R., Piseri L., Lugli G. // Solid State Commun. 1984. V. 49. № 9. P. 895.
139. Piseri L., Tubino R., Paltrinieri L., Dellepiane G. // Solid State Commun. 1983. V. 46. № 2. P. 183.
140. Benoit C., Galtier M., Montaner A. // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. № 3. P. 275.
141. Takeuchi H., Furukawa Y., Harada I., Shirakawa H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 6. P. 2925.
142. Siebrand W., Zgierski M. Z. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 1. P. 185.
143. Tubino R., Piseri L., Dellepiane G., Birman J. L., Pedretti U. // Solid State Commun. 1984. V. 49. № 2. P. 161.
144. Lefrant S., Lichtenmann L. S., Tmkin H., Fitchen D. B., Miller D. C., Whitwell G. E., Burlitch J. M. // Solid State Commun. 1979. V. 29. № 3. P. 191.
145. Kuzmany H. // Phys. Stat. Solidi. 1980. V. 97. № 2. P. 521.
146. Kuzmany H. // Pure and Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 235.
147. Harada I., Furukawa Y., Tasumi M., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 10. P. 4746.
148. Wieners G., Monkenbusch M., Wegner G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. B. 88. № 10. S. 935.
149. Tiziani R., Brivio G. P., Mulazzi E. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 6. P. 4015.
150. Lefrant S., Faulques E., Brivio G. P., Mulazzi E. // Solid State Commun. 1985. V. 53. № 7. P. 583.
151. Vardeny Z., Ehrenfreund E., Brafman O., Horovitz B. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 51. № 25. P. 2326.
152. Brafman O., Vardeny Z., Ehrenfreund E. // Solid State Commun. 1985. V. 53. № 7. P. 615.
153. Gibson H. W., Pochan J. M., Kaplan S. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 15. P. 4619.
154. Bernier P., Schue F., Sledz J., Rolland M., Giral L. // Chem. scripta. 1981. V. 17. № 1-5. P. 151.
155. Yannoni C. S., Clarke T. C. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 51. № 13. P. 4191.
156. Yamabne T., Chujo R., Ando I. // Molec. Phys. 1983. V. 50. № 6. P. 1231.
157. Mehring M., Weber H., Müller W., Wegner G. // Solid State Commun. 1983. V. 45. № 12. P. 1079.
158. Manenschijn A., Duijvestijn M. J., Smidt J., Wind R. A., Yannoni C. S., Clarke T. C. // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 112. № 1. P. 99.
159. Shirakawa H., Takeo I., Sakurai I. // Makromolek. Chem. 1978. B. 179. № 6. S. 1565.
160. Chien J. C. W., Karasz F. E., Wnek G. E., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1980. V. 18. № 1. P. 45.
161. Snow A., Brant P., Weber D., Yang N. L. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1979. V. 17. № 5. P. 263.
162. Bernier P., Rolland M., Linaya C., Disi M., Sledz J., Schue F., Fabre J. M., Giral L. // Polymer J. 1981. V. 13. P. 201.
163. Schwoerer M., Lauterbach U., Müller W., Wegner G. // Chem. Phys. Letters. 1980. V. 69. № 2. P. 359.
164. Baker G. L., Shelburne J. A., Bates F. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 23. P. 7377.
165. Курзин С. П. Казань. 1985. 26 с.-Деп. в ВИНИТИ 20.05.85. № 3395-85.
166. Chien J. C. W. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1981. V. 19. № 5. P. 249.
167. Baeriswyl D. // Helv. phys. acta. 1983. B. 56. № 1-3. S. 639.
168. Rolland M., Bernier P., Lefrant S., Aldissi M. // Polymer. 1980. V. 21. № 10. P. 1111.

169. Montaner A., Galtier M., Benoit C., Aldissi M. // Solid State Commun. 1981. V. 39. № 1. P. 99.
170. Gibson H. W., Weagley R. J., Mosher R. A., Kaplan S., Prest W. M., Epstein A. J. // Brit. Polymer J. 1986. V. 18. № 2. P. 115.
171. Jing X., Wu Y., Gong X., Yu H., Zhang W., Wang F. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 6. S. 311.
172. Dickinson L. C., Hirsch J. A., Schlenoff J., Karasz F. E., Chien J. C. W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 252.
173. Ban E., Kaneko T. // Solid State Commun. 1984. V. 52. № 3. P. 355.
174. Yamabe T., Akagi K., Ohzeki K., Fukui K., Shirakawa H. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. № 7. P. 577.
175. Gibson H. W., Prest W. M., Mosher R. A., Kaplan S., Weagley R. J. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 153.
176. Perego G., Lugli G., Pedretti U., Cernia E. // J. Phys. Colloid Chem. 1983. V. 44. P. 93.
177. Sun Y., Zhao C.-D., Wang R.-S. // Acta chim. sin. 1986. V. 44. № 4. P. 380.
178. Chung T. C., MacDiarmid A. G., Feldblum A., Heeger A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. № 8. P. 427.
179. Benoit C., Bernard O., Palpacuer M., Rolland M., Abadie J. M. // J. Phys. 1983. V. 44. № 11. P. 1307.
180. Tanaka K., Koike T., Yoshizawa K., Ohzeki K., Yamabe T. // Solid State Commun. 1984. V. 49. № 2. P. 165.
181. Cernia E., Dilario L., Lupoli M., Mantovani E., Schwarz M., Benni P., Zanobi A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. Pt. 2. P. 3393.
182. Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 11. P. 5098.
183. Kletter M. J., Woerner T., Pron A., MacDiarmid A. G., Heeger A. J., Park Y. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. № 10. P. 426.
184. Tanaka M., Fujimoto H., Tanaka J. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1982. V. 83. № 1–4. P. 1107.
185. Ikemoto I., Cao Y., Yamada M., Kuroda H., Harada I., Shirakawa H., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 3. P. 721.
186. Tokumoto M., Oyanagi H., Ishiguro T., Shirakawa H., Nemoto H., Matsushita T., Ito M., Kuroda H., Kohra K. // Solid State Commun. 1983. V. 48. № 10. P. 861.
187. Pochan J. M., Pochan D. F., Rommelmann H., Gibson H. W. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 110.
188. Gibson H. W., Pochan J. M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 242.
189. Yang X.-Z., Dickinson L. C., Chien J. C. W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 155.
190. Will F. G., McKee D. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3479.
191. Miyata S., Tasaka S., Masuda Y., Ko M. // Polymer J. 1983. V. 15. № 7. P. 557.
192. Chien J. C. W., Fan J.-L. // Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. № 10. P. 1585.
193. Fan J. L., Chien J. C. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3453.
194. MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids/Ed. by Alcacer L. L. 1980. P. 393.
195. Chen Z., Shen Z. // Inorgan. Chim. Acta. 1986. V. 122. № 2. P. 249.
196. Pron A., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // Synth. Met. 1984. V. 9. № 1. P. 115.
197. Billaud D., Haleem M. A., Begin D. // Synth. Met. 1986. V. 14. № 4. P. 225.
198. Тамура Macarocu, Миадзи Хироаки. Заявка 59-133216 Япония // РЖХим. 1985. № 10. 10C367II.
199. Weber D. C., Brant P., Carosella C., Banks L. G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. № 11. P. 522.
200. Suzuki Y., Koshida N. // J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. 1986. № 3. P. 293.
201. Mazurek H., Day D., Maby E. W., Abel J. S. Пат. 4491605 США // РЖХим. 1985. № 17. 17C446II.
202. Clarke T. C., Krounbi T., Lee V. Y., Street G. B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. № 8. P. 384.
203. Mammone R. J., MacDiarmid A. G. // Synth. Met. 1984. V. 9. № 2. P. 143.
204. Ahlgren G., Krische B., Pron A., Zagorska M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1984. V. 22. № 3. P. 173.
205. Rubner M. F., Dray M. A., Tripathy S. K., Sichel E. K., Georger J., Cholewa P., Knowles M., Cukor P. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1983. № 70. P. 45.
206. Dray M. A., Rubner M. F., Sichel E. K., Tripathy S. K., Emma T., Cukor P. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1984. V. 105. № 1–4. P. 109.
207. MacDiarmid A. G., Chiang J.-C., Halpern M., Huang W. S., Krawczyk J. R., Mammone R. J., Mu S. L., Somasiri N. L. D., Wu W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 248.
208. MacInnes D., Dray M. A., Nigrey P. J., Nairns D. P., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. № 8. P. 317.
209. Nigrey P. J., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1982. V. 83. № 1–4. P. 1341.
210. Schlenoff J. B., Reynolds J. R., Choo J. S., Chien J. C. W., Karasz F. E., Curran D. J. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 250.
211. Kaner R. B., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 80. № 8.

212. Chiang C. K., Blubaugh E. A., Yap W. T. // Polymer. 1984. V. 25. № 8. P. 1112.
213. Aizawa M., Watanabe S., Shinohora H., Shirakawa H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 2. P. 62.
214. Yacoby Y., Roth S. // Synth. Met. 1986. V. 13. № 4. P. 299.
215. Clarke T. C., Geiss R. H., Gill W. D., Grant P. M., Morawitz H., Street G. B. // Synth. Met. 1979/80. V. 1. № 1. P. 21.
216. Clarke T. C., Street G. B. // Synth. Met. 1979/80. V. 1. № 2. P. 119.
217. Baughman R. H., Hsu S. L., Signorelli A. J. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 52. № 1–4. P. 251.
218. Matsuyama T., Sakai H., Yamaoka H., Maeda Y., Shirakawa H. // Solid State Commun. 1981. V. 40. № 5. P. 563.
219. Shimamura K., Karasz F. E., Chien J. C. W., Hirsch J. A. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1982. B. 3. № 5. S. 269.
220. Krone W., Wortmann G., Frank K. H., Kainde G., Menke K., Roth S. // Solid State Commun. 1984. V. 52. № 3. P. 253.
221. Hässlin H. W., Riekel C., Menke K., Roth S. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 2. S. 397.
222. Clarke T. C., McQuillan B. W., Rabolt J. F., Scott J. C., Street G. B. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1982. V. 83. № 1–4. P. 1.
223. Ahlgren G., Krische B. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 11. P. 703.
224. Park Y. W., Han W. K., Choi C. H., Shirakawa H. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. № 10. P. 5847.
225. Kucharski Z., Pron A., Suwalaki J., Zagorska M. // Matter. Sci. 1984. V. 10. № 1/2. P. 159.
226. Ikemoto I., Ichihara T., Egawa C., Kikuchi K., Kuroda H., Furukawa W., Harada I., Shirakawa H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1985. V. 58. № 2. P. 747.
227. Pron A., Budrowski C., Przyluski J. // Mater. Sci. 1984. V. 10. № 4. P. 483.
228. McQuillan B., Street G. B., Clarke T. C. // J. Electron. Matter. 1982. V. 11. № 3.
229. MacDiarmid A. G., Mammone R. J., McAndrew T. P. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 1. P. 283.
230. Rubner M., Georger J., Sichel E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 96.
231. Cao Y., Guo K., Wan M., Wang P., Qian R., Wang F., Zhao X. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 10. P. 300.
232. Louboutin J. P., Beniere F. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. № 3. P. 233.
233. Pochan J. M., Gibson H. W. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 11. P. 322.
234. Rolland M., Cadene M., Bresse J.-F., Rossi A., Riviere D., Aldissi M., Benoit C., Bernier P. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 9. P. 1045.
235. Rommelmann H., Fernquist R., Epstein A. J., Aldissi M., Woerner T., Bernier P. // Polymer. 1983. V. 24. № 12. P. 1575.
236. Франкевич Е. Л., Кафыров Д. И., Соколик И. А., Кобринский В. М. // Хим. физика. 1983. № 12. С. 1642.
237. Tchuvyrov A. N., Leplyanin G. V. // Intern. Conf. «Electronics of Organic Materials». Chernogolovka, 1987. P. 46.
238. Heinmaa I., Samoson A., Alla M., Vainrub A., Lipmaa E., Kozub G. I., Kotov A. I., Tkachenko L. T., Khidekel M. L. Intern. Conf. «Electronics of Organic Materials». Chernogolovka, 1987. P. 201.
239. Tchuvyrov A. N., Leplyanin G. V., Kosych L. A., Salimgareeva V. N. // Intern. Conf. «Electronics of Organic Materials». Chernogolovka, 1987. P. 226.
240. Мисуркина И. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 5. С. 1159.
241. Roth S., Menke K. // Naturwissenschaften. 1983. V. 70. № 11. P. 550.
242. Goldberg I. B., Crowe H. R., Newman P. R., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1132.
243. Rice M. J., Mele E. J. // Solid State Commun. 1980. V. 35. P. 487.
244. Бразовский С. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1980. Т. 78. С. 677.
245. Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // Appl. Phys. Letters. 1978. V. 33. № 1. P. 18.
246. Moses D., Denenstein A., Chen J., Heeger A. J. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7652.
247. Шевалеевский О. И., Ларина Л. Л., Трусеев Н. Г. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 357.
248. Epstein A. J., Rommelmann H., Druy M. A., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. // Solid State Commun. 1981. V. 38. № 8. P. 683.
249. Chien J. C. W., Warakomski B., Karasz F. E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 2118.
250. Курзин С. П., Соловьев Б. В., Хайбуллин Р. И., Тарасов Е. Г., Кобринский В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 539.
251. Weinberger B. R., Kaufer J., Heeger A. J., Pron A., MacDiarmid A. G. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 1. P. 223.
252. Chien J. C. W., Schlenoff J. B. // Nature. 1984. V. 311. P. 362.
253. Riha J., Novak P., Mrha J. // Chem. listy. 1986. V. 80. № 2. P. 133.
254. Kaufman J. H., Chung T.-C., Heeger A. J. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 12. P. 2847.

Институт органической химии
СО АН СССР

Институт химической физики
АН СССР

POLYACETYLENE

Lopyrev V. A., Myachina G. F., Shevaleevskii O. I., Khidekel' M. L.

S u m m a r y

The methods of synthesis of polyacetylene in the presence of various catalytic systems are described. The structure, chemical and physical properties of polyacetylene are discussed. The main attention is paid to electric and magnetic properties. The doping processes and preparation of samples having the metallic conductivity on the basis of polyacetylene are considered in details. The proposed mechanisms of conductivity of doped polyacetylene are critically analysed. The possible pathways of practical usage of materials on the basis of polyacetylene are discussed.