

# Polymere mit metallähnlicher Leitfähigkeit – Ein Überblick über Synthese, Struktur und Eigenschaften

Von Gerhard Wegner<sup>[\*]</sup>

Polymere, die wie Polyacetylen ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem in der Hauptkette haben oder wie Poly-*p*-phenylen aus einer Folge aromatischer Ringe bestehen, sind im nativen Zustand ausgezeichnete Isolatoren; sie können im festen Zustand zu elektrisch leitfähigen CT-Komplexen mit einer metallähnlichen Leitfähigkeitscharakteristik oxidiert oder reduziert werden. Die chemischen und physikalischen Prozesse, die sich hierbei abspielen, und die Ursachen für die quasimetallische Leitfähigkeit sind noch weitgehend umstritten. Die physikalisch-chemische Realstruktur der Materialien, d. h. ihre komplexe Morphologie und Textur, muß in die Diskussion der Eigenschaften ebenso einbezogen werden wie die Erfahrungen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei den „organischen Metallen“, d. h. bei hochleitfähigen Molekulkristallen aus CT-Komplexen niedermolekularer organischer Verbindungen. Die Entdeckung der hochleitfähigen Polymerkomplexe hat ein neues interdisziplinäres Forschungsgebiet eröffnet, das die Polymerwissenschaft, die Festkörper- und Halbleiterphysik und die organische Festkörperchemie beschäftigt. Man darf annehmen, daß sich hieraus zahlreiche neuartige Werkstoffe und technische Anwendungen ergeben werden.

## 1. Einleitung

### 1.1. Polymere als Werkstoffe

Festigkeit, Elastizität, Plastizität, Zähigkeit und Reibungswiderstand sind Eigenschaften, die von jeher metallischen Werkstoffen zugeschrieben werden, heute aber auch viele Polymere charakterisieren. Deshalb können Metalle in vielen Anwendungsgebieten durch Kunststoffe ersetzt werden. Dies galt bisher dort nicht, wo es auf eine der wichtigsten Eigenschaften von Metallen, die elektrische Leitfähigkeit, ankommt. Zwar wäre der Bau elektrischer Funktionseinheiten ohne Isolationsmaterialien aus speziell für diesen Zweck entwickelten Polymeren kaum denkbar, doch hat man sich seit langem die Frage gestellt, ob nicht auch makromolekulare Werkstoffe mit der Leitfähigkeit von Metallen herzustellen sind; diese Polymere könnten nach den Verfahren der Kunststoff-Technik zu Filmen, Folien, Werkstücken oder Fasern verarbeitet und anstelle von Metallen verwendet werden.

Trotz großer Anstrengungen insbesondere präparativ arbeitender Chemiker war es bis vor kurzem nicht gelungen, makromolekulare Stoffe herzustellen, deren Leitfähigkeit und Leitfähigkeitscharakteristik denen der Metalle gleichen oder auch nur nahekommen. Monographien<sup>[1-4]</sup> und Übersichtsartikeln<sup>[5-7]</sup> ist zu entnehmen, daß die Vorstellungen über den Zusammenhang von Molekülbau, Struktur und elektrischen Eigenschaften des makromolekularen Festkörpers zu wenig entwickelt waren oder Erkenntnisse aus anderen Gebieten zu wenig berücksichtigt wurden.

Es ist daher nicht ganz überraschend, daß der Anstoß zu den derzeitigen umfangreichen Forschungen über leitfähige Polymere nicht von der präparativen organischen oder makromolekularen Chemie, sondern von der Festkörper- und Halbleiterphysik gegeben wurde. Es war lange das Ziel der präparativ arbeitenden Chemiker, Makromoleküle mit möglichst ausgedehntem  $\pi$ -Elektronensystem als Bestandteil der

Hauptkette zu erzeugen, und zwar in der Hoffnung, daß die in diesen Systemen angenommene Delokalisierung der Elektronen mit einer hohen Ladungsträgerkonzentration beim Stromtransport gleichzusetzen sei. Die geringe Leitfähigkeit von Polymeren mit  $\pi$ -Bindungssystemen wurde nach diesen Modellvorstellungen auf Verunreinigungen im Polymer, Unterbrechungen des  $\pi$ -Bindungssystems durch Kettenenden, Konformationsdefekte und Ähnliches zurückgeführt.

Heute weiß man, daß Polymere mit polykonjugierter Struktur der Hauptkette im Grundzustand Isolatoren sind; auch durch Einstrahlung von Lichtenergie können Ladungsträger nur in geringem Maß erzeugt werden, da die dominante Absorption im sichtbaren Spektrum solcher Polymere der Anregung eines Excitons entspricht und nicht dem Übergang eines Elektrons vom Valenz- in das Leitfähigkeitsband.

Grundlegend neue Gesichtspunkte wurden erst durch Heeger und MacDiarmid et al. eingeführt; sie beschrieben 1977 erstmals, daß Polyacetylen (PA), ein Halbleiter mit relativ großem Bandabstand, einen drastischen Anstieg der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zeigt, wenn es mit starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln behandelt wird<sup>[8-10]</sup>. Bei der Umsetzung eines dünnen Films von *cis*-Polyacetylen, wie er durch Polymerisation von Acetylen auf der Oberfläche einer Lösung geeigneter Katalysatoren in einem inerten Lösungsmittel hergestellt werden kann, mit z. B. Iod, AsF<sub>5</sub>, Brom oder Naphthalinnatrium, steigt dessen Leitfähigkeit von ca.  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $5 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  an. Die elektrischen und optischen Eigenschaften des leitfähigen Polymers, z. B. die geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der drastische Anstieg der Absorption im IR-Bereich mit zunehmendem Umsatz, wurden im Sinne einer Phasenumwandlung vom Halbleiter zum Metall gedeutet. Dieses Verhalten wurde mit dem eines klassischen Halbleiters wie Silicium verglichen, der mit Donoren oder Akzeptoren dotiert und dadurch leitfähig wird<sup>[11]</sup>. Die Umsetzung des Polymers mit z. B. Halogenen, Pseudohalogenen, Alkalimetallen oder Alkalimetall-Derivaten wird daher dem Sprachgebrauch der Halbleiterphysik folgend als „Dotieren“ („doping“) bezeichnet.

[\*] Prof. Dr. G. Wegner  
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität  
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

## 1.2. Organische Metalle und polymere Leiter im Überblick

Abbildung 1 zeigt den von Heeger und MacDiarmid et al. beobachteten Anstieg der Leitfähigkeit bei der Dotierung

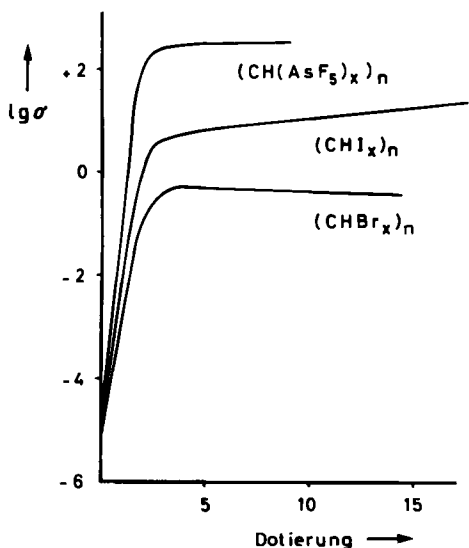


Abb. 1. Spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ] von Polyacetylen (PA) in Abhängigkeit von der Konzentration [Mol-% bezogen auf  $-\text{CH}-$ ] des Dotierungsmittels  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{Br}_2$  (nach [11]).

von PA mit einigen typischen Dotierungsmitteln. Abbildung 2 gibt eine grobe Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit einiger Materialien, darunter dotiertes PA.

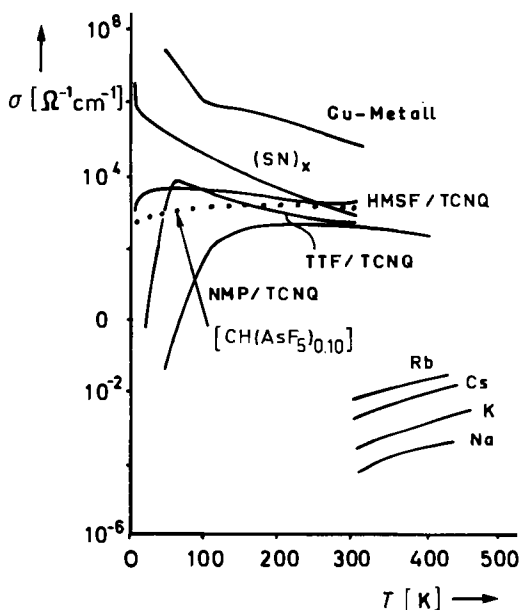
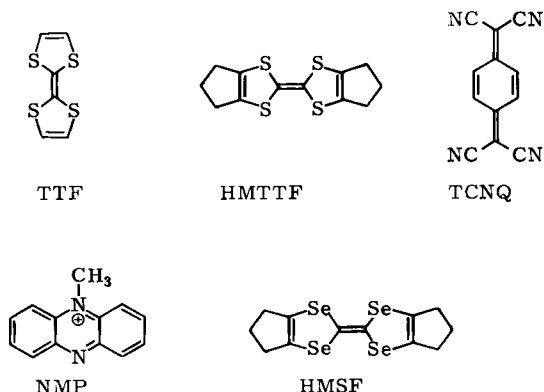


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  einiger organischer CT-Komplexe und leitfähiger Polymere; alle Daten nach [13]. Erklärung der Abkürzungen im Text; bei den mit Rb, Cs, K, Na gekennzeichneten Kurven handelt es sich um die Alkalimetallsalze von TCNQ.

Die Entdeckung von leitfähigem PA fügt sich in die große Forschungsaktivität auf dem Gebiet der organischen Metalle ein. Hierunter versteht man Materialien, die mit den Methoden der organischen Chemie erzeugt werden, jedoch ein ähnliches elektrisches Verhalten wie Metalle zeigen<sup>[12-14]</sup>.

Das bekannteste Beispiel für ein organisches Metall ist der aus Tetrathiofulvalen (TTF) und Tetracyanquinodimethan (TCNQ) entstehende Charge-Transfer-(CT)-Komplex, des-

sen elektrisches Verhalten ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt ist. Daneben sind die Daten zweier weiterer Komplexe von TCNQ, nämlich mit dem *N*-Methylphenazinium-Kation (NMP) und mit Hexamethylen-tetraselenafulvalen (HMSF), eingezeichnet.



Diese CT-Komplexe haben, ebenso wie dotiertes PA, eine über große Bereiche temperaturunabhängige oder sogar – wie es für Metalle typisch ist – mit abnehmender Temperatur zunehmende Leitfähigkeit  $\sigma$ .

Bei Halbleitern nimmt  $\sigma$  mit der Temperatur zu. Ein solches Verhalten zeigen z. B. die Alkalimetallsalze von TCNQ (Abb. 2).

Typisch metallisch verhält sich auch das polymere Schwefelnitrid  $(\text{SN})_x$ , das bei ca. 0.5 K sogar supraleitend wird. Chemie und Physik dieses interessanten und ungewöhnlichen Materials sind vor kurzem ausführlich referiert worden<sup>[15]</sup>. Da es sich offenbar um ein Material sui generis handelt, für das bisher keine Parallelen zu anderen Polymeren oder niedermolekularen Modellverbindungen gezogen wer-

Tabelle 1. Gleichstromleitfähigkeit einiger dotierter Polymere mit den Grundeinheiten (a)–(i) [a].

Grund-einheit	Dotierungs-mittel/ Gegenion	c [b]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
(a) [c]	$\text{I}_2$	0.25	360	[10, 13]
	$\text{Br}_2$ [g]	0.10	0.5	[10, 11]
	$\text{AsF}_5$	0.28	560	[10, 11]
	$\text{AgClO}_4$	0.036 [d]	3.0	[16]
	Naphthalin-natrium	0.28 [e]	80	[10, 11]
(f)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ [f]	0.06 [d]	970	[17]
	$\text{BF}_4^-$	0.25	100	[18]
(b)	$\text{I}_2$	0.10	$3.4 \cdot 10^{-4}$	[19]
(d)	$\text{I}_2$	ca. 0.1	ca. 0.1	[20]
(e)	$\text{AsF}_5$	0.42	145	[21, 22]
	Naphthalin-linkalium	0.57	7	[21, 22]
(g)	$\text{AsF}_5$	1.0	$10^{-3}$	[23, 24]
(h)	$\text{AsF}_5$	ca. 1.0	1	[24, 25]
(i)	$\text{AsF}_5$	0.4	$10^{-3}$	[26]
(j) [h]	$\text{AsF}_5$	0.75	3	[27]

[a] Alle Werte gelten für Raumtemperatur. [b] In mol/mol der Grundeinheit. [c] *cis*-Struktur. [d] Konzentration an  $\text{ClO}_4^-$ . [e] Konzentration an  $\text{Na}^+$ . [f] Träger-elektrolyt bei der anodischen Oxidation. [g] Ausgehend von *trans*-PA. [h] Oligomere mit  $\bar{P}_n \approx 3-5$ .

den konnten, wird im weiteren hierauf nicht mehr eingegangen.

Nach den grundlegenden Beobachtungen von *Heeger* und *MacDiarmid* et al. wurden rasch weitere Polymere bekannt, die durch Dotieren leitfähig werden (Tabelle 1).

Die Bedeutung dieser polymeren Leiter läßt sich aus Tabelle 2 ablesen. Wenn man die pro Gewichtseinheit erreichbare Leitfähigkeit betrachtet, sind leitfähige Polymere nicht mehr weit von den gut leitenden Metallen entfernt. Dies hat natürlich zu Spekulationen über mögliche technische Anwendungen Veranlassung gegeben.

Tabelle 2. Dichte  $\rho$  und Leitfähigkeit  $\sigma$  sowie  $\sigma/\rho$  einiger Materialien.

Material [a]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma/\rho$ [cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> $\Omega^{-1}$ ]
Cu	8.92	$6.5 \cdot 10^5$	$7.6 \cdot 10^4$
Au	19.3	$4.1 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^4$
Fe	7.86	$1.0 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^4$
(SN) <sub>n</sub>	2.3	$3.7 \cdot 10^3$ [b]	$1.6 \cdot 10^3$
Hg	13.6	$1.0 \cdot 10^4$	$7.4 \cdot 10^2$
cis [CH(AsF <sub>6</sub> ) <sub>0.14</sub> ] <sub>n</sub> [c]	0.8	$5.6 \cdot 10^2$	$7.0 \cdot 10^2$
TTF·TCNQ	≈ 1.0	$7 \cdot 10^2$ [d]	$7 \cdot 10^2$
TTF·TCNQ	≈ 1.0	10 [e]	10

[a] Alle Werte wurden bei 300 K gemessen. [b] In Kettenrichtung gemessen [15]. [c] Polyacetylen, dotiert mit AsF<sub>6</sub> (vgl. Tabelle 1). [d] Am Einkristall in Richtung größter Leitfähigkeit gemessen. [e] An polykristalliner Probe gemessen.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Leitfähigkeitsdaten sind jedoch noch keineswegs optimiert, sondern sind nur das Ergebnis erster, tastender Versuche auf diesem Gebiet.

In diesem Beitrag werden die chemische und physikalische Struktur der wichtigsten Polymere, die durch Dotieren leitfähig werden, im Hinblick auf die bei der Dotierung ablaufenden chemischen Reaktionen und auf die Struktur der leitfähigen Komplexe aus Polymeren und Dotierungsmitteln diskutiert. Ferner werden die gemeinsamen Bau- und Funktionsprinzipien der organischen Metalle und der leitfähigen Polymere aufgezeigt und vor dem Hintergrund der derzeitigen Vorstellungen über die Natur der Ladungsträger und Transportprozesse in organischen Metallen behandelt.

## 2. Polyacetylen (PA)

### 2.1. Synthese

Die meisten Untersuchungen der Struktur, der Leitfähigkeit, der optischen und der magnetischen Eigenschaften von reinem und von dotiertem Polyacetylen wurden bisher an Material durchgeführt, das nach einer von *Shirakawa* und *Ikeda*<sup>[28, 29]</sup> beschriebenen Technik hergestellt wird. Nach dieser „Shirakawa-Technik“ wird Acetylen auf die ruhende Oberfläche einer konzentrierten Lösung eines Ziegler-Katalysators in einem inerten Lösungsmittel geblasen. Der für diesen Zweck am besten geeignete Ziegler-Katalysator besteht aus Titanatetra(1-butanolat) und Triethylaluminium. Es bildet sich augenblicklich eine dünne Schicht von Polyacetylen, die auf der Oberfläche schwimmt. Die schwarz-glänzende Schicht, deren Dicke, je nach der Menge des verwendeten Acetylens, zwischen 1  $\mu$ m und einigen mm beträgt, kann unverseht vom Reaktionsmedium abgehoben und nach Reinigungs- und Trocknungsoperationen durch geeignetes Dotieren leitfähig gemacht werden. Eine vielbenutzte Variante dieser Technik besteht darin, das Innere von Glasgefäßen oder die Oberfläche von Glasplatten mit einer kapillaren

Schicht der Katalysatorlösung zu benetzen, Acetylen in der gewünschten Menge aufzublasen und so eine dünne Schicht des Polymers auf einem inerten Träger zu erzeugen<sup>[29]</sup>. Die komplexe, übermolekulare Struktur der entstandenen Schichten, die der eines Hartschaums ähnelt, wird im folgenden Abschnitt genauer beschrieben. Die fälschlicherweise als Filme bezeichneten Schichten<sup>[10, 11]</sup> sind inhomogene Netzwerke geringer Dichte; das Netzwerk wird aus Aggregaten morphologischer Grundeinheiten, also einzelner kompakter Partikel von Polyacetylen aufgebaut. Die innere Beschaffenheit der Schichten wird durch Abbildung 3 verdeutlicht. Makroskopisch erwecken die Schichten jedoch den Eindruck kompakter Filme mit silbrigem, fast metallischem Glanz.

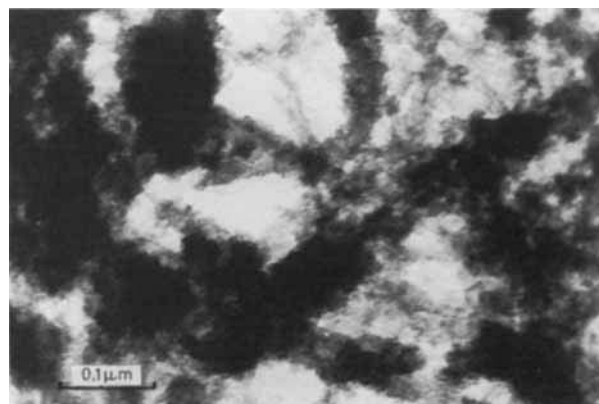


Abb. 3. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme einer nach der Shirakawa-Technik [29] hergestellten PA-Schicht.

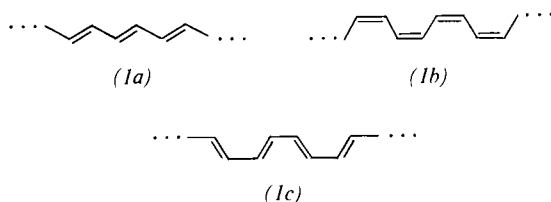
Der bei der Shirakawa-Technik angewendete Katalysator wurde für die Polymerisation von Acetylen erstmals von *Natta* et al. bereits 1958 beschrieben<sup>[30]</sup>. *Natta*, der mit seiner Arbeitsgruppe umfangreiche Untersuchungen zur Polymerisation von Acetylen mit Ziegler-Katalysatoren durchgeführt, aber nur wenig publiziert hat<sup>[31]</sup>, konnte zeigen, daß Polyacetylen als unlösliches, teilkristallines, rotes Pulver entsteht, wenn das Monomer unter Rühren in eine Lösung des Katalysatorsystems in Kohlenwasserstoffen eingeblasen wird. Die röntgenographischen Daten führten die Mailänder Arbeitsgruppe zu dem korrekten Schluß, daß *trans*-Polyacetylen entstanden war<sup>[30]</sup>.

Aufgrund der Unlöslichkeit und oxidativen Unbeständigkeit von PA gelang es nicht, das Polymer in Formen zu bringen, die für eine Anwendung oder für Messungen der Festkörpereigenschaften geeignet erschienen. Vor diesem Hintergrund ist verständlich, daß die von *Shirakawa* et al.<sup>[28, 29]</sup> entwickelte Technik zur Erzeugung frei tragender Schichten fast beliebiger Ausdehnung ein beachtlicher Fortschritt war. Von diesen dünnen Filmen konnten *Shirakawa* und *Ikeda* ausgezeichnet aufgelöste IR-<sup>[28]</sup> und Raman-Spektren<sup>[32]</sup> erhalten, die es ermöglichten, die Banden den mit der Normalkoordinatenanalyse berechneten Schwingungen des Polymers zuzuordnen. Bei Polymerisationstemperaturen  $\leq 255$  K entsteht im wesentlichen *cis*-PA (*1b*), bei Temperaturen oberhalb 373 K ausschließlich *trans*-PA (*1a*)<sup>[28, 29]</sup>.

Im Zwischenbereich werden Polymere mit einem Gehalt an *trans*-Strukturen gebildet, der proportional zur Polymerisationstemperatur wächst. Die spektroskopischen Daten deuten jedoch darauf hin, daß es sich nicht um statistische Copolymere aus Grundeinheiten mit *cis*- bzw. *trans*-Bindungen handelt, sondern um Blockcopolymere aus *cis*- und *trans*-PA

mit einer von der Temperatur abhängigen Blocklängenverteilung<sup>[28]</sup>.

Es ist wahrscheinlich, daß die Dreifachbindung stets im Sinne einer *cis*-Insertion geöffnet wird und die *trans*-Struktur (1a) erst durch thermische Isomerisierung des zunächst gebildeten Polymers (1b) entsteht.



*cis*-PA ist thermisch instabil und isomerisiert schon bei 0 °C langsam, oberhalb 100 °C schnell und irreversibel zum thermodynamisch stabilen *trans*-Isomer<sup>[32–35]</sup>. Die *trans*-*cis*-soide Struktur (1c) ist bisher experimentell noch nicht nachgewiesen worden, wird aber als Zwischenzustand bei der thermischen *cis*-*trans*-Isomerisierung diskutiert<sup>[36]</sup>.

Die von Natta et al. beschriebene Polymerisation von Acetylen mit Ziegler-Katalysatoren wurde von zahlreichen weiteren Arbeitsgruppen untersucht; dabei fand man auch andere katalytisch aktive Systeme, die nicht eigentlich den Ziegler-Katalysatoren zugeordnet werden können.

Tabelle 3. Einige katalytisch aktive Systeme für die Polymerisation von Acetylen.

Katalysatorsystem	Lit.
Ti(OR) <sub>4</sub> + AlR <sub>3</sub>	[28, 30, 40, 41]
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NaBH <sub>4</sub> (EtOH)	[37]
NiX <sub>2</sub> [a] + PPh <sub>3</sub> (unter Druck)	[42]
NiX <sub>2</sub> + PPh <sub>3</sub> + NaBH <sub>4</sub>	[43]
CoX <sub>2</sub> + PPh <sub>3</sub> + NaBH <sub>4</sub>	[44]
Fe(dmgl) <sub>2</sub> py + AlEt <sub>3</sub>	[45]
Fe(acac) <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	[46]
FeCl <sub>3</sub> + PhMgBr	[47]
Ni(CO) <sub>2</sub> + PPh <sub>3</sub>	[48]

[a] X = Halogen.

Die wichtigsten dieser Systeme sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Unter ihnen verdient das von Luttinger<sup>[37]</sup> angegebene, aus der Reaktion von Cobalt- oder Nickelsalzen mit NaBH<sub>4</sub> entstehende, katalytisch sehr aktive System besondere Beachtung. Mit diesem Katalysator kann Acetylen unter Normaldruck in vielen Lösungsmitteln, darunter sogar Wasser, also ohne Ausschluß von Feuchtigkeit, polymerisiert werden. Die Polymerisation verläuft in Ethanol zwischen –80 und 20 °C<sup>[38, 39]</sup>. Wird Acetylen unter Rühren in die gekühlte Lösung eingeleitet und die Polymerisation bei –30 °C durchgeführt, so entsteht *cis*-Polyacetylen als voluminöse Masse feinsten kristallinen Partikel. Bei der Polymerisation auf der Oberfläche kapillarer Filme der Katalysatorlösung auf inerten Trägern erhält man dünne Schichten, die sich nach dem Reinigen und Trocknen nicht von den nach der Shirakawa-Technik erzeugten „Filmen“ unterscheiden; sie haben den gleichen morphologischen Aufbau, und innerhalb der Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsuntersuchungen werden auch die gleichen elektrischen Daten wie bei Shirakawa-Material erhalten. Abbildung 4 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme einer derartigen dünnen Schicht.

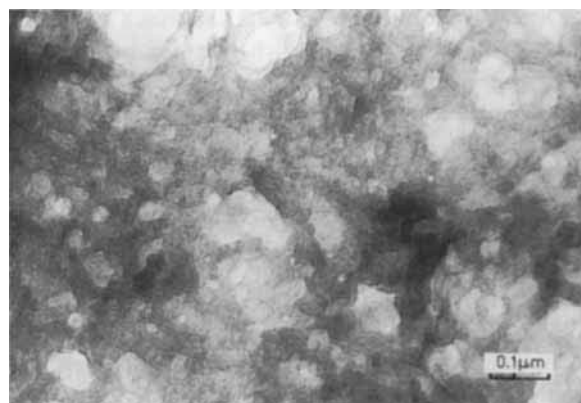


Abb. 4. TEM-Aufnahme einer dünnen PA-Schicht, die über dem Luttinger-Katalysator [37] nach dem in [39] angegebenen Verfahren erzeugt wurde.

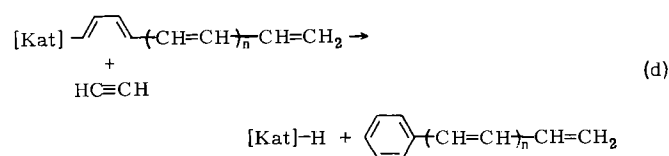
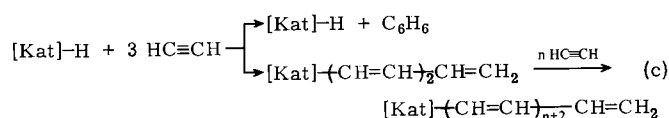
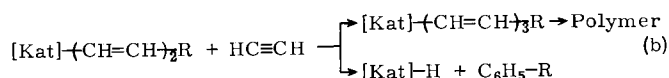
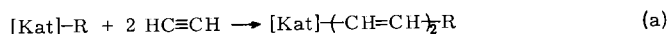
Das nach Luttinger hergestellte *cis*-PA kann thermisch in *trans*-PA umgelagert werden. Die Isomerisierung läuft bei Raumtemperatur deutlich langsamer ab als bei dem nach Shirakawa erzeugten Material und erfolgt innerhalb von Minuten bei ca. 150 °C. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den beiden Materialien wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

## 2.2. Polymerisationsmechanismus und Molekulargewicht

Über den Mechanismus der Polymerisation von Acetylen ist wenig bekannt. Die meisten Ziegler-Katalysatoren cyclomerisieren Acetylen zu Benzol, Cyclooctatetraen, Styrol und ähnlichen Produkten<sup>[40, 41, 49–51]</sup>. PA entsteht lediglich als Nebenprodukt in geringen Ausbeuten. Ähnliches gilt auch für die anderen Katalysatorsysteme, namentlich für die auf Nickel als Schwermetallkomponente basierenden<sup>[50]</sup>. Der von Natta angegebene und in der Shirakawa-Technik verwendete Katalysator ist ebenso wie der von Luttinger auf eine maximale Ausbeute an PA optimiert. Die Cyclomerisierung läuft aber auch in diesen Systemen als Nebenreaktion ab.

Ein Reaktionsmechanismus sollte daher die simultane Bildung cyclischer Oligomere und linearer Polymere erklären.

Ikedo und Tamaki<sup>[51]</sup> haben ferner gezeigt, daß bei der Verwendung des typischen Ziegler-Katalysators TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub> Ethylbenzol in kleinen Mengen entsteht, und daß die Ethylgruppen aus dem Katalysator stammen.



Schema 1.

Ohne über die Stereochemie des katalytisch aktiven Komplexes zu spekulieren, ergibt sich daher der in Schema 1 zusammengefaßte Mechanismus.

Nach diesen Vorstellungen werden Benzol, Styrol, Cyclooctatetraen etc. durch Übertragungsreaktionen mit dem Monomer bei den Polymerisationsgraden 3 bzw. 4 gebildet; die Kettenlänge des eigentlichen Polymers wird durch Übertragung mit dem Monomer, z. B. nach Gl. (d), bestimmt. Hierbei können unter anderem Vinyl- und Phenyl-Endgruppen entstehen.

Die Unlöslichkeit des Polymers hat bisher eine direkte Bestimmung der Endgruppen und des Molekulargewichts verhindert. Erst vor kurzem ist es gelungen, lösliche Derivate des Polyacetylens durch polymeranaloge Umsetzung zu gewinnen, an denen sich das Molekulargewicht und dessen Verteilung bestimmen lassen. Für die Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus der dotierten Polymere ist diese Information ebenfalls von Bedeutung.

Lösliche Derivate des Polyacetylens können unter bestimmten Voraussetzungen durch Chlorierung oder Hydrierung erhalten werden. Bereits Natta et al.<sup>[30]</sup> haben beschrieben, daß Polyacetylen bei 0–5 °C zwar rasch und fast quantitativ die berechnete Menge Chlor aufnimmt, doch entsteht dabei ein farbloses unlösliches Produkt mit Eigenschaften, die denen von nachchloriertem Polyvinylchlorid ähneln.

Chloriert man jedoch PA, das nach dem Verfahren von Lutinger<sup>[37]</sup> bei  $T \leq 243$  K hergestellt worden ist, unmittelbar nach Abbruch der Polymerisation, so entsteht ein vollkommen lösliches, chloriertes PA<sup>[52,53]</sup>. Wird das nach Lutinger erhaltene PA jedoch einige Zeit bei –30 °C gelagert, so verbleibt nach der Chlorierung ein mit der Lagerzeit zunehmender, unlöslicher Anteil (Abb. 5). Die Zunahme der Menge des Unlöslichen kann als ein grobes Maß für die selbst bei dieser tiefen Temperatur spontan ablaufenden Vernetzungsreaktionen des Polymers betrachtet werden.

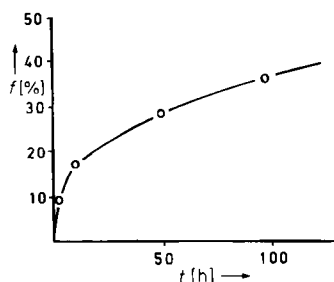


Abb. 5. Anteil  $f$  des durch spontane Vernetzung nicht mehr in lösliches, chloriertes Produkt überführbaren Polyacetylens in Abhängigkeit von der Lagerzeit  $t$  bei –30 °C.

Etwas quantitativer gelingt der Nachweis der Vernetzung durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) des jeweils löslichen Anteils. Abbildung 6 zeigt die durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung für chloriertes PA, das über einem Lutinger-Katalysator synthetisiert, bei 0 °C aufgearbeitet und sofort chloriert, bzw. 2 oder 16 h vor der Chlorierung bei 0 °C gelagert worden war. Der Mittelwert des Molekulargewichts  $\bar{M}_n$  steigt hierbei von 5900 (entsprechend einem Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n \approx 100$ ) für das native PA auf 9100 nach 2 h und 12800 nach 16 h an. Gleichzeitig verbreitert sich die Verteilung, wie für eine Vernetzung zu erwarten, und die Ausbeute an löslichem Produkt nimmt ab.

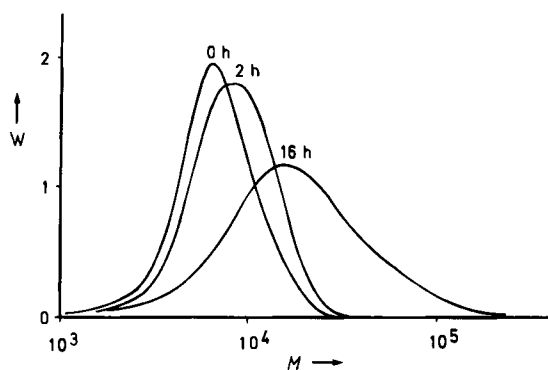
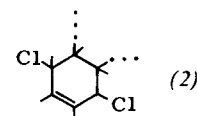


Abb. 6. Molekulargewichtsverteilung des durch Chlorierung erhaltenen löslichen PA-Derivats. Chloriert wurde unmittelbar nach der Synthese sowie nach 2 h und nach 16 h Lagerzeit bei 0 °C.  $w$  = logarithmische Häufigkeit.

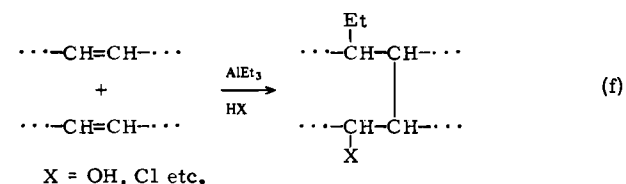
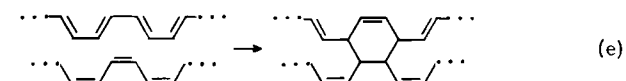
Bei der Chlorierung werden nur ca. 75% der auf die Zahl der Doppelbindungen berechneten Chlormenge aufgenommen. IR- und NMR-Spektren weisen darauf hin, daß Strukturen des Typs (2), die durch intramolekulare Cyclisierung



bei der Chlorierung entstehen können, das Defizit an Chlor hervorrufen. Das nach dem Shirakawa-Verfahren synthetisierte PA läßt sich in keinem Fall durch Chlorierung vollständig löslich machen; nur wenn in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei  $T \leq 243$  K polymerisiert wird, gelingt es, einen löslichen Anteil aus dem chlorierten PA zu extrahieren, dessen GPC-Elutionskurve dem eines stark gealterten, d. h. hochverzweigten Lutinger-Polymers entspricht.

Man muß aus diesen Ergebnissen schließen, daß Polyacetylen zu spontanen Vernetzungsreaktionen neigt, und daß bei der Polymerisation nach Shirakawa bereits während der Reaktion, vielleicht unter Beteiligung von Bestandteilen des Katalysatorsystems, Vernetzung eintritt.

Mögliche Vernetzungsreaktionen sind Cycloadditionen vom Typ der Diels-Alder-Reaktion [Gl. (e)] oder Additionsreaktionen [Gl. (f)] unter Beteiligung von Katalysatorbruchstücken (bei Ziegler-Katalysatoren).

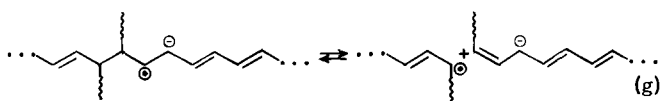


Unter Berücksichtigung der morphologischen Struktur ist davon auszugehen, daß die Vernetzungs- und Verzweigungsreaktionen vorzugsweise in den fehlgeordneten Grenzschichten der einzelnen Partikel des Polymers ablaufen und unter anderem auch durch die Bildung von Kristall- und Konformationsdefekten während der *cis-trans*-Isomerisierung begünstigt werden<sup>[52]</sup>. Für Überlegungen zum Mechanismus und für das Maßschneidern gewisser Materialeigenschaften ist weiterhin von Interesse, daß der Polymerisationsgrad der

nativen Polymere, soweit Luttinger-Katalysatoren verwendet werden, weitgehend unabhängig von Art und Konzentration des Metallsalzes ist. Er hängt auch nicht vom Umsatz ab und wird durch die Temperatur nur wenig beeinflusst<sup>[53]</sup>.

Ähnliches scheint auch für das mit Ziegler-Katalysatoren erzeugte Material zu gelten. Nach Shirakawa et al.<sup>[54,55]</sup> nimmt PA, das mit Naphthalinnatrium oder -kalium behandelt („dotiert“) wurde, bei 175–260 °C innerhalb von ca. 20 h unter Druck Wasserstoff auf; dabei entsteht lösliches Polyethylen mit einem mittleren Molekulargewicht von  $5700 < \overline{M}_n < 7900$  bei einer Uneinheitlichkeit von 1.4. Dies entspricht Polymerisationsgraden von 200–300.

Bei der Reaktion von PA mit z. B. Naphthalinkalium entstehen im Polymer Strukturen mit dem Charakter von Radikalanionen, die unter anderem durch Reaktion mit Methanol nachgewiesen werden können; dadurch tritt schon eine teilweise Hydrierung ein<sup>[56]</sup>. Für den Verlauf der Hydrierung von Polymeren, die vernetzt oder verzweigt sind, muß unter den angegebenen Bedingungen ein Bindungsbruch an den Verzweigungsstellen [Gl. (g)] in Betracht gezogen werden<sup>[57]</sup>.



Die Ergebnisse der Hydrierung lassen daher bestenfalls Schlüsse auf die mittlere Länge der einzelnen Zweige und damit auf den Zustand der Ketten vor Eintritt der Vernetzung zu. Der Zustand des teilweise verzweigten oder vernetzten Systems kann dagegen mit der Methode der Chlorierung untersucht werden, da Kettenbrüche hier nicht zu erwarten sind.

Die bei PA-Schichten („Filmen“) beobachtete hohe mechanische Festigkeit<sup>[52]</sup> kann also nur durch nachträgliche Vernetzung der einzelnen morphologischen Untereinheiten über Reaktionen zwischen den jeweiligen Grenzflächen erklärt werden. Sie kann nicht durch das hohe Molekulargewicht des nativen Polymers bedingt sein.

### 2.3. Morphologie und Kristallstruktur

Die Polymerisation von Acetylen verläuft unter simultaner Kristallisation des Polymers. Hierbei entstehen, weitgehend unbeeinflusst durch Katalysatortyp und Konzentrationsverhältnisse, stets die gleichen morphologischen Strukturen<sup>[38,39]</sup>. Wie Abbildung 3 und 4 zu entnehmen ist, besteht das polymere Produkt aus Anhäufungen sehr kleiner Partikel, die sich zu netzwerkartigen Strukturen zusammenlagern. Als kleinste morphologische Baueinheit können Lamellen von unregelmäßiger Gestalt identifiziert werden, die ca. 50–100 Å dick sind und einen mittleren Durchmesser bis zu 2000 Å aufweisen. Diese zu einem lockeren Netzwerk aggregierten Einheiten erwecken bei oberflächlicher Betrachtung den Eindruck eines Netzwerkes aus unregelmäßigen Fasern. Dieser Eindruck entsteht besonders leicht bei der Betrachtung *nur* schlecht aufgelöster, rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der dünnen Schichten, die mit der Shirakawa-Technik erzeugt wurden<sup>[11,29,58]</sup>. Da bei dieser Technik sehr hohe Katalysator-Konzentrationen angewendet werden, bilden sich bei der Aufarbeitung auch Metallhydroxid-Gele, die bei der elektronenmikroskopischen Präparation zu einer Reihe von Artefakten Veranlassung geben, die als PA-Strukturen mißdeutet wurden<sup>[59]</sup>.

Als Fasern oder Fibrillen bezeichnet man Texturen, in denen die Molekülketten in Kristalliten vorzugsweise parallel zu einer ausgezeichneten morphologischen Richtung orientiert sind, die Faserachse genannt wird. Solche Texturen ergeben bei der Röntgen- oder Elektronenbeugung „Faserdiagramme“, die – grob gesprochen – einen ähnlichen Informationsgehalt haben wie die Röntgen-Drehkristallaufnahmen eines nach einer Hauptachse aufgestellten Einkristalls. Bei kristallisationsfähigen Polymeren erhält man faserförmige und deshalb, bezogen auf die Kettenrichtung, orientierte Präparate durch mechanisches Verstrecken teilkristalliner Filme oder durch Verspinnen der Schmelze oder Lösung. Letzteres kann als Kristallisation im Schergradienten verstanden werden.

Bei Polyacetylen, das in statu nascendi kristallisiert, war es bisher nicht möglich, durch nachträgliches Verstrecken Schichten mit einer Fasertextur zu erhalten.

Zwar wird beschrieben, daß Schichten, die nach der Shirakawa-Technik hergestellt und sofort nach der Synthese auf die dreifache Länge verstreckt wurden, eine optische und elektrische Anisotropie aufweisen<sup>[52]</sup>, doch sind diese Schichten röntgenographisch nahezu isotrop. Das Verhältnis der Leitfähigkeit parallel zur Verstreckrichtung zu der senkrecht dazu ( $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \geq 10$ ;  $\sigma_{\parallel} \geq 3000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), das für mit AsF<sub>5</sub> dotiertes PA beobachtet wurde<sup>[11]</sup>, kann auch auf eine Änderung des Perkulationsverhaltens (vgl. Abschnitt 3.3) zurückgeführt werden, ohne daß eine großräumige Kettenorientierung angenommen werden muß. Informationen über die Kristallstruktur und die Kettenrichtung sowie deren Beziehung zu den morphologischen Strukturen sind über die Elektronenstreuung erhältlich. Über die wichtigsten Resultate solcher Untersuchungen wird im folgenden berichtet<sup>[39,57]</sup>.

Das Beugungsmuster von Präparationen aus *cis*-PA, wie sie auch für die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3 und 4 benutzt wurden, besteht aus Debye-Ringen, selbst wenn die kleinste Beugungsapertur gewählt wird, entsprechend einer Fläche auf dem Präparat von ca. 1000 Å Durchmesser. Die meisten Stellen eines derartigen Präparats ergeben Debye-Muster, in denen die Ringe als *hk0*-Reflexe indiziert werden können. Nur selten werden Muster mit dem 001-Reflex erhalten. Man muß daher schließen, daß die morphologischen Grundeinheiten, bezogen auf die Streugeometrie, vorzugsweise uniaxial orientiert sind, und zwar so, daß der Elektronenstrahl parallel zur Kettenrichtung einfällt. Nur in seltenen Fällen, wenn der Elektronenstrahl eine Anhäufung von

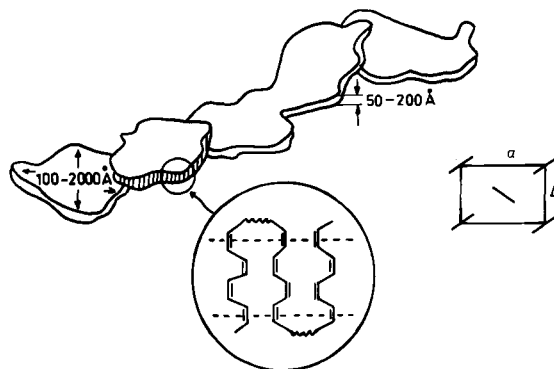


Abb. 7. Morphologische Einheiten in jungfräulichem *cis*-PA und ihre Aggregation zu Clustern [39]. Die Ketten verlaufen senkrecht zu den Deckflächen der Lamellen. Kettenfaltung ist anzunehmen. Die Kettenpackung in der *a,b*-Ebene ist angedeutet; der Stellwinkel ist jedoch willkürlich angenommen.

Lamellen senkrecht zu deren Stirnflächen trifft, kann der 001-Reflex auftreten.

Daraus ergibt sich das in Abbildung 7 skizzierte Modell der morphologischen Struktur und Kettenanordnung in *cis*-PA. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Kettenlängenbestimmung (Abschnitt 2.2) ist anzunehmen, daß die Ketten innerhalb der Lamellen mehrfach gefaltet vorliegen, denn die beobachteten Kettenlängen übertreffen die Dicke der Lamellen um ein Vielfaches. Es ist wahrscheinlich, daß mehrere Lamellen durch gemeinsame Ketten („Verbindungsmoleküle“) miteinander verbunden sind, doch lassen sich hierzu noch keine genauen Angaben machen.

Tabelle 4. Daten der Elementarzellen von *cis*- und *trans*-PA [63] bei 120 K bzw. 300 K.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å] [a]	$\gamma$	<i>Z</i>	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]
<i>cis</i> -PA orthorhombisch	7.74	4.32	4.47	90	2	1.16
<i>trans</i> -PA Modifikation I orthorhombisch	5.62	4.92	2.592	90	2	1.2
Modifikation II monoklin	3.73	3.73	2.44	98	1	1.27

[a] Kettenrichtung.

Aufgrund von 16 beobachteten Reflexen ergeben sich die in Tabelle 4 angegebenen Daten der Elementarzelle von *cis*-PA in guter Übereinstimmung mit den Werten, die bereits von *Baughman* et al.<sup>[60,61]</sup> aus Röntgen-Daten abgeschätzt worden waren. Lediglich über die Raumgruppe besteht noch Unsicherheit; wenn die von *Baughman* angegebene Raumgruppe *Pmna* richtig wäre, dürfte der von *Lieser* et al.<sup>[39]</sup> beobachtete 001-Reflex nicht auftreten. Auch der Stellwinkel der Ketten, d. h. der Winkel zwischen der Kettenebene und der *a*-Achse, kann nach den vorliegenden Daten noch nicht angegeben werden. *Baughman* et al.<sup>[60,61]</sup> haben zu diesem Problem Packungsrechnungen durchgeführt, deren Resultat jedoch stark von den Voraussetzungen abhängt. Theoretische Betrachtungen über die Zwischenketten-Wechselwirkungen setzen die Kenntnis des Stellwinkels voraus; daher ist dessen experimentelle Bestimmung ein wichtiges Ziel.

Die Qualität der bisher verfügbaren Streudaten reicht noch nicht aus, um eine brauchbare Strukturanalyse – mit genauen Bindungslängen und Bindungswinkeln – durchzuführen. Die zahlreichen quantenchemischen Rechnungen zur elektronischen Struktur und zu den Bindungsverhältnissen in PA beruhen daher auf experimentell nicht gesicherten Annahmen über Atomabstände und Bindungswinkel.

*trans*-PA erhält man durch Tempern von *cis*-PA bei 100–150 °C. Die Reaktion verläuft als Phasenumwandlung ohne erkennbare Änderung der Morphologie. Anders als vor der Phasenumwandlung wird nun bei der Elektronenbeugung ein Debye-Ring des relativ starken 002-Reflexes beobachtet. Dies deutet an, daß die Ketten im Verlauf der Phasenumwandlung innerhalb der Lamellen kippen und nun vorzugsweise in einer Orientierung schräg zur Lamellendeckfläche liegen.

Eine weitere Modifikation von *trans*-PA stellte *W. H. Meyer*<sup>[62,63]</sup> durch Polymerisation unter extremen Scherbedingungen her. Nach *Meyer* erhält man faserförmiges PA, wenn Acetylen mit dem üblichen Ziegler-Katalysator im Spalt einer Couette-Anordnung polymerisiert wird, d. h. innerhalb des ca. 1–2 mm breiten Spaltes zwischen einem mit

1000 Umdrehungen pro Minute rotierenden Zylinder und der Wand eines zylindrischen Reaktionsgefäßes. Auf dem Zylinder scheidet sich *trans*-PA als dünne, orientierte Schicht ab. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme solcher Schichten ist in Abbildung 8 gezeigt.

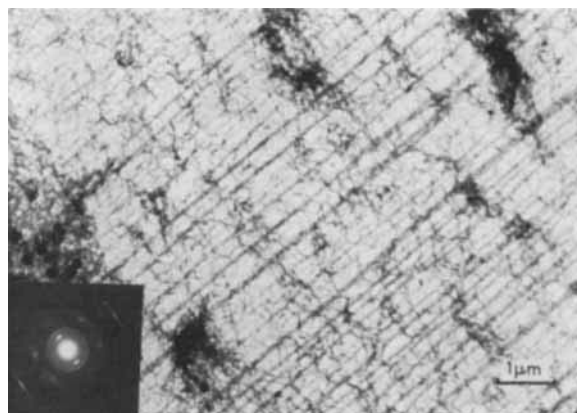


Abb. 8. Morphologie von PA, das unter extremen Scherbedingungen synthetisiert wurde; kleines Bild: Elektronenbeugungsdiagramm.

Aus dem Elektronenbeugungsdiagramm geht hervor, daß es sich um eine wohlorientierte Anordnung faserförmiger Kristalle des Polymers handelt. Die Analyse des Faserdiagramms ergibt die in Tabelle 4 unter Modifikation I angeführten Daten der Elementarzelle. Modifikation I unterscheidet sich von der unter normalen Bedingungen erhaltenen Form des *trans*-PA (Modifikation II) durch einen höheren Symmetriehalt, hat allerdings infolge des unerwartet großen Wertes der Faserperiode eine geringere Dichte als Modifikation II. Als Faserperiode bezeichnet man den Identitätsabstand in Kettenrichtung. Nimmt man z. B. Werte von 1.35 Å und 1.46 Å für die Bindungslängen der Doppel- bzw. Einfachbindung an, so errechnet sich ein Bindungswinkel von ca. 135° für *trans*-PA in Modifikation I, während sich der erwartete Wert von 120° aus den Daten von Modifikation II ergibt.

Zwischen den Elementarzellen von *cis*- und *trans*-PA gibt es eindeutige kristallographische Beziehungen, die es ermöglichen, die Phasenumwandlung als Scherdeformation zu deuten und das Auftreten von Zwillingen vorherzusagen<sup>[63]</sup>. Diese Zwillinge führen zu Phasengrenzen oder Domänenwänden mit Komponenten quer zur Kettenrichtung selbst in dem nach *Meyer* erzeugten, gut orientierten und faserförmigen *trans*-PA.

Im übrigen läßt sich die Modifikation II auch als eine stark gestörte Packung der Modifikation I deuten, wenn nur die Kettenpackung zu diskutieren ist<sup>[63]</sup>.

Obleich aus den vorhandenen Daten exakte Angaben über Bindungswinkel und -längen nur mit großer Unsicherheit abgeleitet werden können, besagen die röntgenographischen Ergebnisse doch eindeutig, daß im Polymer unterschiedlich lange Doppel- und Einfachbindungen vorliegen. Dies ist in Einklang mit den spektroskopischen Daten, insbesondere denen aus resonanzverstärkten Ramanspektren<sup>[32]</sup>.

Im Resonanz-Ramanspektrum von *trans*-PA erscheinen zwei starke Banden bei 1474 cm<sup>-1</sup> und 1080 cm<sup>-1</sup> sowie eine schwächere bei 1016 cm<sup>-1</sup>. In Übereinstimmung mit der Deutung der Spektren von Oligoenen, Carotinoiden und ähnlichen ungesättigten Verbindungen wird die Bande bei 1474 cm<sup>-1</sup> der Doppelbindung, die Bande bei 1080 cm<sup>-1</sup>

der Einfachbindung zugeordnet. Entsprechende Spektren von reinem *cis*-PA sind wegen der im Laserstrahl stattfindenden *cis-trans*-Isomerisierung praktisch nicht erhältlich. In den Ramanspektren von *cis*-PA bei  $-78^{\circ}\text{C}$  sind jedoch eine starke Bande der Doppelbindung bei  $1552\text{ cm}^{-1}$  und zwei Banden der Einfachbindung bei  $1262\text{ cm}^{-1}$  und  $920\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Hieraus ergibt sich in Einklang mit den IR-Daten, daß die *cis-trans*-isomere Form von PA (*1c*) vorliegt<sup>[32]</sup>.

Eine Normalkoordinatenanalyse für *cis*- und *trans*-PA<sup>[28]</sup> ermöglicht eine Zuordnung der IR-aktiven Banden. Das IR-Spektrum von *trans*-PA enthält lediglich Banden bei  $3013\text{ cm}^{-1}$  (C—H-Valenzschwingung),  $1292\text{ cm}^{-1}$  (C—H-in-plane-Deformationsschwingung) und  $1015\text{ cm}^{-1}$  (C—H-out-of-plane-Schwingung). Die  $1015\text{ cm}^{-1}$ -Bande ist sehr stark und kann als diagnostisches Merkmal genutzt werden. *cis*-PA zeigt unter anderem starke Banden bei  $1329\text{ cm}^{-1}$  (C—H-in-plane-Deformationsschwingung),  $740\text{ cm}^{-1}$  (C—H-out-of-plane-Deformationsschwingung) und  $446\text{ cm}^{-1}$  (C—C-Deformation). Shirakawa und Ikeda<sup>[28]</sup> haben auch die Spektren von deuteriertem und teildeuteriertem PA untersucht.

Die hochaufgelösten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von festem *cis*- und *trans*-PA wurden mit der Protonen-Verstärkungs-Methode bei Probenrotation unter dem magischen Winkel („magic-angle-spinning“-Technik) erhalten<sup>[64]</sup>. Die chemische Verschiebung der C-Atome in *trans*-PA beträgt  $+139$  ( $\delta$ -Wert, bezogen auf TMS) und ähnelt damit derjenigen der zentralen C-Atome von Butadien ( $+137.2$ ) und *trans*-Hexatrien ( $+137.4$ ). Die chemische Verschiebung der C-Atome des *cis*-Polymers ( $+129$ ) liegt nahe bei der für die C-Atome des Benzols ( $+128$ ). Daneben tritt in diesen Spektren noch ein kleiner Peak bei höherem Feld auf, der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen zugeschrieben wird. Diese entstehen in den spontan ablaufenden Vernetzungsreaktionen.

Das UV/VIS-Spektrum von *cis*-PA enthält eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei  $594\text{ nm}$  und einer Schulter bei  $560\text{ nm}$ ; eine kontinuierliche, unstrukturierte Absorption erstreckt sich mit abnehmender Intensität bis in das UV-Gebiet. Eine dünne Schicht von *cis*-PA erscheint in der Durchsicht weinrot. Aufgrund der komplexen Morphologie ist ein Extinktionskoeffizient bisher nicht exakt anzugeben; am Absorptionsmaximum muß er jedoch etwa  $10^5$ – $10^6\text{ cm}^{-1}$  betragen<sup>[11]</sup>. *trans*-PA erscheint in der Durchsicht tiefblau. Das breite, unstrukturierte Maximum liegt bei  $700\text{ nm}$ .

Bisher wurden diese Spektren als die der unendlich ausge dehnten Kette von *cis*- bzw. *trans*-PA angesehen. Ob dies im Lichte der nun vorliegenden Kenntnisse der Realstruktur der Proben noch haltbar ist, muß genauer untersucht werden. Es ist jedenfalls davon auszugehen, daß in den morphologischen Grundeinheiten eine einzelne Kette im Mittel nicht über mehr als 20–40 Doppelbindungen ungestört aus gestreckt werden kann. Entweder beendet dann eine Vernetzungsreaktion die Abfolge der konjugierten Bindungen, oder die Kette geht über Konformationsdefekte in Wirrlagen auf der Lamellenoberfläche über. Ferner sollte untersucht werden, inwieweit eine Längenverteilung der effektiv konjugiert vorliegenden Sequenzen und Kristallitgrößen-Effekte die Breite der Absorptionsbanden verursachen; bei den strukturell verwandten Polydiacetylenen, die als perfekte Kristalle herstellbar sind, können in Abwesenheit solcher Defekte stärker strukturierte Spektren mit wesentlich geringerer Halbwertsbreite erhalten werden<sup>[65]</sup>.

## 2.4. Copolymere

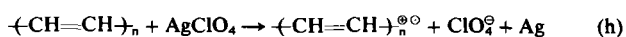
Acetylen kann durch die Shirakawa-Technik mit 1-Alkinen wie 1-Propin, 1-Hexin, Phenylacetylen oder Propargylalkohol copolymerisiert werden<sup>[50]</sup>. Diese Monomere allein ergeben unter den Bedingungen der Acetylen-Polymerisation nur cyclische Oligomere oder lineare Polymere von geringem Polymerisationsgrad<sup>[40,48]</sup>. Bei der Copolymerisation von Acetylen mit 1-Hexin<sup>[38]</sup> oder 1-Propin<sup>[66]</sup> entstehen Copolymergemische; mit zunehmendem Gehalt an 1-Hexin steigt der Anteil eines in Toluol löslichen, Comonomer-reichen Polymers oder besser Oligomers an. Die löslichen Copolymere haben Molekulargewichte von 500–1500 und neigen zu rascher Autoxidation.

Die Morphologie der Acetylen/1-Propin-Copolymere unterscheidet sich sehr von der des reinen, nach der Shirakawa-Technik erzeugten Polyacetylens. Dünne Schichten bestehen aus einer Anhäufung irregulärer Klümpchen, die bei höherem Gehalt an Comonomeren zu glatten Flächen verfilmen. Trotzdem wird bei der Behandlung mit gasförmigem  $\text{AsF}_5$  eine ähnliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet wie bei reinem PA. Die Endwerte von  $\sigma$  sinken jedoch mit zunehmendem Comonomergehalt beträchtlich, was Chien et al.<sup>[66]</sup> auf eine zunehmende Störung der Planarität der konjugierten Hauptkette zurückführen.

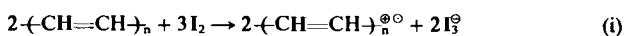
## 2.5. Chemische Reaktionen zur Verbesserung der Leitfähigkeit

Trotz der vielfältigen Schwierigkeiten, die bisher eine exakte Charakterisierung von PA verhindert haben, wird allgemein angenommen, daß der in Abbildung 1 dargestellte Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ursächlich mit einer chemischen Reaktion zwischen Polymer und Dotierungsmittel zusammenhängt<sup>[16,57,67,68]</sup>. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer Ladungsübertragung vom Dotierungsmittel auf das Polymer. Es entsteht ein ionischer, entlang der Kette delokalisierte Zustand des Polymers sowie ein Gegenion, das sich aus dem Dotierungsmittel bildet.

Alle Reaktionen, die einen Leitfähigkeitsanstieg zur Folge haben, lassen sich als Redoxreaktionen klassifizieren. Als Beispiele können die Umsetzungen einer Polymerkette mit Silberperchlorat<sup>[16]</sup>



oder mit Iod<sup>[10,60,61,68]</sup>



dienen, bei denen Segmente mit der Länge  $n$  zu Strukturen mit dem Charakter eines delokalisierten Radikalkations oxidiert werden.

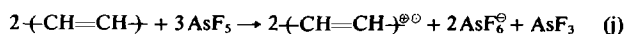
Die Länge  $n$  könnte z. B. mit der gestreckten Länge der PA-Kette zwischen den Deckflächen der morphologischen Grundeinheiten identisch sein. Die von Shirakawa et al. ursprünglich vertretene Meinung<sup>[8]</sup>, daß sich bei der Dotierung mit Halogenen reine CT-Komplexe aus der Polymerkette und z. B. Iod bilden, wie sie aus Iod und polycyclischen Arenen entstehen, wird inzwischen nicht mehr aufrechterhalten. Nach Raman-spektroskopischen Untersuchungen<sup>[16,69,70]</sup> liegt Iod im Polymer nach der Reaktion als  $\text{I}_3^{\ominus}$  und wahr-



scheinlich auch als  $\text{I}_3^-$  vor, Brom als  $\text{Br}_3^-$ . Durch Reaktion mit  $\text{AgClO}_4$  entsteht elementares Silber als Mikrokristalle im Polymer.

PA wird üblicherweise dotiert, indem man die in situ erzeugten Schichten des Polymers dem gasförmigen oder in einem inerten Lösungsmittel gelösten Dotierungsmittel aussetzt. Im Fall von  $\text{AgClO}_4$  dient z. B. Toluol als Lösungsmittel; Iod wird meist als Gas bei vorgegebenem Partialdruck verwendet.

Ein häufig benutztes Dotierungsmittel ist das gasförmige Arsenpentafluorid. Es reagiert mit dem Polymer nach



wie Clarke et al.<sup>[71,72]</sup> aufgrund von IR-, Raman- und EXAFS-Daten überzeugend nachgewiesen haben. Das Produkt  $\text{AsF}_3$  kann aus dem umgesetzten Polymer im Vakuum absublimiert werden. PA reagiert somit analog zu Graphit, dessen elektrische Leitfähigkeit durch Reaktion mit  $\text{AsF}_5$  erheblich ansteigt<sup>[73]</sup>.  $\text{AsF}_5$  oxidiert die Kohlenstoffschichten in Graphit<sup>[73-75]</sup>; dabei werden die Produkte  $\text{AsF}_6^-$  und  $\text{AsF}_3$  gemeinsam mit überschüssigem  $\text{AsF}_5$  in die Zwischenschichten intercaliert.

Da  $\text{AsF}_5$  leicht hydrolysiert und Beimengungen von Fluorwasserstoff nur schwer abzutrennen sind, kommt es bei der Dotierung zu Nebenreaktionen unter Fluorierung des Polymers. Außerdem muß mit Nebenreaktionen in den Wirrlagen an den Deckflächen der morphologischen Einheiten gerechnet werden.

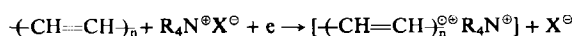
Die Elementaranalysen des mit  $\text{AsF}_5$  dotierten PA können daher nicht ohne weiteres mit der Reaktionsgleichung (j) in Übereinstimmung gebracht werden. Dies hat MacDiarmid<sup>[68]</sup> veranlaßt, andere Reaktionsgleichungen vorzuschlagen und unter anderem die Spezies  $\text{As}_2\text{F}_{10}^{2\oplus}$  zu diskutieren. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Dotierung von Graphit, von Poly-*p*-phenylen und anderen Polymeren sowie des elektrochemischen Reaktionsverhaltens, auf das weiter unten eingegangen wird, ist jedoch anzunehmen, daß Gl. (j) die hauptsächlich ablaufende und für das Phänomen der Leitfähigkeit wichtige Reaktion beschreibt.

Zahlreiche Oxidationsmittel für die Dotierung von PA sind bisher beschrieben worden, unter anderem die Salze<sup>[76]</sup>  $\text{NO}_2^+\text{X}^-$  und  $\text{NO}^+\text{X}^-$  mit  $\text{X} = \text{SbF}_6, \text{SbCl}_6, \text{BF}_4$ , aber auch Dämpfe von 98proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 71proz.  $\text{HClO}_4$ <sup>[76]</sup> sowie anorganische Peroxide vom Typ  $\text{FSO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ , das als  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -Lösung zur Dotierung verwendet wird<sup>[77]</sup>.

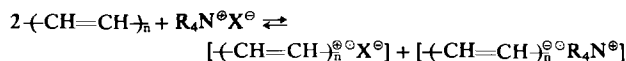
Die zweifelsohne eleganteste Methode der Dotierung besteht in der elektrochemischen Oxidation von PA in Gegenwart eines geeigneten Trägerelektrolyten<sup>[78]</sup>. Eine PA-Schicht wird in einer Elektrolysezelle als Anode geschaltet, in der ein Tetraalkylammonium-Salz eines nicht nucleophilen Anions als Trägerelektrolyt in einem inerten Lösungsmittel vorliegt, z. B. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Propylencarbonat. Das Polymer wird bei einer Arbeitsspannung von ca. 9 V und einem Stromfluß von 1–43 mA zu einer leitfähigen Struktur oxidiert. Die Anodenreaktion läßt sich wie folgt beschreiben:



Wird als Kathode ebenfalls eine PA-Schicht verwendet, so läuft dort die entsprechende kathodische Reduktion nach



ab<sup>[68,79]</sup>, und das reduzierte Polymer wird elektrisch leitfähig<sup>[89]</sup>. Die negative Ladung auf der Polymerkette wird durch Tetraalkylammonium-Ionen kompensiert. Eine derartige Elektrolysezelle arbeitet nach der Aufladung der PA-Elektroden in umgekehrter Weise als galvanische Zelle. Die gesamte Reaktion ist daher als elektrochemisches Gleichgewicht zu beschreiben:

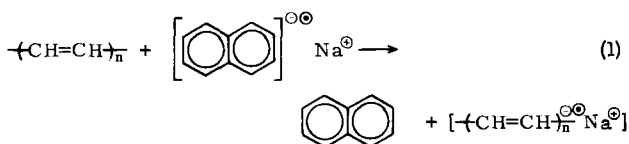


Nach Angaben von MacDiarmid<sup>[79]</sup> liefert eine solche elektrochemische Zelle aus ca. 0.1 mm dicken PA-Schichten nach der Aufladung eine Spannung von 2.5 V im stromlosen Zustand und einen Strom von 22 mA in einem Stromkreis von minimalem Widerstand bei einer Elektrodenfläche von nur 1 cm<sup>2</sup>.

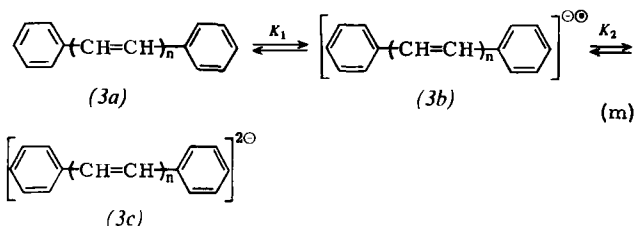
Die Anionen  $\text{X}^-$  dürfen nicht so nucleophil sein, daß sie irreversibel unter Bindungsbildung mit dem Radikalkation des Polymers reagieren, das bei der Oxidation entsteht. Bisher haben sich die Spezies  $\text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-, \text{SbCl}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{PF}_6^-, \text{I}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und ähnliche als geeignet erwiesen<sup>[76]</sup>. Entsprechendes gilt für die Kationen, die die negative Ladung des auf der Kette delokalisierten Radikalanions kompensieren. Bisher wurden hierzu im wesentlichen nur Tetraalkylammonium-Ionen  $\text{R}_4\text{N}^+$  verwendet. Die Auswahl des Substituenten R (z. B.  $\text{CH}_3$ -, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ - etc.) richtet sich nach der Löslichkeit des entsprechenden, als Trägerelektrolyt verwendeten Salzes im Reaktionsmedium.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Methode der elektrochemischen Oxidation oder Reduktion zur Erzeugung von Radikalanionen-Salzen von Arenen<sup>[81-83]</sup> und Heterocyclen<sup>[84,85]</sup> bestens geeignet und zum Teil auch schon länger bekannt ist. Bei der Elektrolyse scheiden sich auf der Elektrode die Kristalle der Salze ab, die in der Regel sehr gut leitend und folglich als organische Metalle zu klassifizieren sind<sup>[83,85]</sup>.

Die Reduktion von PA zu leitfähigen Derivaten kann auch durch Umsetzung mit Alkalimetallen oder problemlos durch Behandeln mit der Lösung von Naphthalinnatrium oder -kalium in Tetrahydrofuran erreicht werden. Diese Umsetzung läßt sich nach Gl. (l) als Redoxreaktion beschreiben, und zwar in Analogie zu der gut untersuchten Reaktionsweise der entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Diphenyloligoene (3)<sup>[86]</sup>.



Hoijtink et al.<sup>[86,87]</sup> bestimmten nicht nur die optischen und ESR-Spektren der Radikalanionen (3b),  $1 < n < 6$ , sondern auch deren elektrochemische Redoxpotentiale und die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  der in Gl. (m) angegebenen Reaktionen.



Bei der Reduktion des Oligoens (3a) entsteht hiernach stets ein Gemisch von Radikalanion (3b) und Dianion (3c), die Partner eines Dis- bzw. Synproportionierungsgleichgewichtes sind.



Dieser Befund, der sich in analoger Weise für die nach Gl. (h)–(k) erzeugten Radikalkationen formulieren läßt, muß bei der Diskussion der Vorgänge, die bei der Dotierung von PA eine Rolle spielen, berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den in Gl. (m) und (n) beschriebenen Reaktionen, die in homogener Lösung stattfinden, verläuft die Dotierung von PA jedoch im festen Zustand an der Oberfläche von Partikeln einer komplexen Morphologie, so daß über die Lage der analog zu Gl. (m) und (n) zu formulierenden Gleichgewichte noch keine Aussagen möglich sind.

Abschließend sei erwähnt, daß auch Sauerstoff in geringen Mengen auf jungfräuliches PA als Dotierungsmittel wirkt<sup>[33, 88, 89]</sup>; bei höheren O<sub>2</sub>-Konzentrationen und längeren Standzeiten, insbesondere bei höheren Temperaturen, tritt jedoch irreversible Oxidation unter Bildung von Cupren ein<sup>[50]</sup> (die korkähnliche Substanz Cupren entsteht durch Polymerisation von Acetylen und nachfolgende spontane Oxidation bei höheren Temperaturen).

### 3. Elektrische Leitfähigkeit und Mechanismen des Ladungstransports

#### 3.1. Definitionen und Begriffe

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit organischer Metalle setzt Grundkenntnisse des elektrischen Verhaltens von Festkörpern voraus. Einige der wichtigsten Definitionen und Zusammenhänge sind im folgenden kurz zusammengestellt, um die Diskussion über den Mechanismus des Ladungstransports zu erleichtern; im übrigen sei auf die Literatur<sup>[1, 13, 14, 90]</sup> verwiesen.

##### 3.1.1. Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

Für Metalle gilt das Ohmsche Gesetz. Bei konstanter Temperatur  $T$  stellt sich proportional zum elektrischen Feld  $E$  eine Stromdichte  $j$  ein. Der Tensor der elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) ist unabhängig von der Zeit und der Feldstärke:

$$j = (\sigma)E$$

$j$  wird durch einen Fluß von Ladungsträgern in Feldrichtung aufrechterhalten. Wenn die Leitung durch  $n$  Elektronen der Ladung  $e$  pro Einheitsvolumen erfolgt, so entspricht  $j$  einer mittleren Elektronengeschwindigkeit  $\bar{v}_{dr}$  (Driftgeschwindigkeit):

$$\bar{v}_{dr} = -j/en$$

Für den Fall der Gleichstromleitfähigkeit sind  $j$  und  $\bar{v}_{dr}$  zeitunabhängig. Daher gilt

$$j = -e \cdot n \cdot \bar{v}_{dr} = (\sigma) \cdot E$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  läßt sich ausdrücken als

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$$

Die zu  $\sigma$  äquivalente anschauliche Konstante  $\mu$  heißt Beweglichkeit:

$$\mu = |\bar{v}_{dr}|/|E| \quad [\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

Aus  $\sigma$  kann  $\mu$  experimentell bestimmt werden, falls  $n$  bekannt ist.

Die Elektronen bewegen sich jedoch nicht ungestört im Feld, sondern werden an den Phononen gestreut, d. h. den thermischen Dichteschwankungen des Gitters und an Gitterfehlstellen. Da die Phononendichte mit der Temperatur zunimmt, die Gitterbaufehler aber statische, temperaturunabhängige Streuzentren sind, folgt für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes  $\rho = \sigma^{-1}$  die Matthiessensche Regel

$$\rho(T) = \rho_R + \rho_P(T)$$

$\rho_R$  ist der durch Streuung an Defekten und  $\rho_P$  der durch Streuung an Phononen bedingte Anteil des spezifischen Widerstandes eines isotropen Metalls.

Für Metalle nimmt daher  $\rho$  mit der Temperatur zu.  $\rho_P(T)$  steigt bei  $T \ll \theta \sim T^5$ , bei  $T \gg \theta$  dagegen  $\sim T^{-1}$  an ( $\theta$  ist die Debye-Temperatur). Der Restwiderstand  $\rho_R$  kann durch Zusätze (Erzeugung von Gitterdefekten) gezielt beeinflusst werden.

Wenn die Dimensionen eines Leiters klein gegen die freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen sind, also z. B. bei dünnen Aufdampfschichten oder feinen Drähten, wird der spezifische Widerstand zusätzlich durch Oberflächenstreuung vergrößert. Der aus der Probengeometrie berechnete spezifische Widerstand ist dann keine Materialkonstante mehr. Dies ist unter anderem bei der Beurteilung der Leitfähigkeit von dotiertem PA zu beachten, bei dem die Leitung in Partikeln sehr geringer Dimensionen von der Größenordnung der zu erwartenden freien Weglänge stattfindet. Einige Daten mögen die bisher genannten Formeln erläutern.

Für Kupfer als Beispiel gilt  $\sigma(300 \text{ K}) = 0.65 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$  mit  $n = 0.85 \cdot 10^{23} \text{ (Leitungselektronen} \cdot \text{cm}^{-3})$ ;  $\mu(300 \text{ K}) = 46 \text{ (cm}^2 \text{ V s}^{-1})$ . Für die mittlere freie Weglänge  $l$  zwischen zwei Stößen mit Phononen findet man  $l(300 \text{ K}) = 420 \text{ Å}$ . Bei 4 K sind die Werte um den Faktor  $10^3$  bis  $10^5$  größer,  $l$  hat dann schon durchaus makroskopische Dimensionen.

##### 3.1.2. Halbleiter

Bei Halbleitern befinden sich bei  $T=0$  alle Valenzelektronen in gebundenen Zuständen. Das Valenzband ist besetzt, das Leitungsband ist leer. Der Bandabstand kann als Bindungsenergie der Valenzelektronen verstanden werden.

Bei endlicher Temperatur werden einige Atome (Moleküle) thermisch ionisiert; es befinden sich nun gleich viele Elektronen im Leitungsband wie Löcher („Defektelektronen“) im Valenzband. Im elektrischen Feld tragen die Leitungselektronen zum Stromfluß bei, wie für die Metalle bereits beschrieben; gleichzeitig wandern die Löcher in entgegengesetzte Richtung.

Die Bewegung eines Elektrons oder eines Lochs ist beendet, wenn es mit einem Loch bzw. Elektron zusammentrifft und in den gebundenen Zustand zurückkehrt. Im thermischen Gleichgewicht stehen Rekombination und Dissoziation im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonzentrationen beider Teilchen sind gleich und von der Temperatur bestimmt. Ist  $n$  die Elektronenzahldichte im Leitungsband und  $p$  die Lochzahldichte im Valenzband, so gilt für die elektrische Leitfähigkeit (isotroper Festkörper):

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p)$$

$\mu_e$  und  $\mu_p$  sind die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. Löcher. Elektronen und Löcher tragen also jeweils unabhängig voneinander und entsprechend ihrer Beweglichkeit zur gesamten Leitfähigkeit des Halbleiters bei. Die Leitfähigkeit hängt wie bei den Metallen von Zahl und Ausmaß der Streuprozesse mit Phononen und Defekten ab.

Im Gegensatz zu den Metallen sind aber auch  $n$  und  $p$  von der Temperatur abhängig, und zwar für jeden Halbleiter in charakteristischer Weise. Wird im einfachsten Fall der Strom von Elektron-Loch-Paaren getragen, und nimmt man ferner an, alle Ladungsträger hätten die gleiche isotrope Beweglichkeit, so ergibt sich für die Zahl der Ladungsträger bei der Temperatur  $T$

$$n = p = (n_0 \cdot p_0)^{1/2} \exp(-E_A/(2kT))$$

und für die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$

$$\sigma(T) = e(\mu_e(T) + \mu_p(T)) n_0 \cdot p_0^{1/2} \exp(-E_A/(2kT)) \quad (o)$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie für die Erzeugung der Ladungsträger (des Elektron-Loch-Paares) und kann als Größe des Bandabstandes identifiziert werden;  $k$  ist die Boltzmann-Konstante.

Für den Fall  $E_A \gg kT$  wird das Verhalten eines Halbleiters im wesentlichen durch den Exponentialterm der Gl. (o) bestimmt;  $\sigma$  nimmt daher exponentiell mit der Temperatur zu. Wenn jedoch  $E_A \leq 2kT$  ist oder wenn die Ladungsträger athermisch erzeugt werden, z. B. durch Photoanregung, so wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch den Vorfaktor der Gl. (o) festgelegt. Dies spielt bei organischen Metallen eine wichtige Rolle.

Epstein und Conwell<sup>[91]</sup> haben für solche Fälle einen der Gl. (o) analogen Ausdruck

$$\sigma(T)/\sigma(T_R) = A T^{-\alpha} \exp(-E_A/kT)$$

zur Beschreibung der auf eine beliebig gewählte Referenztemperatur  $T_R$  bezogenen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vorgeschlagen. Experimentell<sup>[83, 91, 92]</sup> findet man bei organischen Metallen  $0.5 \leq \alpha \leq 2.5$ .

Nur in wenigen Fällen ist es gelungen, die Anisotropie der Beweglichkeit der Ladungsträger in organischen Materialien zu bestimmen. Karl<sup>[93]</sup> hat an Anthracen eindrucksvoll gezeigt, daß die Größe und der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit in diesem Molekülkristall extrem anisotrop sind und sehr von der Reinheit abhängen. Für das Temperaturintervall  $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  findet er eine nahezu isotrope Beweglichkeit der Löcher  $\mu_p \sim T^{-1.5}$ , dagegen eine stark anisotrope Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_{ea} \sim T^{-1.57}$ ,  $\mu_{eb} \sim T^{-0.84}$

und  $\mu_{ec} \sim T^{+0.16}$ . Die Indices  $a, b, c$  beziehen sich auf die Achsen der Elementarzelle des Anthracen-Kristalls.

Für die organischen Metalle im engeren Sinne (z. B. TTF-TCNQ) hat Weger<sup>[94]</sup> eine umfassende, allerdings nicht unumstrittene<sup>[95]</sup> Theorie ausgearbeitet, mit der es gelingt, die häufig gefundene Proportionalität  $\sigma \sim T^{-2}$  aufgrund spezieller Streuprozesse zu deuten. Weger weist auch mit Recht darauf hin, daß zwischen der Leitfähigkeit bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen unterschieden werden muß. Da die Gitterkonstanten bei organischen Materialien in anisotroper Weise stark temperatur- und druckabhängig sein können, sollte die Leitfähigkeit stets normiert auf konstante Gitterdimensionen betrachtet werden.

### 3.2. Ladungstransport und Struktur

Die elektrische Leitfähigkeit in dotiertem PA und anderen Polymeren muß auf der Grundlage der Kenntnisse über Ladungstransport und Struktur der organischen Metalle diskutiert werden.

Ohne auf den umfangreichen theoretischen Hintergrund eingehen zu müssen, läßt sich feststellen, daß die hohe Leitfähigkeit mit bestimmten Bauprinzipien der Kristalle in Zusammenhang gebracht werden kann. Alle organischen Metalle sind Molekülkristalle aus Charge-Transfer-Komplexen. Die meisten Komplexe aus Donor und Acceptor kristallisieren

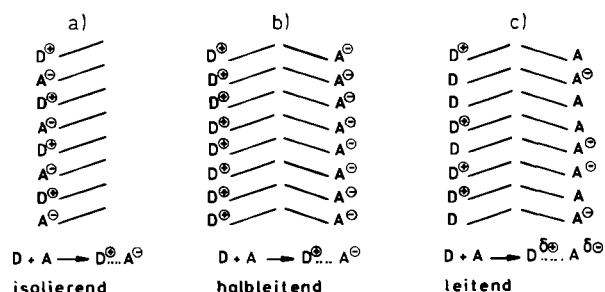


Abb. 9. Schematische Darstellung der Packung in Kristallen organischer CT-Komplexe. a) Isolierender, b) halbleitender und c) leitender CT-Komplex.

ren in gemischten Stapeln, wie dies in Abbildung 9a skizziert ist; Kristalle dieses Packungstyps sind Isolatoren. Nur Kristalle, in denen Donor- und Acceptor-Moleküle nach dem Ladungsaustausch in getrennten Stapeln vorliegen, zeigen Leitfähigkeit. Findet ein vollständiger Ladungsaustausch (Abb. 9b) statt, so ergibt sich ein Halbleiter. Ein organisches Metall entsteht nur, wenn der Ladungsaustausch partiell erfolgt, also im Acceptorstapel neutrale und negativ geladene Moleküle gemischt vorliegen und im Donorstapel neutrale und positiv geladene Moleküle in der entsprechenden Anzahl (Abb. 9c). Nach diesem Muster ist der leitfähige Kristall des TTF-TCNQ aufgebaut. Ein solcher Kristall läßt sich auch als organisches Salz beschreiben, bestehend aus zwei unabhängigen, ineinandergestellten Gittern aus Stapeln der TTF-Kationen und der TCNQ-Anionen. Der Ladungstransport wird tatsächlich<sup>[13, 14]</sup> unabhängig von beiden Stapeln besorgt, im TCNQ-Stapel durch Elektronen, im TTF-Stapel durch Löcher.

Der Ladungstransport selbst läßt sich in einer quasi-chemischen Schreibweise als Austauschprozeß nach Abbildung 10b charakterisieren, in der die Verhältnisse innerhalb des TCNQ-Stapels wiedergegeben sind. Eine nur teilweise Ladungsübertragung vom Donor- auf den Acceptorstapel wird

als Zufallsanordnung neutraler und einfach negativ geladener (Radikationen) TCNQ-Moleküle entlang des Stapels

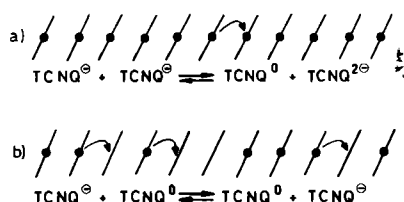


Abb. 10. Modell des Ladungstransports im Kristall eines CT-Komplexes, der TCNQ als Acceptor enthält; a) bei vollständiger Ladungsübertragung vom Donor auf den Acceptor und b) bei nur teilweiser Reduktion des Acceptors.

verstanden. Der Elektronentransport läßt sich dann als diffusiver Ladungsaustausch zwischen besetzten und freien Positionen entlang der Kette beschreiben.

Hat dagegen, wie in Abbildung 9b und 10a skizziert, eine vollständige Ladungsübertragung stattgefunden, ist also jedes TCNQ-Molekül negativ geladen, so muß ein Ladungstransport formal als Redoxprozeß im Sinne einer Disproportionierung beschrieben werden. Dies ist mit großem Energieaufwand verbunden, denn ein Elektron muß auf einen Gitterplatz gebracht werden, auf dem sich bereits eine negative Ladung befindet, so daß ein großes Coulomb-Potential zu überwinden ist; es resultiert bestenfalls das Verhalten eines Halbleiters (vgl. hierzu das Verhalten der Alkalimetall-Salze von TCNQ, Abb. 2).

Die Bindungsverhältnisse innerhalb der Stapel eines organischen Metalls lassen sich nach Abbildung 10b als CT-Wechselwirkung zwischen neutralen Molekülen und den aus ihnen entstandenen Radikationen charakterisieren.

Diese Beschreibung trifft zu; dies zeigen die vielen erfolgreichen Synthesen metallisch leitfähiger Salze<sup>[13, 14, 84, 85]</sup> aus TTF oder seinen Derivaten mit einfachen, nicht-nucleophilen Anionen  $X^\ominus$  der allgemeinen Formel  $(\text{TTF})_y^+ X^\ominus$  sowie aus TCNQ mit nicht-elektrophilen Kationen  $K^\oplus$  der Zusammensetzung  $(\text{TCNQ})_y^+ K^\oplus$  mit  $1 < y < 3$ .

Die elektrische Leitfähigkeit ist nach diesen Vorstellungen wesentlich mit dem Kristallbau und der Packung der Moleküle verbunden; sie hat ihre Ursache nicht so sehr in strukturellen Merkmalen des einzelnen Moleküls, was früher häufig angenommen wurde<sup>[96]</sup>. Unter welchen Voraussetzungen die gewünschte Stapelstruktur zustande kommt, hängt von der Kinetik der Kristallisation und nicht von der elektronischen Struktur des einzelnen Moleküls ab<sup>[97]</sup>.

Besonders deutlich läßt sich dies an den Radikalkationen-Salzen einfacher Arene demonstrieren, die elektrische Leitfähigkeit der Größenordnung  $1 < \sigma(300\text{ K}) < 1000\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  aufweisen und als Modelle für dotiertes PA und andere leitfähige Polymere dienen können. Sie sind in Gegenwart geeigneter Trägerelektrolyte wie  $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus X^\ominus$  mit  $X = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbCl}_6$  durch elektrochemische Oxidation, z. B. von Naphthalin<sup>[81, 82]</sup>, Fluoranthen, Perylen und Pyren<sup>[83, 132]</sup>, als metallisch-glänzende Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{Aryl})_2^+ X^\ominus$  zu erhalten.

In diesen Kristallen ist die erwünschte Packung entsprechend Abbildung 9c verwirklicht; innerhalb der Stapel sind die Arene mit einem Abstand von 3.2 Å zwischen den Ringebenen aufgereiht. Als Beispiel ist in Abbildung 11 die Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{Fluoranthen}]_2^+ \text{PF}_6^\ominus$  auf die Stapelachse und entlang der Stapelachse gezeigt<sup>[83]</sup>.

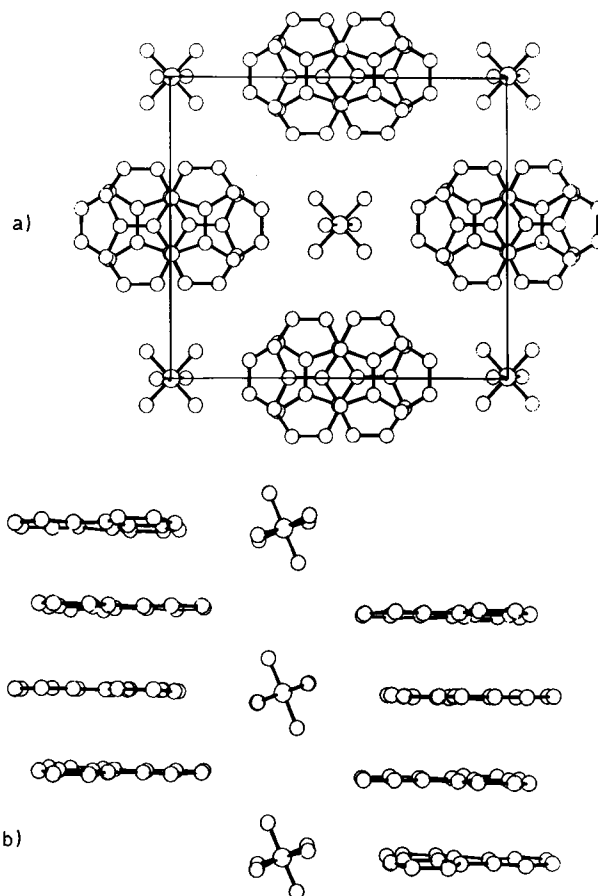


Abb. 11. Kristallstruktur [131] des organischen Metalls  $[\text{Fluoranthen}]_2^+ \text{PF}_6^\ominus$ ; Projektion a) auf die Stapelachse und b) entlang der Stapelachse.

Vor diesem Hintergrund und unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.5 diskutierten chemischen Reaktionen, die bei der Dotierung von PA ablaufen, muß man zu dem Schluß kommen, die Leitfähigkeit in dotiertem PA beruhe ebenfalls auf einer Wechselwirkung, wie sie in Abbildung 9c und 10b skizziert ist (vgl. Abb. 1). Nach diesen Vorstellungen kommt es durch Reaktion des Dotierungsmittels an und mit der Oberfläche der morphologischen Einheiten von PA zur Bildung von Radikationen einzelner Polymersequenzen aus n Doppelbindungen, die zwischen den Deckflächen der lamellaren Strukturen ausgestreckt sind. Diese Radikationen stabilisieren sich unter Bildung eines CT-Komplexes mit benachbarten, noch neutralen Sequenzen. Die Dotierungsreaktion schreitet so lange fort, bis im Mittel jede konjugierte Kette zwischen konformativen Defekten oder Vernetzungsstellen in die Komplexstruktur umgewandelt ist. Die delokalisierten Ladungen auf den Ketten der Radikationen werden durch Gegenionen kompensiert, die entweder in Zwischenkettenschichten intercaliert oder auf der Oberfläche der morphologischen Einheiten abgelagert werden.

Die ursprüngliche kristalline Struktur von PA bricht bei der Dotierung zusammen; dies zeigt sich am Verschwinden der Bragg-Reflexe. Da die Dotierung inhomogen stattfindet, die morphologischen Einheiten also unterschiedlich schnell dotiert werden, bleiben die Bragg-Reflexe, wenngleich mit abnehmender Intensität, relativ lange erhalten. Proben, die maximale Leitfähigkeit erreicht haben, sind jedoch röntgenamorph, so daß bisher keine exakten Angaben über die Packungsweise der Ketten und Gegenionen gemacht werden können und man auf Analogieschlüsse angewiesen ist.



che Pfade und Brücken, bis alle Einheiten im gleichen leitfähigen Zustand sind. Dann ist der Sättigungswert der Leitfähigkeit erreicht. Diese Situation ist in Abbildung 13a–c in einem zweidimensionalen Modell dargestellt.

Das elektrische Verhalten von Mischungen zweier Phasen mit sehr unterschiedlicher Leitfähigkeit ist sowohl theoretisch<sup>[102]</sup> als auch experimentell<sup>[103–105]</sup> untersucht worden. In der Beschreibungsweise der Perkolations-theorie zeigt die mittlere Leitfähigkeit  $\sigma$  des Systems eine Umwandlung an, die Perkolations genannt wird, wenn die leitfähige Phase einen kritischen Volumenbruch  $\varphi_L^c$  (Volumen-gehalt des Stoffes L) erreicht.

Ähnlich wie bei thermischen Phasenumwandlungen können die makroskopischen Eigenschaften des Systems durch universelle „Skalierungsgesetze“ beschrieben werden, die unabhängig von den physikalischen und chemischen Details des Systems sind. Sie hängen lediglich von den räumlichen Dimensionen ab.

Oberhalb und in der Nähe des kritischen Volumenbruchs  $\varphi_L^c$ , bei dem Perkolations einsetzt, sagt die Theorie ein Verhalten der Leitfähigkeit nach einem einfachen Exponentialgesetz voraus:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi_L - \varphi_L^c)^t \quad \varphi_L > \varphi_L^c$$

Unterhalb von  $\varphi_L^c$  gilt

$$\sigma = \sigma_0' (\varphi_L^c - \varphi_L)^{-s}$$

Die Exponenten  $t$  und  $s$  sind ebenso wie die Vorfaktoren  $\sigma_0$  und  $\sigma_0'$  Konstanten. Während die Exponenten jedoch universelle Konstanten sind, deren Werte für ein System aus dreidimensional statistisch angeordneten Partikeln  $|t| = 1.6$  und  $|s| = 0.7$  betragen sollten, gilt dies nicht für die Vorfaktoren und  $\varphi_L^c$ . Der kritische Volumenbruch  $\varphi_L^c$  hängt von der Dimensionalität des Systems, dem Dispersionsgrad und anderen Details der Morphologie ab,  $\sigma_0$  und  $\sigma_0'$  vom Leitfähigkeitsmechanismus. Sie können nur auf der Grundlage eines spezifischen Modells berechnet werden.

Der wichtigste Gesichtspunkt bei der Anwendung der Perkolations-theorie ist, daß alle Informationen über die Dimensionalität und Topologie des Systems im Term  $(\varphi_L - \varphi_L^c)^t$  oder  $(\varphi_L^c - \varphi_L)^{-s}$  enthalten sind, während sich die Details des Mechanismus des Ladungstransports im Vorfaktor des Exponentialgliedes auswirken. Dieser kann experimentell bestimmt werden.

Um die Theorie auf die Dotierung von PA anwenden zu können, nehmen wir an, es liege ein dreidimensionales Netzwerk aus einzelnen Partikeln vor, ähnlich wie es in Abbildung 13 angedeutet ist. Wir nehmen ferner an, ein einzelnes Partikel, das vom Dotierungsmittel angegriffen wurde, reagiere aufgrund kinetischer oder thermodynamischer Gegebenheiten schneller bis zur Sättigung als ein benachbartes Teilchen, das sich noch im ursprünglichen, nicht-leitenden Zustand befindet.

Da ein teilweise umgesetztes Partikel bereits leitfähig sein sollte, wenn der Mechanismus der Leitfähigkeit – wie in Abschnitt 3.2 besprochen – auf einem Ladungsaustausch zwischen benachbarten Ketten im Sinne eines Redoxprozesses beruht, muß es bereits vor Erreichung der Perkolations über vollständig dotierte Partikel zu einer geringen Leitfähigkeit durch Perkolations über die nur teilweise umgesetzten Einheiten kommen.

Lagues und Sauterey<sup>[105]</sup> haben ein System untersucht, das für das unsere als Modell gelten kann. Die elektrische Leitfähigkeit einer Wasser-in-Öl-Emulsion feinsten Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 100 Å steigt, wie in Abbildung 14 gezeigt, proportional zum Volumenbruch der Wasserphase  $\varphi_w$ . Bei  $\varphi_w^c = 0.078$  tritt Perkolations ein. Die Leitfähigkeit

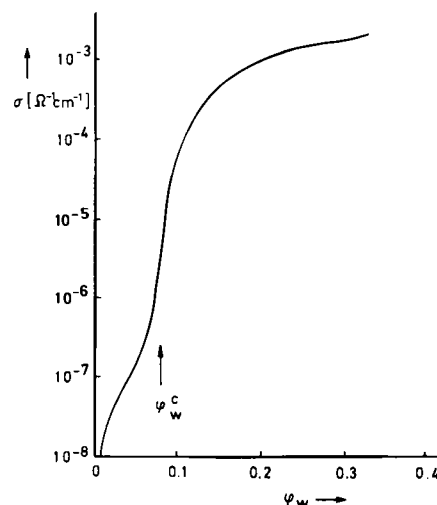


Abb. 14. Spezifische Leitfähigkeit einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Abhängigkeit vom Volumenbruch der Wassertröpfchen als Modellfall für Perkolations [105].

steigt oberhalb dieses Wertes proportional zu  $(\varphi_w - 0.078)^{1.55}$ , verhält sich somit wie nach der Theorie zu erwarten war; unterhalb der kritischen Konzentration kommt die Leitfähigkeit durch die Brownsche Bewegung der Wassertröpfchen zustande, ist also dem Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger proportional. Die Autoren bezeichnen dies als „Perkolationsmodell mit Rührung“ – im Gegensatz zum zuerst beschriebenen, das als „eingefrorenes“ System betrachtet wird.

Der in Abbildung 14 dargestellte Anstieg der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Volumenbruch der Wasserphase ähnelt dem Anstieg der Leitfähigkeit von Polyacetylen und anderen Polymeren bei der Dotierung in Abhängigkeit von der Zeit. Hier ist anzunehmen, daß der Umsatz bei der Dotierung näherungsweise der Kontaktzeit proportional ist.

In der Tat ergibt eine Auswertung der besten Daten über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von PA von der Konzentration an aufgenommenem Iod<sup>[89]</sup> den in Abbildung 15 dar-

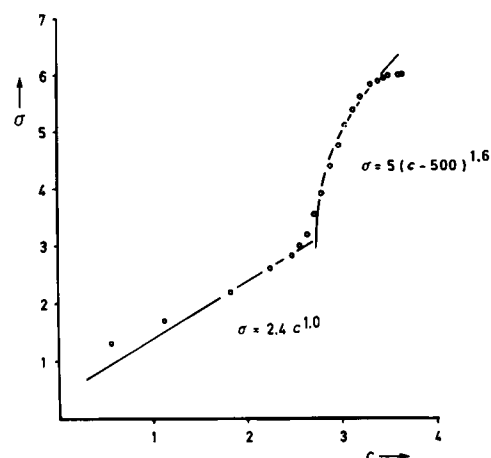


Abb. 15. Spezifische Leitfähigkeit von PA in Abhängigkeit von der Iod-Konzentration (willkürliche Einheiten); ○: Daten aus [89]; durchgezogene Kurve: berechnet nach den angegebenen Gleichungen.

gestellten Verlauf. Um die Perkolationstheorie anwenden zu können, nehmen wir an, jede morphologische Grundeinheit könne nur eine bestimmte, maximale Zahl von Iodatomen aufnehmen und die Größe der Grundeinheit schwanke um einen Mittelwert, werde also durch ein mittleres Teilchenvolumen repräsentiert. Dann kann anstelle des unbekannten Volumenanteils  $\varphi_L$  die Menge an Iod  $c$  gesetzt werden, die von der Probe aufgenommen worden ist. Die in Abbildung 15 durchgezogene Kurve wurde für  $c > c^c$  nach

$$\sigma = 5(c - 500)^{1.6}$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Annahme einer dreidimensionalen Perkolation berechnet. Für  $c < c^c$  gilt  $\sigma = 2.4 \cdot c^{1.0}$ , d. h. die Leitfähigkeit wird durch die Diffusion der vorhandenen Ladungsträger zwischen den noch schlecht leitenden Partikeln bestimmt (vgl. Abb. 13b).

Die vorliegenden Daten sind noch nicht umfangreich und genau genug, um ein Verhalten nach der Perkolationstheorie bei der Dotierung als bewiesen betrachten zu können und um an eine Auswertung und Diskussion der Größen  $c^c$  und  $\sigma_0$  zu denken. Dennoch meinen wir, eine Alternative zur bisherigen Diskussion der Leitfähigkeitsdaten, und zwar auf der Grundlage eines physikalischen Modells, aufgezeigt zu haben, das sich an der Realstruktur der Proben orientiert<sup>[133]</sup>.

Die in der Literatur vertretenen Erklärungen für den exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Dotierungsgrad stammen aus der Physik der Halbleiter. Sie beruhen alle auf der Annahme, PA sei ähnlich wie ein Halbleiter, aus sehr großen Kristallen aufgebaut, und das Dotierungsmittel besetze Gitterplätze wie Fehlstellen oder werde auf Zwischengitterplätzen eingelagert<sup>[67, 68, 80]</sup>.

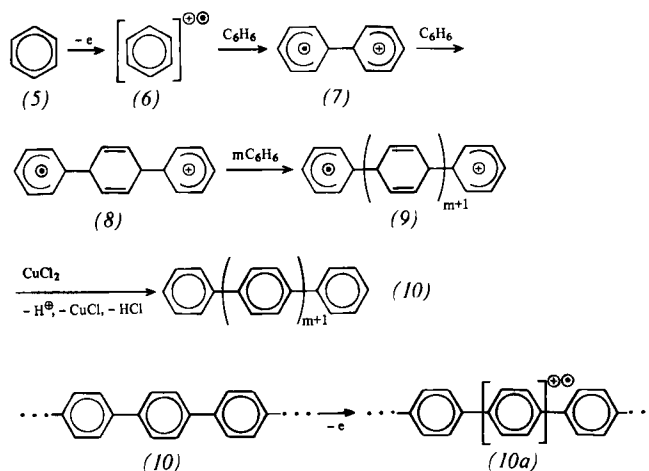
Diese Annahmen sind jedoch falsch, wie oben gezeigt wurde. Eine weitere Analyse des Leitfähigkeitsverhaltens unter theoretischen Gesichtspunkten kann daher erst erfolgen, wenn es gelungen ist, die topologisch bedingten Effekte, welche durch die Perkolationstheorie beschrieben werden, von den Effekten zu trennen, die sich in und an der einzelnen morphologischen Grundeinheit des Polymers abspielen.

## 4. Weitere leitfähige Polymere

### 4.1. Poly-*p*-phenylen (PPP)

Poly-*p*-phenylen (PPP) (10) erhält man als unschmelzbares und unlösliches Pulver bei der Polymerisation von Benzol über  $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$  (Molverhältnis 2:1) als Katalysator und Reaktionskomponente<sup>[106]</sup>. Auch andere Reagentien, die als Oxidationsmittel und Friedel-Crafts-Katalysatoren wirken, z. B.  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{MoCl}_5$ , kommen für die Polymerisation in Frage. Nach Kovacic et al.<sup>[106, 107]</sup> verläuft die Polymerisation über Radikalkationen wie (6)–(9) als aktive Zwischenprodukte nach einem Mechanismus, der die Bildung von Verzweigungen, Vernetzungen und Nebenprodukten bei der Aufarbeitung verständlich macht.

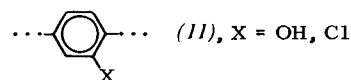
Das durch Oxidation von Benzol primär gebildete Radikalkation (6) dimerisiert zur Spezies (7), die schnell weiteres Monomer über das kationisch aktive Kettenende unter Bildung von (8) addiert. Das Oligomer oder Polymer mit chainoider Struktur (9) wird durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Oxidationsmittel zum Polymer (10) oxidiert.



Da das Redoxpotential der Oligophenylene mit steigender Kettenlänge abnimmt, wird das Polymer (10) weiter zu (10a) oxidiert. Hierbei entstehen in der Kette Grundbausteine (10a) mit der Struktur und Reaktivität von Radikalkationen. Diese sind Ansatzpunkte für Verzweigungen und geben bei der Aufarbeitung zu Nebenreaktionen Veranlassung. Die Fähigkeit der Radikalkationen von Benzol oder Oligophenylene zu elektrophiler Addition an Arene läßt sich auch durch cyclische Voltammetrie und elektrochemisch ausgelöste Oligomerisierung von Arenen nachweisen<sup>[108]</sup>.

Die Struktur (10a) erklärt, warum PPP unmittelbar nach der Synthese, also vor der Reinigung, die üblicherweise durch Auskochen mit Salzsäure erfolgt, eine tiefschwarze Farbe aufweist. Die Spindichte wird mit  $10^{21}$  Spins  $\cdot \text{g}^{-1}$  angegeben, d. h. auf ca. acht Phenyleneinheiten kommt ein ungepaartes Elektron.

Nach der Aufarbeitung hat das nun bräunlich-rote Polymer noch immer eine Spindichte<sup>[1, 7, 109]</sup> von ca.  $10^{18}$  Spins  $\cdot \text{g}^{-1}$ . Elementaranalytisch findet man auch in gut gereinigtem PPP Chlor (1–4%), Sauerstoff (<5%), Kupfer (0.1–0.2%) und Aluminium (0.3–0.6%)<sup>[106, 107, 110]</sup>. Dies deutet auf das Vorliegen von Strukturen des Typs (11) im Polymer hin<sup>[107]</sup>.



Das UV/VIS-Spektrum des gereinigten Polymers enthält eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $\lambda = 385\text{--}395$  nm. Nach den IR-Daten sind die Grundeinheiten im wesentlichen in *para*-Stellung verknüpft, Verzweigungen sind aber wahrscheinlich<sup>[106]</sup>. Die Polymerisationsgrade der nach Kovacic erzeugten Polymere sind deutlich kleiner als ursprünglich angenommen<sup>[106]</sup>. Neuere Untersuchungen von Kovacic et al.<sup>[111]</sup> deuten auf eine teilweise Vernetzung des Polymers hin. Nach Hydrierung können aus dem Polymer perhydrierte Oligomere vom Polymerisationsgrad 7.5 in einer Ausbeute von ca. 5% extrahiert werden. Es ist anzunehmen, daß die Vernetzung vor allem über Radikal-Kombination von in benachbarten Ketten vorliegenden Strukturen wie (10a) stattfindet.

Die morphologische Struktur des Polymers ist wenig untersucht<sup>[110, 111]</sup>. Das Polymer besteht aus lamellaren bis feinkörnigen Strukturen mit einer je nach Polymerisationsbedingungen schwankenden spezifischen Oberfläche von ca. 50

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Bisher ist es nicht gelungen, orientierte Präparate zu erzeugen. Die Diskussion der Kristallstruktur und Kettenpackung beschränkt sich daher auf eine Analyse der Pulverdiagramme<sup>[111]</sup> und auf Vergleiche mit den bekannten Kristallstrukturen einiger Oligophenylene<sup>[21,22]</sup>. Die orthorhombische Elementarzelle mit den wahrscheinlichen Dimensionen  $a=7.81$ ,  $b=5.53$ ,  $c=4.20$  Å (Kettenrichtung) enthält zwei Ketten; die Dichte des Kristallins wird mit  $\rho_c=1.39 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben. Da die Dichte von amorphem PPP nicht bekannt ist, kann der Kristallisationsgrad des Polymers nicht ermittelt werden.

PPP weist in gereinigter Form eine spezifische Leitfähigkeit  $\sigma < 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf. *Baughman et al.*<sup>[21,22,112]</sup> fanden, daß  $\sigma$  exponentiell zunimmt, wenn das Polymer mit Oxidationsmitteln wie  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  und  $\text{SbCl}_5$  oder mit Reduktionsmitteln wie Natrium, Kalium, Lithium und Naphthalinnatrium behandelt wird.

Die Zunahme der Leitfähigkeit von PPP in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, und damit dem Umsatz, ist für die Dotierung mit  $\text{AsF}_5$  in Abbildung 12 als Beispiel dargestellt. Bei einem Umsatz von ca. 0.3 mol  $\text{AsF}_5$  pro mol Grundbaustein wird bei  $\sigma=145 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ein Grenzwert der Leitfähigkeit erreicht.

Es ist nicht geklärt, in welcher Weise  $\text{AsF}_5$  reagiert. Elementaranalytisch findet man im Polymer<sup>[112]</sup> ein Verhältnis  $\text{As:F}=1:4$ ; außerdem scheint sich bei der Dotierung HF abzuspalten. Aus dem Reaktionsverhalten oligomerer Modelle wie Terphenyl ist zu schließen, daß auch Fluorierung als Nebenreaktion stattfindet. Im Hinblick auf die Befunde bei PA erscheint folgendes sinnvoll: Die Ladung der bei der Oxidation erzeugten Radikalkationen der Struktur (10a) wird durch  $\text{AsF}_6^-$  kompensiert, und das gefundene Verhältnis  $\text{As:F}$  kommt dadurch zustande, daß ein Teil des bei der Disproportionierung von  $\text{AsF}_5$  gebildeten  $\text{AsF}_3$  unter Fluorierung und Bildung flüchtiger Spaltprodukte reagiert.

Im Gegensatz zu PA kann PPP mit Iod oder Brom nicht in leitfähige Zustände umgewandelt werden. Bei der Reduktion mit z. B. Naphthalinkalium, gelöst in Tetrahydrofuran, werden trotz höheren Umsatzes (ca. 0.6 mol Kalium pro mol Grundbaustein) nur Leitfähigkeiten von  $\sigma \leq 10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>[21,22]</sup>.

Ähnlich wie bei PA sinkt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von 0.7 eV für das reine Polymer auf sehr kleine Werte für das dotierte Produkt. Bei  $\text{AsF}_5$ -dotiertem PPP ist die bei 10 K gemessene Leitfähigkeit z. B. nur um den Faktor 0.45 kleiner als die bei Raumtemperatur<sup>[27]</sup>.

Die Leitfähigkeit ist elektronischer Natur. *Shacklette et al.*<sup>[112]</sup> geben für das mit  $\text{AsF}_5$  dotierte Polymer eine Ladungsträgerdichte von  $2.2 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  und eine Beweglichkeit der Ladungsträger (Löcher) von  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an. Für das mit Naphthalinkalium dotierte Polymer finden diese Autoren eine Beweglichkeit der Elektronen von  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

In Anbetracht der komplexen Struktur und Morphologie des Polymers sollten diese Daten jedoch nicht zu vorschnellen Schlüssen über den Zusammenhang von chemischer oder physikalischer Struktur und Leitfähigkeitsphänomenen führen. Aus der Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität von  $\text{SbF}_5$ -dotiertem PPP ergibt sich z. B. ein unerwartet geringer Wert des Pauli-Paramagnetismus, d. h. für die durch den Spin der Ladungsträger bedingte Suszeptibilität  $\chi_{\text{Pauli}}$  der Probe. Während für Natrium, ein typisches Me-

tall,  $\chi_{\text{Pauli}}=2 \cdot 10^{-5} \text{ emu cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und für HMTTF-TCNQ, ein typisches organisches Metall,  $\chi_{\text{Pauli}}=1.2 \cdot 10^{-5} \text{ emu cm}^3 \text{ mol}^{-1}$   $\pi$ -gebundene C-Atome gefunden wird, ist für  $\text{PPP} \cdot \text{SbF}_5$   $\chi_{\text{Pauli}} \leq 10^{-7} \text{ emu cm}^3 \text{ mol}^{-1}$   $\pi$ -gebundene C-Atome.

Dieses Ergebnis ist schwer mit einer Deutung der Leitfähigkeitsphänomene auf der Grundlage des Bändermodells in Übereinstimmung zu bringen. Es scheint eher auf einen „Hüpf-Prozess“ hinzudeuten oder darauf, daß das in Gl. (n) diskutierte Gleichgewicht in den festen, dotierten Polymeren auf der Seite der Disproportionierungsprodukte liegt; denn die experimentell bestimmte Spindichte ist in den mit  $\text{SbF}_5$  leitfähig gemachten Proben mindestens um den Faktor  $10^{-4}$  kleiner als die aus den Analysendaten (Antimongehalt) berechnete Spindichte.

Aufgrund der hohen Leitfähigkeit mit einer metallähnlichen Temperaturabhängigkeit schlagen *Peo et al.*<sup>[109]</sup> vor, einen Ladungstransport unter Kompensation von Spins zu erwägen, da ein Ladungstransport über geladene, aber spinfreie Solitonen bei PPP aufgrund struktureller Erwägungen nicht sinnvoll diskutiert werden kann<sup>[21,22]</sup>.

Ferner ist von Interesse, daß auch Oligophenylene wie Terphenyl, Quaterphenyl und Sexiphenyl mit  $\text{AsF}_5$  dotiert werden können; dabei entstehen Komplexe mit grün-goldener Reflexionsfarbe und hoher Leitfähigkeit<sup>[112]</sup>. Im Verlauf der Dotierung der als Einkristalle oder polykristalline Pulver vorliegenden Verbindungen tritt, wie nach den Arbeiten von *Kovacic et al.*<sup>[106,111]</sup> zu erwarten, Kombination der entstehenden Radikalkationen zu höheren Oligomeren und Polymeren ein<sup>[112]</sup>. Ebenso wie PPP werden auch die Oligomere bei der Dotierungsreaktion röntgenamorph. Es ist daher wenig sinnvoll, aus der Packung des Polymers oder der Oligomere auf mögliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen und Intercalationsstrukturen im dotierten Polymer schließen zu wollen, da die Dotierung unter Zusammenbruch oder Umordnung der Packung verläuft.

## 4.2. Poly(thio-1,4-phenylen) (PPS)

Poly(thio-1,4-phenylen) (Polyphenylensulfid, PPS) (12) wird durch Behandeln mit  $\text{AsF}_5$  elektrisch leitend<sup>[24,25,113]</sup>. Obwohl die bisher erreichte maximale Leitfähigkeit bei nur  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  liegt, ist der Befund trotzdem von größtem Interesse, weil PPS das erste dotierbare Polymer ist, das schmelzbar und löslich ist. Somit kann es unabhängig von den Bedingungen der Synthese in beliebige Formen gebracht und z. B. zu Fasern, Filmen oder Borsten verarbeitet werden.

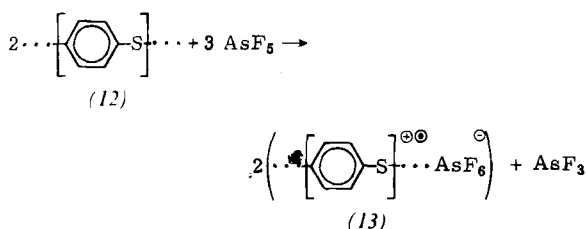
PPS wird technisch aus Dichlorbenzol und Natriumsulfid in *N*-Methylpyrrolidon hergestellt<sup>[114,115]</sup>. Es fällt als weißes Pulver an, das in hochsiedenden Lösungsmitteln löslich ist. Die Polymerisationsgrade sind vermutlich nicht allzu hoch; für in Pyridin hergestelltes PPS ergeben Endgruppenbestimmungen Werte von  $40 < \bar{P}_n < 130$ <sup>[116]</sup>.

Der Schmelzpunkt des technischen Polymers der Dichte  $\rho=1.35 \text{ g cm}^{-3}$  wird mit  $288^\circ \text{C}$ , die Glasatemperatur mit  $85^\circ \text{C}$  angegeben; beim Aufschmelzen unter Luftzutritt verfärbt es sich bräunlich und vernetzt<sup>[114]</sup>.

Die Kristallstruktur<sup>[117]</sup> wird bei der Umsetzung mit  $\text{AsF}_5$  völlig zerstört. Das amorphe Addukt aus  $\text{AsF}_5$  und den Grundbausteinen des Polymers erreicht den Maximalwert der Leitfähigkeit<sup>[24,113]</sup> bei einem Molverhältnis von  $\text{AsF}_5$ ,



zum Grundbaustein des Polymers von 1:1. Rabolt et al.<sup>[25]</sup> nehmen an, daß bei der Reaktion von (12) mit AsF<sub>5</sub> die Radikalkationen (13) gebildet werden.

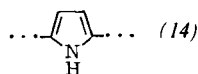


Die AsF<sub>6</sub><sup>−</sup>-Ionen geben sich durch eine charakteristische Absorption im IR-Spektrum bei 705 cm<sup>−1</sup> zu erkennen<sup>[113]</sup>.

Reines PPS ist ein ausgezeichneter Isolator ( $\sigma \leq 10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Die Leitfähigkeit steigt im Kontakt mit AsF<sub>5</sub> exponentiell an (Abb. 12). Hierbei ändert sich die Leitfähigkeitscharakteristik von der eines Halbleiters zu der eines Halbmetalls. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit beträgt für das reine Polymer ca. 0.5 eV, für das maximal dotierte Produkt ca. 0.06 eV. Das farblose PPS nimmt bei der Dotierung mit AsF<sub>5</sub> eine tiefblaue bis blauschwarze Farbe an; im IR-Bereich tritt aber erst bei sehr großen Umsätzen eine kontinuierliche Absorption auf, wie sie für Materialien mit freien, beweglichen Ladungsträgern erwartet wird. Die durch Reaktion mit AsF<sub>5</sub> bedingte Leitfähigkeit kann durch Behandeln mit Ammoniak oder Aminen wieder zerstört werden. Dabei scheint das Polymer jedoch zu vernetzen. Die thermoelektrische Kraft (40 μV K<sup>−1</sup>) und das Verhalten in Halbleiterkontakten mit der Konfiguration einer Schottky-Barriere deuten darauf hin, daß der Stromtransport durch positive Ladungsträger besorgt wird. Auch die strukturverwandten Polymere Poly(thio-1,3-phenylen) und Poly(oxy-1,4-phenylen) können mit AsF<sub>5</sub> zu leitfähigen Addukten umgesetzt werden (vgl. Tabelle 1).

### 4.3. Polypyrrol

Kanazawa und Diaz et al.<sup>[18, 118, 119]</sup> beschreiben die elektrochemische Polymerisation von Pyrrol, die unter gleichzeitiger Dotierung verläuft. Elektrolysiert man eine Lösung von Pyrrol (0.06 M) in 99proz. wäßrigem Acetonitril in Gegenwart von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>−</sup> (0.1 M) als Trägerelektrolyt, so scheidet sich auf der Anode ein blau-schwarzer Film eines unlöslichen Polymers ab. Das IR-Spektrum zeigt Banden, die für den Pyrrolring typisch sind. Die Filme enthalten BF<sub>4</sub><sup>−</sup>-Ionen und Pyrrolringe im Molverhältnis von ca. 1:4. Die Autoren vermuten in Anlehnung an ältere Daten<sup>[120]</sup>, im Polymer seien die Grundeinheiten über die α-C-Atome des Pyrrols verknüpft. Daher wird für das Polymer die idealisierte Struktur (14) vorgeschlagen.



Eine Leitfähigkeit von  $\sigma = 100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  wird gut reproduzierbar erreicht.  $\sigma$  ist schwach temperaturabhängig und fällt von  $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 300 K auf  $30 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 80 K ab; als Ladungsträger werden Defektelektronen (Löcher) angenommen. Die leitfähigen Filme mit der Dichte  $1.48 \text{ g cm}^{-3}$  sind an der Luft über lange Zeit stabil und können ohne wesentliche Änderung der elektrischen Eigenschaften

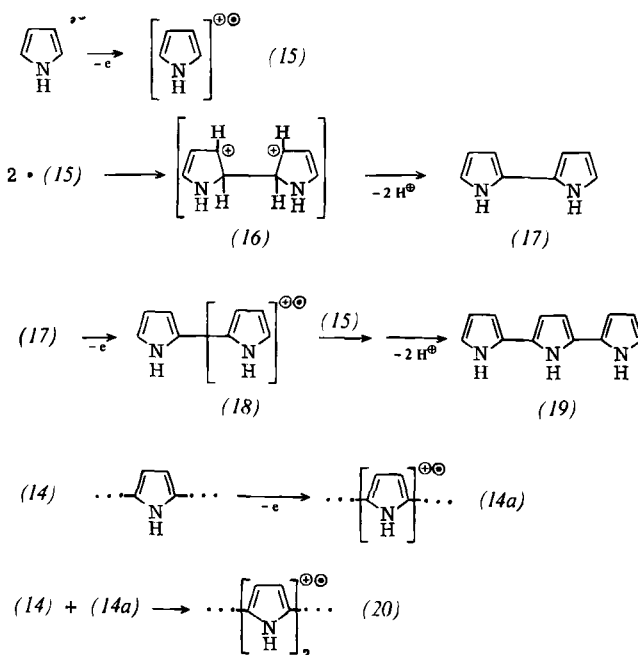
bis auf 200 °C erwärmt werden. Sie sind röntgenamorph. Ein diffuser Halo, der bei der Elektronenbeugung erhalten wird und einem  $d$ -Wert von 3.4 Å entspricht, soll durch den charakteristischen Abstand zwischen den Ebenen von Pyrrol-Ringen benachbarter Ketten bedingt sein<sup>[18, 118]</sup>.

*N*-Methylpyrrol kann in gleicher Weise polymerisiert werden, doch erhält man lediglich Leitfähigkeiten von  $\sigma \leq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Bei der Copolymerisation von Pyrrol und *N*-Methylpyrrol scheiden sich auf der Elektrode Filme ab, deren Leitfähigkeit der Zusammensetzung des Copolymers proportional ist und zwischen den Grenzwerten für die Homopolymere liegt.

Leider ist über den genauen chemischen Aufbau dieser interessanten Polymere und über den Mechanismus ihrer Bildung nur wenig bekannt. Für den Polymerisationsmechanismus ist von Interesse, daß sich in Gegenwart von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>−</sup> als Trägerelektrolyt kein Polymer bildet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Elektrokristallisation von Radikalkationen-Salzen einfacher Arene, von TTF, TCNQ und ähnlichen Verbindungen ergibt sich daher folgender Vorschlag, der die Bildung eines leitfähigen Polymers auf der Elektrode verständlich macht:

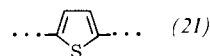
Im Primärschritt wird in einer Redoxreaktion das Radikalkation (15) erzeugt; dieses dimerisiert zum Addukt (16) mit der Struktur eines Dikations, das sich unter Deprotonierung zum stabilen Dimer von Pyrrol (17) stabilisiert, vielleicht unter Mitwirkung von überschüssigem Monomer als Base. Durch Oxidation des Dimers zu (18), Kombination mit dem Radikation des Monomers und Deprotonierung entsteht (19), und auf diese Weise wächst das Oligomer. Es scheidet sich, da es mit zunehmendem Polymerisationsgrad unlöslich wird, schließlich auf der Elektrode ab. Dort erfolgt, nun am Polymer (14), weitere Oxidation der Grundbausteine zu Radikalkationen (14a), die sich jeweils mit Grundbausteinen einer benachbarten Kette zu einem leitfähigen Charge-Transfer-Komplex (20) stabilisieren; Komplexe dieser Art



wurden bereits in den vorangehenden Abschnitten diskutiert.

Der inhibierende Effekt von  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  läßt sich demnach durch Abfangreaktion des instabilen Dikations (16) zum Dibromid erklären; das  $\text{BF}_4^-$ -Ion ist nicht hinreichend nucleophil, so daß sich das Zwischenprodukt durch Rearomatisierung zu (17) stabilisiert.

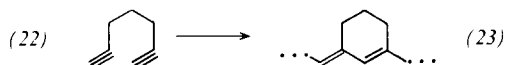
Da kaum zu erwarten ist, daß die Dimerisierung der Radikalkationen ausschließlich am  $\alpha$ -C-Atom des Pyrrolrings stattfindet, ist mit dem Auftreten isomerer Strukturen, Verzweigungen und Vernetzungen zu rechnen. Dies würde die Unlöslichkeit und das Fehlen von Kristallinität erklären.



Das mit (14) strukturverwandte Poly(2,5-thienylen) (21) wird bei der Dotierung mit Iod ebenfalls leitfähiger<sup>[19]</sup>, doch liegen die bisher gemessenen Werte noch im Bereich schlechter Halbleiter (vgl. Tabelle 1).

#### 4.4. Weitere Polyacetylene

1,6-Heptadiin (22) kann mit Ziegler-Katalysatoren polymerisiert werden<sup>[20, 121]</sup>. Es entsteht ein schwarz bis silbrig glänzender Film, der im Gegensatz zu Polyacetylen nicht aus einem Netzwerk einzelner morphologischer Grundeinheiten besteht, sondern völlig amorph und homogen sein soll<sup>[20]</sup>. Die chemische Struktur des unlöslichen Polymers wird aufgrund spektroskopischer Befunde mit der Formel (23) beschrieben. Es wird damit angenommen, daß das Monomer (22) im Sinne einer Cyclopolymerisation reagiert.



Das Polymer (23) kann mit den für Polyacetylen beschriebenen Reagentien dotiert und leitfähig gemacht werden<sup>[20]</sup>; die spezifischen Leitfähigkeiten liegen deutlich unter denen, die bei PA erreicht werden (vgl. Tabelle 1), doch soll das Polymer eine gute thermische und oxidative Stabilität aufweisen.

Poly(phenylacetylen) (PPA) ist ein seit langem bekanntes und in mancher Hinsicht gut untersuchtes Polymer. Es ist löslich, relativ stabil und kann sowohl in überwiegend *cis*- als auch überwiegend *trans*-Struktur hergestellt werden.

Mit  $\text{MoCl}_5$  als Katalysator entsteht unterhalb  $40^\circ\text{C}$  fast ausschließlich das orangefarbene *cis*-Polymer als amorphes Pulver<sup>[122, 123]</sup>. Ein rotbraunes Polymer mit überwiegend *trans*-Struktur erhält man z. B. mit  $\text{WCl}_6$  als Katalysator. Kristallines *cis*-PPA bildet sich bei der Polymerisation mit dem Katalysatorsystem  $\text{Fe}(\text{acac})/\text{Al}(\text{Bu})_3$  als unlösliches, orangefarbenes Pulver, das bei  $120$ – $130^\circ\text{C}$  zum löslichen *trans*-Polymer isomerisiert<sup>[124, 125]</sup>. Viele andere Katalysatorsysteme sind bekannt<sup>[124, 126, 127]</sup>, ohne daß über die Polymerisationsmechanismen Klarheit besteht. Die Polymere haben in der Regel Molekulargewichte von  $\bar{M}_n \leq 10^4$ .

Amorphes und kristallines PPA nehmen, wenn sie bei Raumtemperatur gasförmigem Iod oder Brom ausgesetzt werden, rasch bis zu 50 Mol-% Halogen auf. Die Leitfähigkeit steigt dabei um 7 Größenordnungen auf ca.  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  an. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit nimmt von ca. 0.8 auf 0.2 eV monoton mit zunehmendem Iodgehalt ab<sup>[128]</sup>. Das elektrische Verhalten und die Kinetik der Auf-

nahme von Halogen hängen nicht vom Molekulargewicht ab.

Bei der Messung der Gleichstrom-Leitfähigkeit scheiden sich, ganz im Gegensatz zum Verhalten von PA und den anderen leitfähigen Polymeren, an der Anode Iod und/oder Iod-Derivate ab. Alle Ergebnisse stimmen mit der Annahme überein, die Leitfähigkeit beruhe vornehmlich auf ionischen Mechanismen. Man nimmt an, daß sich zwischen Halogen und den Segmenten des Polymers ein Charge-Transfer-Komplex bildet<sup>[129]</sup>, in dem bewegliche  $\text{I}_3^-$ - oder  $\text{I}_5^-$ -Ionen den Ladungstransport besorgen. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $\sigma$  wird durch ein konzentrationsabhängiges Bildungsgleichgewicht der ionischen Ladungsträger erklärt<sup>[129]</sup>.

Es scheint, daß bei PPA aufgrund der sterischen Hinderung durch die Phenylreste keine Bildung eines stabilen CT-Komplexes zwischen benachbarten Ketten mehr möglich ist. Da ein Abstand zwischen Ring- oder Doppelbindungsebenen von ca.  $3.2 \text{ \AA}$  zur Komplexbildung nötig ist (vgl. Abschnitt 3.2 und Abb. 11), besteht wenig Hoffnung, leitfähige Komplexe von ungesättigten Polymeren mit nicht-planaren oder frei drehbaren Seitengruppen zu erhalten. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß es bisher nicht gelungen ist, metallisch leitfähige Komplexe durch Dotieren von Polydiacetylenen<sup>[130]</sup> zu erhalten.

#### 5. Ausblick

Die Untersuchungen der letzten drei Jahre, über die hier hauptsächlich berichtet wurde, haben zweifelsfrei gezeigt, daß Polymere mit metallähnlicher Leitfähigkeit zu realisieren sind. Die Herstellung dieser Polymere benötigt keine langwierigen Synthesen oder aufwendige Verfahren. Man erhält sie vielmehr über sehr einfache Polymerisationsverfahren aus leicht zugänglichen und großtechnisch verfügbaren Monomeren wie Acetylen, Benzol, Pyrrol etc. Dieser Tatsache kommt offensichtlich für die weitere wissenschaftliche und technische Entwicklung des Gebietes besondere Bedeutung zu.

Das größte Problem besteht allerdings noch darin, die Leitfähigkeit der dotierten Polymere länger als 24 Stunden unverändert zu erhalten. Für die meisten Anwendungsmöglichkeiten ist jedoch eine Konstanz der Leitfähigkeitsdaten erforderlich, die ungefähr der Dauerbeständigkeit der üblichen Kunststoffe entspricht. Man muß in diesem Zusammenhang daran erinnern, daß es auch bei den heute technisch bedeutsamen Kunststoffen und Kunstfasern einer langjährigen Entwicklung und umfangreicher Forschungen bedurfte, um eine ausreichende Stabilität gegen Autoxidation, Hydrolyse und photochemischen Abbau zu erreichen. Die weitere Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere wird sich daher vorrangig mit der Frage beschäftigen, wie die Radikationen stabilisiert werden können, die als chemische Ursache der Leitfähigkeit erkannt worden sind. Dieses Problem kann nicht gelöst werden, ohne die Redoxchemie polyungesättigter und polyaromatischer Verbindungen besser zu kennen; insbesondere muß auch der Einfluß der Gegenionen („Dotierungsmittel“) auf die chemische Reaktivität der leitfähigen Polymere besser untersucht werden. Hierbei kommt auch dem Zusammenhang von Morphologie, Leitfähigkeit und chemischer Reaktivität große Bedeutung zu, da sowohl die Dotierung als auch die nachfolgenden Reaktionen, die zum Abklingen der Leitfähigkeit

führen, als Oberflächenreaktionen beginnen. Man wird sich daher im weiteren noch ausführlicher als bisher damit beschäftigen, wie verschiedene Morphologien und Texturen der Polymere zu erzeugen sind, die leitfähig gemacht werden sollen. Auch die Frage, wie simultane Polymerisation und Dotierung zu realisieren sind – analog der elektrochemischen Synthese von Polypyrrol – ist vor allem unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten von größtem Interesse.

Mögliche Anwendungen der leitfähigen Polymere ergeben sich zum einen aus ihrer geringen Dichte, zum anderen aus bestimmten verfahrenstechnischen Gegebenheiten; hier könnte – Langzeitstabilität vorausgesetzt – ihr Vorteil gegenüber Metallen liegen. Eine Prognose, inwieweit Metalle durch leitfähige Polymere in größerem Umfang ersetzbar sind, erscheint im Lichte gegenwärtiger Kenntnisse verfrüht. Immerhin läßt sich vorstellen, daß bei gewissen Problemen der Luft- und Raumfahrt und bei bestimmten Aufgaben der Elektronik dotierte Polymere bald angewendet werden könnten.

Auf ihre mögliche Verwendung als Elektroden- oder Speichermaterial in elektrischen Batterien ist bereits in Abschnitt 2.5 hingewiesen worden. Vor allem die geringe Dichte bei hoher Speicherdichte und frei wählbarer Formgebung könnte zu Spekulationen über Anwendungen im Bereich der automobilen Verkehrsmittel Anlaß geben.

Schließlich muß noch auf die Photophysik der dotierten und teildotierten Polymere aufmerksam gemacht werden; da die Absorptionsbanden der leitfähigen Polymere einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums überstreichen, läßt sich über photoelektrische Zellen aus geeigneten Kombinationen p- und n-dotierter Polymere Sonnenlicht, wenngleich bisher mit geringem Wirkungsgrad, in elektrische Energie transformieren. Allzu großer Optimismus auf diesem Gebiet muß aber gedämpft werden, da die erforderliche Langzeitstabilität der Polymere bisher noch nicht gegeben ist. Es ist bei aller Vorsicht beim Abgeben von Prognosen aber auch daran zu erinnern, daß z. B. bei den ersten Untersuchungen der Eigenschaften von Silicium und Germanium nur wenige die Phantasie und den Mut aufgebracht haben, die heutige Entwicklung der Halbleitertechnologie vorauszusagen. In jedem Fall ist die weitere Erforschung der elektrischen und elektronischen Eigenschaften der Polymere mit metallähnlicher Leitfähigkeit ein Problem, das uns noch viele Jahre beschäftigen wird.

*Den Herren Dr. V. Enkelmann, Dr. Ch. Kröhnke, Dr. G. Lieser, Dr. B. Morra, Dr. W. Meyer (Zürich) und W. Müller sei für zahlreiche Diskussionen und Hinweise sowie für die Erlaubnis gedankt, bisher unveröffentlichte Ergebnisse in diese Arbeit einzubringen. Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung der Arbeiten des Freiburger Instituts auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere und organischen Metalle gedankt.*

Eingegangen am 19. Februar 1981 [A 361]

- [1] H. Meier: Organic Semiconductors. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [2] Y. Okamoto, W. Brenner: Organic Semiconductors. Reinhold Publ., New York 1964.
- [3] D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger: Physics and Chemistry of the Organic Solid State. Interscience, New York 1963.
- [4] A. V. Patsis, D. A. Seanor: Photoconductivity in Polymers – An Interdisciplinary Approach. Technomic Publ., Westport 1976.

- [5] M. Härtel, G. Koßmehl, G. Manecke, W. Wille, D. Wöhle, D. Zerpner, Angew. Makromol. Chem. 29/30, 307 (1973).
- [6] E. P. Goodings, Chem. Soc. Rev. 1977, 95.
- [7] G. Koßmehl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 417 (1979).
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 578.
- [9] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).
- [10] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, J. Am. Chem. Soc. 100, 1013 (1978).
- [11] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger in W. E. Hatfield: Molecular Metals. Plenum Press, New York 1979, S. 161.
- [12] H. J. Keller: Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals. Plenum Press, New York 1977.
- [13] W. E. Hatfield: Molecular Metals. Plenum Press, New York 1979.
- [14] L. Alcaer: The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids. D. Reidel Publ., Dordrecht 1980.
- [15] M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, Chem. Rev. 79, 1 (1979).
- [16] T. C. Clarke, R. H. Geiss, J. F. Kwak, G. B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 489.
- [17] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 594.
- [18] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 854.
- [19] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 18, 9 (1980).
- [20] H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, J. M. Pochan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 426.
- [21] L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman, Synth. Met. 1, 307 (1979).
- [22] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, J. Chem. Phys. 71, 1506 (1979).
- [23] R. H. Baughman, L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, A. F. Preziosi, M. Lahav, Bull. Am. Phys. Soc. 25, 314 (1980).
- [24] R. R. Chance, L. W. Shacklette, H. Eckhardt, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman, ACS-Meeting, San Francisco, August 1980.
- [25] J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, G. B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 347.
- [26] R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, R. H. Baughman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 349.
- [27] G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, C. P. Lilly, Polymer 20, 1441 (1979).
- [28] H. Shirakawa, S. Ikeda, Polym. J. 2, 231 (1971).
- [29] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12, 11 (1974).
- [30] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. 25, 2 (1958).
- [31] P. Pino, persönliche Mitteilung.
- [32] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, Polym. J. 4, 460 (1973).
- [33] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, Makromol. Chem. 179, 1565 (1978).
- [34] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 13, 1943 (1975).
- [35] J. C. W. Chien, F. E. Karasz, G. E. Wnek, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18, 45 (1980).
- [36] J. C. W. Chien, F. E. Karasz, G. E. Wnek, Nature 285, 390 (1980).
- [37] L. B. Luttinger, J. Org. Chem. 27, 1591 (1962); Chem. Ind. (London) 1960, 1135.
- [38] V. Enkelmann, W. Müller, G. Wegner, Synth. Met. 1, 185 (1979/80).
- [39] G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, V. Enkelmann, Makromol. Chem. Rap. Commun. 1, 621 (1980).
- [40] W. H. Watson, Jr., W. C. McMordic, Jr., L. G. Lands, J. Polym. Sci. 55, 137 (1961).
- [41] S. Kambara, M. Hatano, T. Hosoe, Kogyo Kagaku Zasshi 65, 720 (1962).
- [42] M. L. H. Green, M. Némethy, G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) 1960, 1136.
- [43] W. E. Daniels, J. Org. Chem. 29, 2936 (1964).
- [44] H. Noguchi, S. Kambara, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1, 553 (1963).
- [45] F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, Makromol. Chem. 103, 1 (1967).
- [46] A. Job, G. Champetier, C. R. Acad. Sci. 189, 1089 (1929).
- [47] L. S. Merriwether, J. Org. Chem. 26, 5163 (1961).
- [48] P. S. Woon, M. F. Farona, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 1749 (1974).
- [49] A. F. Donda, G. Moretti, J. Org. Chem. 31, 985 (1966).
- [50] T. F. Rutledge: Acetylenes and Allenes. Reinhold Book, New York 1969, Kapitel 4–6, S. 327 f.
- [51] S. Ikeda, A. Tamaki, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 4, 605 (1966).
- [52] M. A. Druy, C.-H. Tsang, N. Brown, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 429 (1980).
- [53] W. Müller, G. Wegner, Makromol. Chem. Rap. Commun., im Druck.
- [54] H. Shirakawa, M. Sato, A. Hamano, S. Kawakami, K. Soga, S. Ikeda, Macromolecules 13, 457 (1980).
- [55] K. Soga, S. Kawakami, H. Shirakawa, S. Ikeda, Makromol. Chem. Rap. Commun. 1, 523 (1980).

- [56] K. Soga, S. Kawakami, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Makromol. Chem. Rap. Commun.* **1**, 643 (1980).
- [57] G. Wegner, *Makromol. Chem. Suppl.* **4**, 155 (1981).
- [58] Y. W. Park, M. A. Dray, C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **17**, 195 (1979).
- [59] F. E. Karasz, J. C. W. Chien, R. Galkiewicz, G. E. Wnek, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Nature* **282**, 286 (1979).
- [60] R. H. Baughman, S. L. Hsu, G. P. Pez, A. J. Signorelli, *J. Chem. Phys.* **68**, 5405 (1978).
- [61] R. H. Baughman, S. L. Hsu, L. R. Anderson, G. P. Pez, A. J. Signorelli, in [13], S. 187.
- [62] W. H. Meyer, *Synth. Met.*, im Druck.
- [63] G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, V. Enkelmann, W. H. Meyer, *Makromol. Chem. Rap. Commun.* **1**, 627 (1980).
- [64] M. M. Maricq, J. S. Waugh, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7729 (1978).
- [65] G. Wegner in [13], S. 209 f.
- [66] J. C. W. Chien, G. E. Wnek, F. Karasz, J. A. Hirsch, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Polym. Sci.*, im Druck.
- [67] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1**, 101 (1980).
- [68] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger in [14], S. 393 f.
- [69] S. L. Hsu, A. J. Signorelli, G. P. Pez, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **69**, 106 (1978).
- [70] S. Lefrant, L. S. Lichtmann, H. Temkin, D. B. Fitchen, D. C. Miller, G. E. Whitwell, J. H. Burlitch, *Solid State Commun.* **29**, 191 (1979).
- [71] T. C. Clarke, G. B. Street, *Synth. Met.* **1**, 119 (1980).
- [72] T. C. Clarke, R. H. Geiss, W. D. Gill, P. M. Grant, J. W. Macklin, H. Morawitz, J. F. Rabolt, D. Sayers, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 332.
- [73] N. Barilett, B. Mc Quillan, A. S. Robertson, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1259 (1978).
- [74] R. S. Markiewicz, J. S. Kasper, L. V. Interrante, *Synth. Met.* **2**, 363 (1980).
- [75] L. B. Ebrt, J. C. Scanlon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19**, 103 (1980).
- [76] Shek-Chung Gau, J. Milliken, A. Pron, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 662.
- [77] L. R. Anderson, G. P. Pez, S. L. Hsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1066.
- [78] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 594.
- [79] A. G. MacDiarmid, zitiert nach *Chem. Eng. News* **59** (4), 40 (1981).
- [80] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid in [14], S. 353 f.
- [81] H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* **33**, 498 (1978).
- [82] H. P. Fritz, H. Gebauer, *Z. Naturforsch. B* **33**, 702 (1978).
- [83] Ch. Kröhnke, V. Enkelmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **92**, 941 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 912 (1980).
- [84] P. Kathirgamanathan, S. A. Muckeljohn, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 86; **1980**, 839.
- [85] D. Jerome, M. Ribault, K. Bechgaard, *New Sci.* **1980**, 104.
- [86] G. J. Hoijtink, P. H. van der Meij, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **20**, 1 (1959).
- [87] G. J. Hoijtink, E. De Boer, P. H. van der Meij, W. P. Weijland, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **74**, 277 (1955); **75**, 487 (1956).
- [88] D. J. Berets, D. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 823 (1968).
- [89] a) H. Kiess, W. Meyer, D. Baeriswyl, G. Harbecke, *J. Electron. Mater.* **9**, 763 (1980); b) J. M. Pochan, D. F. Pochan, H. Rommelmann, H. W. Gibson, *Macromolecules*, **14**, 110 (1981).
- [90] K. H. Hellwege: *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer, Heidelberg 1976.
- [91] A. J. Epstein, E. M. Conwell, *Solid State Commun.* **24**, 627 (1977).
- [92] T. E. Phillips, R. P. Scaringe, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3435 (1980).
- [93] N. Karl: *Proc. 9th Mol. Cryst. Symp. Mittelberg 1980*, S. 149 f.
- [94] M. Weger in [14], S. 77 f.
- [95] E. M. Conwell in [14], S. 213 f.
- [96] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3916, 3926 (1976).
- [97] D. J. Sandman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 235 (1979).
- [98] J. C. W. Chien, F. E. Karasz, G. E. Wnek, *Nature* **285**, 390 (1980).
- [99] M. J. Rice, *Phys. Lett.* **71A**, 152 (1979).
- [100] M. J. Rice, J. Timonen, *Phys. Lett.* **73A**, 368 (1979).
- [101] N. Mermlind, L. Zuppiroli, B. François, *J. Phys. (Paris)* **41**, 1453 (1980).
- [102] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- [103] M. J. Stephen, *Phys. Rev. B* **17**, 4444 (1978).
- [104] P. S. Clarke, J. W. Orton, A. J. Guest, *Phys. Rev. B* **18**, 1813 (1978).
- [105] M. Lagues, C. Sauterey, *J. Phys. Chem.* **84**, 3503 (1980).
- [106] J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Macromol. Sci. C* **5**, 295 (1971).
- [107] M. B. Jones, P. Kovacic, R. F. Howe, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **21** (2), 259 (1980).
- [108] T. Osa, A. Yildiz, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3994 (1969).
- [109] M. Peo, S. Roth, K. Dransfeld, B. Tieke, J. Hocker, H. Gross, A. Grupp, H. Sixl, *Solid State Commun.* **35**, 119 (1980).
- [110] D. M. Gale, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 1955, 1971 (1978).
- [111] P. Kovacic, M. B. Feldmann, J. P. Kovacic, J. B. Lando, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1735 (1968).
- [112] L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **73**, 4098 (1980).
- [113] R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, R. H. Baughman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 348.
- [114] J. N. Short, H. W. Hill, Jr., *Chem. Technol.* **2**, 481 (1972).
- [115] H. G. Elias: *Neue polymere Werkstoffe 1969–1973*. Hanser, München 1975, S. 94 f.
- [116] R. W. Lenz, C. E. Handlowitz, H. A. Smith, *J. Polym. Sci.* **58**, 351 (1962).
- [117] B. J. Tabor, E. P. Magré, J. Boon, *Eur. Polym. J.* **7**, 1127 (1971).
- [118] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635.
- [119] A. F. Diaz, J. I. Castillo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 397.
- [120] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, C. R. Acad. Sci. C **267**, 433 (1968).
- [121] J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1697 (1961).
- [122] T. Masuda, T. Higashimura, *Macromolecules* **12**, 9 (1979).
- [123] T. Masuda, K. Hasegawa, T. Higashimura, *Macromolecules* **7**, 728 (1974).
- [124] R. J. Kern, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **7**, 612 (1969).
- [125] C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 2497 (1977).
- [126] P. S. Woon, M. F. Farona, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 1749 (1974).
- [127] H. Noguchi, S. Kambara, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1**, 553 (1963).
- [128] P. Cukor, J. I. Krugler, M. F. Rubner, *Makromol. Chem.* **182**, 165 (1981).
- [129] P. S. Woon, M. F. Farona, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **13**, 567 (1975).
- [130] D. Bloor, C. L. Hubble, D. J. Ando in [13], S. 249 f.
- [131] V. Enkelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [132] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweizer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **62**, 181 (1980).
- [133] Eine ähnliche Überlegung wurde kürzlich auch zur Erklärung des Anstiegs der Leitfähigkeit und nachfolgende irreversible Oxidation von PA bei der Behandlung mit Sauerstoff angestellt; vgl. [89 b].