

사각산으로부터 유도된 고분자의 합성과 그들의 물성

이 봉 구 · 김 정 수[†]

충남대학교 공과대학 고분자공학과
(1995년 3월 4일 접수)

Synthesis of Polymers Derived from Squaric Acid and Their Properties

Bong-Goo Yi and Jeong-Soo Kim[†]

Dept. of Polymer Engineering, Chungnam National University,
Taejeon 305-764, Korea
(Received March 4, 1995)

요 약 : 사각산 및 사각산 에스테르와 디아민과의 축합반응에 의하여 폴리사각산아미드를 중합하였다. 또 사각산아미드를 테레프탈산 염소화물이나 아디프산 염소화물과 축합하여 새로운 형의 폴리사각산아미드를 합성하였다. 합성한 고분자는 용해성 실험과 IR, UV/VIS, 열분석을 통하여 구조 및 물성을 관찰하였다. 모든 고분자들은 높은 열안정성을 보였으며 용해성은 일반 극성용매에서도 매우 나빴다. 사각산 단위의 π -전자는 1,3-축합형의 폴리사각산아미드나 폴리사각산아미드들이 1,2-축합형의 고분자보다 더 비편재화되며, 폴리사각산아미드형의 고분자들이 폴리사각산아미드형의 고분자들보다 더 비편재화 되었다.

Abstract : Poly(squaryl amides) were synthesized by the condensation reaction of squaric acid and its ester with diamines. Poly(squaryl imides), as a new form of polymers, were synthesized by the condensation of squaryl amides with terephthaloyl chloride and adipoyl chloride. The solubility of synthesized polymers was tested. The structure and physical properties of polymers were observed with IR, UV/VIS and thermal analysis. All the polymers show high thermal stability but poor solubility in many polar solvents. The poly(squaryl amides) and poly(squaryl imides) of 1,3-condensation type have more delocalized π -electrons in squaric acid moiety than those of 1,2-condensation type. Additionally, the π -electrons are more delocalized in the case of the poly(squaryl amides) than the poly(squaryl imides).

Keywords : squaric acid, poly(squaryl amides), poly(squaryl imides), delocalization, solubility.

서 론

옥소카본(oxocarbon)이라는 용어는 West 등에 의하여 1963부터 사용되기 시작하였으며 지금까지 알려진 옥소카본의 대표적인 것들이 Fig. 1에 나타나 있다.¹⁻⁶ 이들 옥소카본은 물과 같은 극성용매에 잘 녹으며 $C_nO_n^{-2}$ 형의 음이온으로 해리된다. 또

해리된 음이온들은 두개의 π -전자가 비편재화된 구조로 인하여 모두 방향족성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{2,7} 이중 사각산(squaric acid, SA)은 해리상수의 측면에서 강한 산성을 나타내고⁸ 그 자체나 전이금속과의 배위화합물들은 독특한 결정 구조와 전기적 성질로 인하여 흥미의 대상이 되어 왔다.^{9,10} 특히 'squaraine'이라 불리우는 사각산의

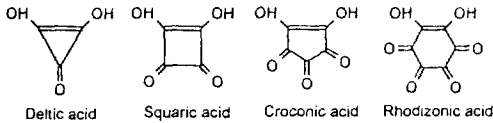


Fig. 1. Chemical structures of squaric acid and similar oxocarbons.

많은 유도체들은 염료로 이용될 수 있으며 그중 일부는 뛰어난 광전도성이 있어 전자복사의 구성물질로 상업화되어 있다.¹¹

사각산은 구조상으로는 히드록시 그룹을 가져 알코올 화합물로 분류될 수 있으나 그 성질은 오히려 사각산의 산성 때문에 카르복실산과 유사하다.¹²⁻¹⁴ 따라서 -OH 그룹 대신에 알콕시 그룹이나 아미노 그룹이 치환된 화합물들도 구조상으로는 에테르 화합물이나 이민 화합물로 분류될 수 있으나 일반적으로 에스테르나 아미드 화합물로 부르며 실제로 여러 물리화학적 성질도 이들과 유사하다. Gauger와 Manecke는 사각산으로부터 처음으로 폴리사각산아미드형의 고분자를 합성하였다.¹⁵ 그들은 사각산과 파라페닐렌디아민 (p-phenylene diamine, PPDA)을 축합중합시켜 1,3-축합형의 고분자를 합성해 냈다. 또한 이들은 같은 연구에서 사각산의 에틸 에스테르를 합성한 뒤 역시 PPDA와 축합중합을 시켜 1,3-축합형이 아닌 1,2-축합형의 고분자를 얻었다고 보고하였다. 합성된 고분자들은 분자쇄 자체가 매우 경직화 되어 있기에 진한 황산, polyphosphoric acid, 글리세롤 등의 극성용매에 부분적인 용해성을 나타낸다.¹⁶ 그러므로 이러한 종류의 고분자를 보다 광범위하게 이용하기 위해서는 용해성이나 가공성을 증가시켜 주기 위한 구조의 개선이 필요하다.

본 연구에서는 사각산이나 그 유도체들과 축합중합이 가능한 여러 단량체간의 중합반응을 통하여 구조가 개선되거나 새로운 형의 고분자들을 합성하고 그들의 기본 물성들을 관찰하여 응용가능성을 타진하는데 목적이 있다.

실 험

시 약. 사각산은 증류수에 재결정하고, PPDA는

120℃에서 진공승화하며, m-phenylene diamine (MPDA)은 90℃에서 진공 증류하여 사용하였다. 2-nitroaniline, terephthaloyl chloride (TC), adipoyl chloride (AC) 및 triethyl amine은 Aldrich사의 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 1,4-bis(p-aminophenoxy) benzene (BAPB)은 Tokyo Kasei사의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

3,4-Dibutoxycyclobutene-1,2-dione (DBSA).

Cohen 등이 사용한 방법을 개선하여 합성하였다.⁸ Dean-Stark trap이 장착된 50 mL 1구 플라스크에 n-부탄올 24 mL와 벤젠 14 mL의 혼합물을 넣고 4.56 g (40 mmol)의 사각산을 첨가한 후 44 시간 가열하고 반응에 의하여 발생하는 물은 벤젠과의 공비를 통하여 제거한다. 반응 혼합물은 먼저 회전증발기를 사용하여 휘발분을 제거하고 다음에 145℃에서 진공증류하여 정제한다. 수율; 77.3%.

3,4-Diaminocyclobutene-1,2-dione (DASA).

앞의 반응에서 얻어진 화합물 DBSA와 암모니아와의 반응에 의하여 합성하며 Gauger와 Manecke에 의하여 발표된 방법을 사용하였다.¹² 수율; 94.2%.

Diaminosquaraine (DASQ). DASA의 이성질체인 DASQ는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 사각산

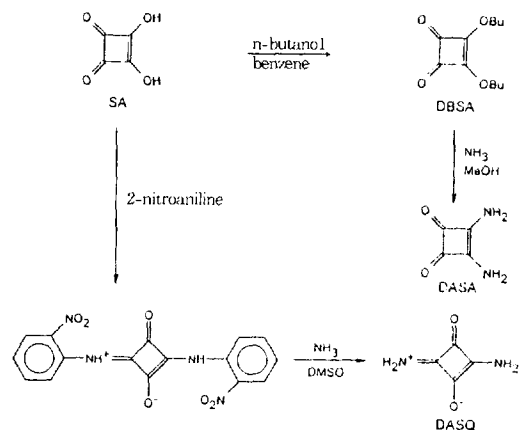


Fig. 2. Synthetic pathways for the derivatization of squaric acid.

과 2-nitroaniline과의 반응을 경유하여 합성될 수 있다.¹² 수율; 67.5%.

P(SA-PPDA)의 중합. 사각산 1.14 g (10 mmol) 과 PPDA 1.08 g (10 mmol)을 글리세린 80 mL에 넣고, 가열망태 (heating mantle)를 사용하여 280°C에서 200분 반응시켰다. 반응기 위에는 증류 장치를 부착하여 중합에 의해 형성되는 물이 글리세린과 공비혼합물을 형성하여 연속적으로 제거될 수 있도록 하였으며 반응이 끝난 후 냉각하면 고분자를 포함한 생성물들은 침전으로 가라 앉는다. 침전물은 여과에 의하여 분리하고, Soxhlet 장치를 사용하여 피리딘과 메탄올로 각각 약 24시간 동안 추출하여 고분자 외의 불순물들을 최대한 제거하였다. 이후 진공건조하여 적갈색 분말을 얻었다.

P(SA-MPDA)의 중합. 디아민계 단량체로 MPDA를 사용한 것을 제외하고는 P(SA-PPDA)의 합성과 동일하며 흑갈색의 분말이 얻어진다.

P(SA-BAPB)의 중합. 디아민계 단량체로 BAPB를 사용한 것을 제외하고는 P(SA-PPDA)의 합성과 동일하며 오렌지색의 분말이 얻어진다.

P(DBSA-PPDA)의 중합. 사용하기 전에 4Å 분자체 (molecular sieve)로 처리하여 수분을 제거한 100 mL의 DMF에 2.26 g (10 mmol)의 DBSA와 1.08 g (10 mmol)의 PPDA를 플라스크에 넣고 상부에 냉각기와 CaCl₂ 건조관을 연결한 후 환류 및 질소 분위기하에서 150분간 반응시킨다. 그 후 상부의 냉각기를 제거하고 증류장치를 연결한 후 가열하여 150 mL 정도의 DMF를 반응기로부터 증발, 응축하여 분리해 낸다. 반응기 속의 물질은 냉각 후 메탄올을 첨가하여 침전시킨 뒤 여과에 의해 적갈색의 미세한 분말로 얻는다. 여과시 메탄올로 충분히 세척하여 불순물을 최대한 제거하였다. 이후 진공건조하여 적갈색의 최종 생성물인 P(DBSA-PPDA)를 얻는다.

P(DBSA-MPDA)의 중합. 디아민계 단량체로 MPDA를 사용한 것을 제외하고는 다른 조건은 P(DBSA-PPDA)의 합성과 같으며, 갈색의 최종 생성물이 얻어진다.

P(DBSA-BAPB)의 중합. 디아민계 단량체로 BAPB를 사용한 것을 제외하고 다른 조건은 P(DBSA-PPDA)의 합성과 같으며 노란색의 최종 생성물이 얻어진다.

P(DASQ-TC)의 중합. 용매인 DMSO는 사용하기 일주일 전에 4Å 분자체로 처리하여 수분을 제거하여 주었다. 냉각기와 건조관 등이 부착된 50 mL 3구 플라스크에 10 mL의 DMSO를 넣고 얼음조로 냉각해 주며 TC 1.02 g (5 mmol)을 천천히 넣어준다. DASQ 0.56 g (5 mmol)을 20 mL의 DMSO에 녹이고 발생하는 산의 포집제인 triethyl amine 1.53 mL와 함께 반응기 속으로 적하할대기로 천천히 넣어준다. 환류 및 질소분위기 하에 150°C에서 약 7시간 반응시키면 반응기 내 용액의 색깔이 검은 색으로 변한다. 이 용액을 먼저 여과하여 불순물들을 제거하고 진공펌프의 감압하에 가열하여 용매인 DMSO를 반응기로부터 증발, 응축하여 분리해낸다. 나머지 부분을 메탄올에 침전시켜 여과하여 생성물을 얻는다. 여과시 메탄올로 충분히 세척한 뒤 진공건조하여 보관한다.

P(DASQ-AC)의 중합. P(DASQ-TC)와 유사한 방법으로 중합하였다. 환류 및 질소분위기 하에 110°C에서 약 6시간 반응시키면 반응기 내에 침전물이 생긴다. 여과하여 생성물을 얻고 생성물은 메탄올로 충분히 세척한 뒤 진공건조한다.

P(DASA-TC)의 중합. P(DASQ-TC)와 유사하게 환류 및 질소분위기 하에 110°C에서 약 7시간 반응시켰다. DASA의 노란색이 사라지면서 점성이 높은 갈색용액이 얻어진다. 이 용액을 감압하에 가열하여 용매인 DMSO를 반응기로부터 증발, 응축하여 분리해낸다. 나머지 부분을 메탄올에 침전, 여과하여 생성물을 얻는다. 얻어진 생성물은 메탄올로 충분히 세척한 뒤 진공건조한다.

FT-IR 분석. 합성한 고분자의 확인을 위해 Perkin Elmer사의 FT-IR model 1750 spectrophotometer 및 Nicolet FT-IR 800을 이용하여 스펙트럼을 얻었다. 이때 시료는 모두 KBr disc형으로 만들어 측정하였다.

DSC 분석. DSC는 DuPont 910S를 사용하여 얻었고 가열속도는 10℃/min.이며, 50 mL/min.의 질소기류하 30~550℃의 범위에서 측정하였다.

TGA 분석. TGA는 Perkin-Elmer사의 TGA7을 사용하여 얻었고 이때 가열속도는 20℃/min.이며, 50 mL/min.의 질소기류하에서 30~570℃의 범위에서 측정하였다.

UV/VIS 분석. 각 시료들은 KBr disc로 만들었고 Hitachi사의 model 323 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 사용하여 210 nm~700 nm 영역에서 스펙트럼을 얻었다. 각 disc 들은 KBr 100 mg 당 0.005 mg~0.015 mg 정도 시료를 넣은 뒤 배경산란(background scattering)을 최소화하기 위해 갈아 주고 압축하는 과정을 몇회 반복하여 만들었다.

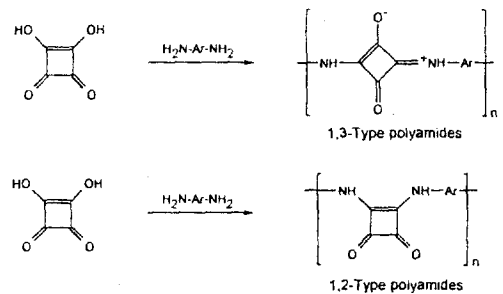
점도측정. 용매가 확인된 고분자에 한하여 Ostwald 점도계를 이용하여 고유점도를 측정하였다.

결과 및 고찰

사각산은 그 자체도 디아민계 단량체나 디올계 단량체와 축합중합이 일어나지만 고분자의 보다 다양한 구조 변화를 위하여 Fig. 2에 나타난 바와 같은 반응과정을 통하여 아미노 그룹이나 부속시 그룹을 도입하였다. 사각산을 출발물질로 하는 화합물들의 합성은 Schmidt 등에 의하여 광범위하게 합성되었으며 본 연구에서 합성한 화합물들도 모두 이미 확립된 합성법들을 참고하였으며 구조는 IR이나 원소분석을 통하여 이미 알려진 것들과 비교하여 확인하였다.¹⁷⁻¹⁹

폴리아미드형 고분자의 합성. 사각산과 사각산의 부틸에스테르인 DBSA를 세종류의 디아민계 단량체와 축합중합하였다. 반응과정 및 생성된 고분자의 약어는 Fig. 3에 나타나 있다. 이들 중에 P(SA-PPDA)와 P(DBSA-PPDA)는 Gauger와 Manecke에 의하여 합성된 고분자와 같은 구조의 화합물이다.¹⁵ MPDA는 분자쇄의 유연성을 증가시키기 위해서이며 BABP는 유연성 및 고분자쇄

내의 공액효과 등을 관찰하기 위해서이다. 사각산은 강한 극성용매에 고온에서 녹기 때문에 글리세린을 중합용매로 사용하였으며 DBSA를 단량체로 사용하는 경우는 사각산에 비하여 용해성이 좋아 DMF를 중합용매로 사용하였다. 6종의 생성되는 고분자는 Table 1에 나타난 바와 같은 색을 띤 분말형으로 얻어진다. 여과 및 추출 과정에서 상당한 양이 소실되며 특히 P(DBSA-MPDA)에서는 구



-Ar-	Abbreviation for 1,3-type polyamides	Abbreviation for 1,2-type polyamides
	P(SA-PPDA)	P(DBSA-PPDA)
	P(SA-MPDA)	P(DBSA-MPDA)
	P(SA-BABP)	P(DBSA-BABP)

Fig. 3. Synthetic route and abbreviations for poly(squaryl amides) from squaric acid and its butyl ester.

Table 1. Appearance and Intrinsic Viscosities of Polymers

Sample	Colour	Yield(%)	Solvent	$[\eta]$ (dL/g)
P(SA-PPDA)	red-brown	77	-	-
P(SA-MPDA)	black-brown	71	-	-
P(SA-BABP)	orange	98	-	-
P(DBSA-PPDA)	red-brown	39	H ₂ SO ₄	0.71
P(DBSA-MPDA)	brown	27	H ₂ SO ₄	0.39
P(DBSA-BABP)	yellow	51	H ₂ SO ₄	0.23
P(DASQ-TC)	orange	38	DMSO	0.08
P(DASQ-AC)	orange	32	-	-
P(DASA-TC)	pale yellow	82	DMSO	0.56

조에서 짐작할 수 있듯이 다량의 고리 화합물이 생성되어 다른 것과 비교해 낮은 수율을 나타내는 것으로 예상 된다. 1,2-사각산아미드형의 고분자들은 상온에서 진한 황산에 용해되기 때문에 고유점도를 구할 수 있었다. Mark-Houwink-Sakurada 식에서 일반 폴리아미드 고분자의 K 및 a를 인용하여 계산한 분자량은 10,000~50,000 g/mole의 범위에 들었다. 상온 용해성 시험을 시도한 용매로는 황산, 염산, DMF, DMSO, NMP, formamide, dimethyl acetamide, 5% LiCl의 NMP 용액 및 dimethyl acetamide 용액이다.

폴리아미드형 고분자의 합성. 사각산으로부터 합성된 DASQ 및 DASA를 테레프탈산 및 아디프산의 디클로라이드인 TC 및 AC와 축합중합 시켰다. DASA와 AC와의 축합중합은 다량의 고리 화합물이 생성될 가능성때문에 시도하지 않았다. DASQ를 단량체로 사용한 경우는 DASA에 비하여 낮은 수율을 나타내는 데 이는 DASQ의 경우 여러가지 분광학적 관찰 결과에서 증명된 바와 같이 사각산 단위의 공액효과가 아미노 그룹까지 확장되어 친핵성이 현격하게 낮아지기 때문이다. 폴리아미드형 고분자의 경우와 마찬가지로 여러 용매에 대한 용해성 시험을 하여 TC가 단량체로 사용된 경우는 DMSO가 상온 용매로 적합함을 찾아 내었다.

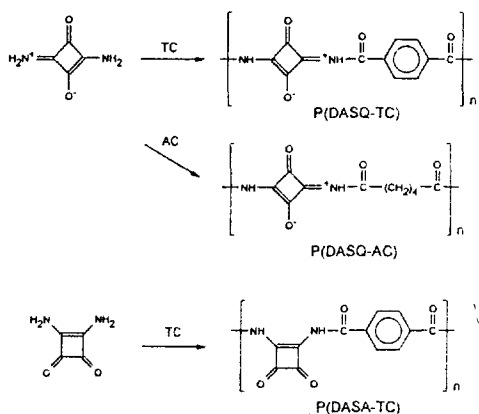


Fig. 4. Synthetic route and abbreviations for poly(squaryl imides) from diamino-derivatives of squaric acid.

고분자의 분광학적 분석. 일반적으로 사각산이 직접 아민과 반응할 때는 1,3-축합형의 화합물이 형성되며 사각산의 에스테르 화합물이 아민과 반응할 때는 1,2-축합형의 화합물이 형성되는 것으로 많은 종류의 화합물에서 밝혀져 있다.¹⁷⁻¹⁹ 또 고온에서 장시간 반응시키는 경우 1,2-축합형은 1,3-축합형으로 이성질화가 일어나는 것으로 알려져 있다.¹³ 이와 같은 저분자 화합물에서의 현상은 본 연구에서 합성한 고분자들에서도 공통적으로 나타남을 확인하였다. 1,3-축합형은 1,2-축합형에 비하여 사각산 단위의 π -전자가 더욱더 비편재화 되어 있기 때문에 카보닐 그룹의 신축 흡수피크가 1,600 cm^{-1} 근처에서 하나 나타나며, 이에 비하여 1,2-축합형의 경우 1,790 cm^{-1} 와 1,590 cm^{-1} 주위에 둘 나타나는 공통된 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 저분자 축합물에서도 똑같이 나타나는 것으로 다른 연구자들의 관찰에서 보고되고 있다.^{20,21} Fig. 5에 대표적인 IR 스펙트럼 셋을 중첩하여 나타내었다. 1,790 cm^{-1} 의 흡수강도는 1,590 cm^{-1} 의 흡수강도보다 매우 작는데 이는 1,2-축합형의 흡수

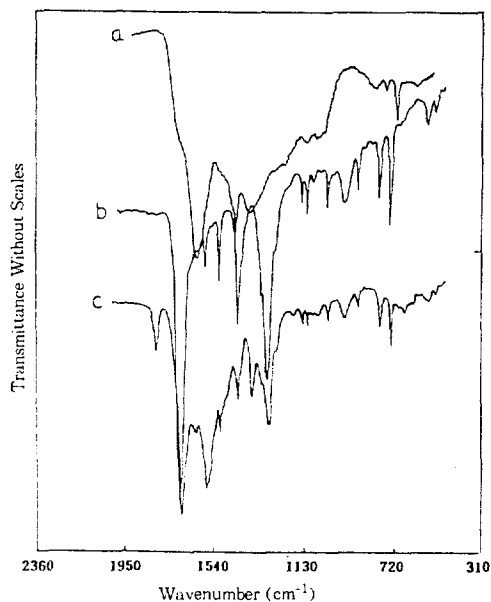


Fig. 5. Infrared spectra of polymers (a; P(SA-MPDA), b; P(DASQ-TC), and c; P(DASA-TC).

Table 2. Spectroscopic and Thermoanalytical Data of Polymers

Sample	$\mu_{\text{c=O}}$ in IR(cm^{-1})	λ_{max} in UV/VIS(nm)	Transition Temp. in DSC	
			endo($^{\circ}\text{C}$)	exo($^{\circ}\text{C}$)
P(SA-PPDA)	1604	504	92	378
P(SA-MPDA)	1604	430	109	470
P(SA-BABP)	1593	274,398	111	406,465
P(DBSA-PPDA)	1792,1575	426	112	430
P(DBSA-MPDA)	1784,1600	380	109	384,427
P(DBSA-BABP)	1800,1559	263,395	100	410
P(DASQ-TC)	1688	252	100	422
P(DASQ-AC)	1801,1680	262	100	430
P(DASA-TC)	1809,1688	-	100,365	-

피이크형과 이성질화에 의한 현상이 중첩되어 나타나는 것으로 예상된다. Fig. 5에도 나타난 바와 같이 폴리사각산아미드 1,3-축합형 고분자는 폴리사각산아미드 1,3-축합형 고분자보다 카보닐 신축 흡수피이크가 훨씬 저진동수로 이동되어 나타남을 알 수 있다. 이는 π -전자의 비편재화가 폴리사각산아미드형에서 훨씬 강하게 나타나기 때문이다. π -전자의 비편재화에 의한 현상들은 Table 2의 UV/VIS 스펙트럼의 π - π^* 전이피이크에도 같이 나타나고 있다. 이 경우에는 1,3-축합형의 경우 1,2-축합형에 비하여 전반적으로 장파장으로 이동하고 있으며 같은 축합형의 경우 PPDA, MPDA, BABP 단량체 순으로 장파장으로 이동되고 있음을 관찰할 수 있다. 폴리사각산아미드형의 고분자인 경우 IR에서의 현상은 폴리사각산아미드형의 경우와 동일하여 P(DASQ-TC)와 P(DASA-TC)를 비교하면 카보닐 그룹의 신축에 의한 흡수피이크가 P(DASA-TC)에서는 분리되어 나타남을 알 수 있다. 그러나 폴리사각산아미드형의 고분자인 경우 UV/VIS 스펙트럼에서는 뚜렷한 π - π^* 전이피이크가 관찰되지 않았는데 이는 사각산 단위와 페닐 그룹을 연결하는 $-(\text{NHC}=\text{O})-$ 그룹이 π -전자의 비편재화에 폴리사각산아미드형처럼 기여하지 못하기 때문이다.

DSC 및 TGA 분석. 합성한 고분자들에 대한 DSC 분석 결과를 Table 2에 정리하였다. 고분자의 종류에 따라서 열적 성질이 조금씩 차이가 나지

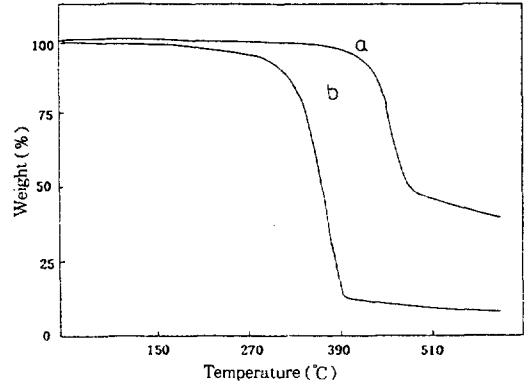


Fig. 6. Thermogravimetric analysis diagram of polymers (a; P(DASQ-AC) and b; P(DASQ-TC)).

만 공통된 현상으로 100 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 비교적 약한 흡열과 400 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 큰 발열 곡선으로 대별될 수 있었다. 100 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 흡열현상은 일반적인 이차 전이의 모양을 보이나 그 크기나 모양의 변화가 많아 그 원인을 규명할 수가 없었다. 그러나 400 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 강한 발열 곡선들은 TGA 결과와 묶어 판단하건데 고분자의 분해에 의한 것이다. 고분자의 분해에 나타나는 일반적인 흡열곡선과는 반대되는 현상을 보이는 데²² 분해되어 발생하는 화학종들은 사각산 단위를 포함하여 고분자의 구조에서 보다는 방향족성에 의하여 훨씬 안정한 것들로 전환됨을 암시하고 있다.

이와 같은 분해거동은 앞으로 계속 관찰할 필요가 있다. 또 본 연구에서 합성된 고분자들은 사각산 단위를 함유하면서 가공성이나 용해성이 뛰어난 여러 고분자를 찾아 나가는 출발점이라 볼 수 있다. 합성한 고분자들에 대한 광, 전기적 성질은 용해나 가공의 어려움 때문에 관찰할 수 없었으며 이를 위해서는 보다 적합한 구조의 개선이 필요하다.

결 론

1. 사각산과 사각산의 에스테르 혹은 아미드를 단량체로 하여 1,2-축합형 혹은 1,3-축합형의 폴리사각산아미드, 폴리사각산아미드를 합성하였다.

2. 사각산 단위를 가진 합성된 고분자들은 일반 극성용매에 나쁜 용해성을 보였으며 400℃ 부근에서 분해가 시작되는 높은 열안정성을 나타내었다.

3. 사각산 단위에 존재하는 π -전자는 1,2-축합형의 고분자보다 1,3-축합형의 고분자에서 더 비편재화 되어 있으며, 폴리사각산아미드형의 고분자보다는 폴리사각산아미드형의 고분자에서 더 비편재화 되어 있다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구의 연구비 지원 (과제번호 923-0300-002-2)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. West, "Oxocarbons", Academic Press, New York, 1980.
2. R. West and D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2577 (1963).
3. M. Ito and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2580 (1963).
4. R. West, H. Y. Niu, and M. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2584 (1963).
5. R. West and H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2586 (1963).
6. R. West and H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2589 (1963).
7. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2268 (1987).
8. S. Cohen and S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1533 (1966).
9. A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, H. Böhme, and Ch. Robl, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 18 (1986).
10. J. T. Wroblewski and D. B. Brown, *Inorg. Chem. Acta*, **35**, 109 (1979).
11. V. Y. Merritt and H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 414 (1976).
12. J. Gauger and G. Manecke, *Chem. Ber.*, **103**, 3553 (1970).
13. G. Manecke and J. Gauger, *Tetrahedron Lett.*, 3509 (1967).
14. G. Manecke and J. Gauger, *Tetrahedron Lett.*, 1339 (1968).
15. G. Manecke and J. Gauger, *Makromol. Chem.*, **125**, 231 (1969).
16. E. W. Neuse and B. R. Green, *Polymer*, **15**, 339 (1974).
17. A. H. Schmidt and W. Ried, *Synthesis*, 1 (1978).
18. K. Knorr and W. Ried, *Synthesis*, 649 (1978).
19. A. H. Schmidt and W. Ried, *Synthesis*, 869 (1978).
20. G. R. Griffiths, M. D. Rowe, and G. A. Webb, *J. Mol. Structure*, **8**, 363 (1971).
21. E. W. Neuse, B. R. Green, and R. Holm, *Macromolecules*, **8**, 730 (1975).
22. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", pp 549-581, John Wiley & Sons, 1980.