

四氢呋喃/三氟化硼乙醚混合电解质中吡唑的电化学聚合*

申艳艳¹ 苗华明^{1,2} 徐景坤^{1**} 张洪林^{2**} 卢宝阳¹

(¹ 江西科技师范学院江西省有机功能分子重点实验室 南昌 330013) (² 曲阜师范大学化学科学学院 曲阜 273165)

摘 要 在四氢呋喃/三氟化硼乙醚混合电解质中直接阳极氧化吡唑制备聚吡唑. 单体的起始氧化电位为 0.92 V versus SCE, 远低于单体在含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 的乙腈溶液中的起始氧化电位 (1.36 V versus SCE). 在此体系中获得聚吡唑膜具有良好的电化学活性和稳定性, 其电导率为 $7.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 聚合物可部分溶解于二甲基亚砜等强极性有机溶剂. UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR 证明聚合物共轭长链的形成. 该体系中获得聚吡唑是一种蓝光发射材料, 并具有良好的热稳定性.

关键词 聚吡唑, 导电高分子, 电化学聚合, 混合电解质, 四氢呋喃, 三氟化硼乙醚

具有长程共轭结构的导电聚合物, 在分子电极、光电显示器及二次电池等诸多领域中具有广阔的应用前景, 因此自发现以来就一直是研究热点, 主要集中在聚对苯^[1,2], 聚吡咯^[3,4], 聚噻吩^[5,6] 和聚吡咯^[7,8] 等. 其中, 聚吡唑越来越受到人们的关注, 主要是因为它具有良好的环境稳定性, 光电导率和电致变色性质, 在发光二极管^[9], 电致变色显示器^[10], 有机传感器^[11] 等方面具有潜在的应用价值. 因此, 近年来人们对吡唑的聚合展开了大量的研究工作^[12~15].

聚吡唑的制备一般采用化学方法. 同化学方法相比, 电化学方法具有一步成膜, 聚合和掺杂同时进行, 产物无需分离, 膜的厚度可以通过电量控制等优点. 然而, 电化学制备导电聚合物时溶剂效应非常明显. 在常规溶剂如乙腈, CH_2Cl_2 中, 吡唑的氧化电位较高, 很难获得高质量聚吡唑膜. 我们曾在三氟化硼乙醚 (BFEE) 中获得了高质量的聚吡唑膜, 主要是因为 BF_3 能够与芳香化合物络合, 降低其共振能, 使之更容易失去电子, 从而降低单体的氧化电位, 有利于获得高质量的聚合物膜. 但 BFEE 是一种具有强腐蚀性、毒性和强吸湿性的物质. 同时, 由于 BFEE 在空气和水蒸气存在下不稳定, 以 BFEE 作为掺杂剂的聚合物在空气中电导率会显著降低. 所以, 降低三氟化硼乙醚用量, 同时保证电聚合获得的聚合物膜质量, 成为一个新挑战. 我们相继尝试了强酸/BFEE^[16], 醚/

BFEE^[17,18], 醇/BFEE^[7,19] 等体系, 获得了不错的效果. 四氢呋喃 (THF) 是一种良好的有机溶剂, 众多有机化合物在其中都有良好的溶解性. 它能够和 BFEE 形成混合电解质体系, 有效地降低自身的亲核性和 BFEE 的 Lewis 酸性. 同时, THF 能够与 BF_3 形成新的比 BFEE 更稳定的络合物, 有可能提高聚合物结构和掺杂态稳定性, 并且 THF/BFEE 混合电解质能够增大单体溶解度, 降低 BFEE 用量并降低实验成本, 是制备导电聚合物的一种新的尝试. 我们已在 THF/BFEE 混合电解质中进行了聚 (*N*-乙烯基吡唑) 的二次聚合^[20], 但对吡唑在该混合电解质中的电化学聚合还鲜见报道.

本文主要进行了 THF/BFEE 混合电解质中吡唑的电化学聚合, 结果表明吡唑在该体系中能够聚合, 并可获得高质量聚吡唑膜.

1 实验部分

1.1 主要原料

吡唑 (分析纯, Acros Organics); 四氟化硼四丁基胺 (Bu_4NBF_4 , 95%, Acros Organics, 60℃ 真空干燥 24 h); 三氟化硼乙醚 (BFEE, 化学纯, 北京长阳化工厂) 使用前重蒸, -20℃ 储存; 四氢呋喃 (THF)、乙腈 (色谱纯, 东方龙顺化学合成技术开发中心); 浓硫酸 (分析纯, 北京化工厂); 氨水 (25%, 济南化学试剂厂); 二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯, 天津博迪化工公司); 氘代二甲基亚砜

* 2008-02-01 收稿, 2008-04-24 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 50663001)、教育部重点科技项目 (项目号 2007-207058)、江西省自然科学基金 (基金号 2007GZH0191) 和江西省教育厅基金 (基金号 GJJ08369) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xujingkun@tsinghua.org.cn;

zhanghl@mail.qfnu.edu.cn

(CD_3SOCD_3 , 分析纯, 北京化工厂).

1.2 聚咪唑的制备

咪唑的电化学聚合和电化学性能的测试均使用一室三电极体系. 电化学分析仪为 Model 263A 恒电位/恒电流仪 (EG&G Princeton Applied Research). 电化学性能测试中使用的工作电极和对电极分别为铂丝和不锈钢丝 (直径分别为 0.5 mm 和 1 mm), 相距 0.5 cm 放置. 所有的电位均相对于饱和甘汞电极 (SCE). 为了获得大量聚合物进行表征, 采用了两块不锈钢片 (AISI304, 10 cm^2 和 12 cm^2) 作为工作电极和对电极. 使用前, 不锈钢片用 1500 目的砂纸仔细打磨, 然后依次用水, 甲醇, 丙酮冲洗, 吹干. 电解质溶液是含 18% (体积分数, 下同) BFEE 的 THF 溶液, 其中加入了 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Bu}_4\text{NBF}_4$, 咪唑单体的浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 实验前通入干燥的氮气 10 min, 并在整个实验过程中保持一定的氮气压力. 在 1.2 V 恒电位下, 聚合物膜沉积在电极表面. 聚合物的去掺杂使用 25% 的氨水浸泡 3 天, 之后反复用去离子水冲洗, 最后 60°C 真空干燥 48 h, 得样品.

1.3 表征和测试

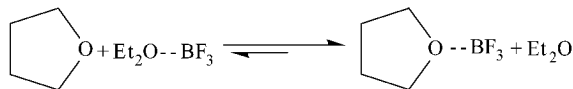
混合电解质的离子电导率用雷磁 DDS-307 型数字式电导率仪测定. 聚合物的电导率采用标准四电极法测定. 红外光谱使用 Bruker 公司 Vertex 70 红外光谱仪测定 (KBr 压片); 紫外光谱使用 Perkin Elmer 公司 Lambda-900 型紫外可见近红外光谱仪测定. 核磁共振谱使用 Bruker AV-400 NMR 波谱仪测定. 荧光光谱使用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪. 聚合物热稳定性采用 NETZSCH TG209 型热重分析仪, 热重分析均在氮气保护下进行, 温度范围在 300 ~ 1100 K, 温度增加速率为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 聚咪唑膜的电合成

咪唑在 THF 中有良好的溶解性. 然而, 在纯 THF 和 $\text{THF} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 中都很难直接阳极氧化制备聚咪唑膜. 这是因为 THF 具有强亲核性, 其 DN 值接近 20^[21]. 众所周知, 电化学聚合中间体是正离子自由基. 电聚合过程中, THF 作为强亲核基团进攻正离子自由基中间体而导致链增长的终止^[20]. 在 THF/BFEE 混合电解质中, THF 与 BF_3 形成了稳定的 THF- BF_3 络合物^[21] (示意图 1). THF 和 BF_3 之间的作用力比氢键强而比共价键

弱, BF_3 可以在不同 THF 分子之间发生交换而达到动态平衡. 因此, 可以预见 THF 的亲核性被大大降低. 同时, 比 BFEE 更为稳定的 THF- BF_3 络合物可以保证聚合物掺杂态的稳定性. 因此, THF/BFEE 可以作为咪唑电聚合的合适溶剂和支持电解质. 我们对混合电解质的离子电导率进行了测定, 发现随着 BFEE 浓度的增大, 混合电解质的电导率不断上升, 但总体较低 (图 1a), 不利于电化学聚合的进行. 于是在其中加入了支持电解质 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ (图 1b), 溶液电导率同样随着 BFEE 浓度的增大而增加, 当 BFEE 浓度达到 15% 时, 混合电解质体系的离子电导率已经接近 $1 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 能够保证电化学聚合的顺利进行.



Scheme 1 The complexation of THF with BFEE

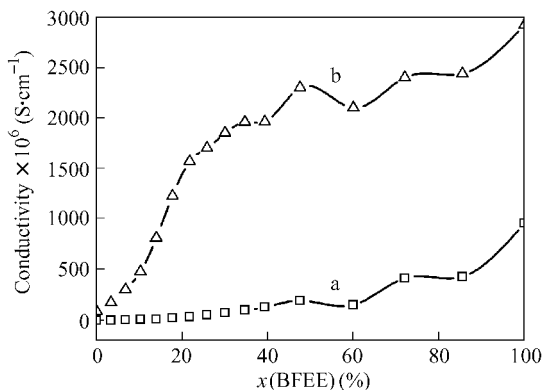


图 1 含 x (BFEE) (%, 按体积) 的 THF 的离子电导率 (a) 和含 x (BFEE) (%, 按体积) 的 THF 及 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ (b)

图 2 是咪唑在含不同体积分数 BFEE 的 THF 溶液中 (同时含 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Bu}_4\text{NBF}_4$) 的阳极极化曲线. 由图 2 可看出, 在含 10% BFEE 的 THF 溶液中, 咪唑的起始氧化电位是 1.06 V (图 2a). 随着 BFEE 浓度增加到 14% 和 18%, 起始氧化电位分别降低到 1.05 V 和 0.92 V (图 2b, 2c). 然而, 当 BFEE 浓度进一步增加到 22%, 咪唑的起始氧化电位反而升高 (1.03 V, 图 2d). 但所有这些都远低于咪唑在含 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 的乙腈溶液中的起始氧化电位 (1.36 V, 图 2 插图). 通常单体的起始氧化电位越低, 越有利于提高聚合物的成膜

质量. 因此 THF + 18% BFEE + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4 成为咔唑电聚合的合适溶剂和支持电解质.

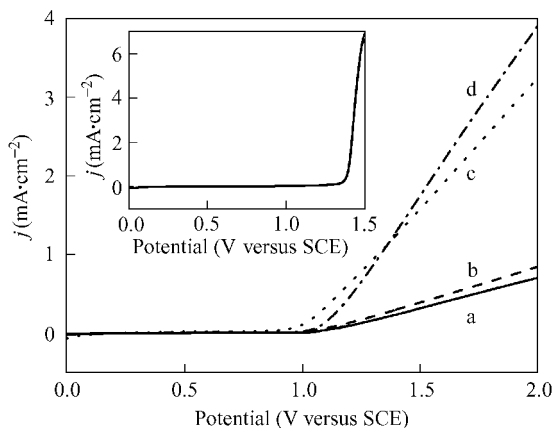


图 2 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 咔唑在 THF 中含有 10% (a), 14% (b), 18% (c), 22% (d) BFEE (by volume) 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4 和在 acetonitrile 中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4 (inset)

Potential scan rate: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 3 是 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 咔唑在 THF + 18% BFEE + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4 中的循环伏安曲线. 从图中可以看出聚咔唑能够在 $0.98 \sim 0.48 \text{ V}$ 之间被氧化和还原, 同时循环伏安曲线呈现一对十分明显的氧化还原峰, 说明电极上沉积的聚咔唑膜具有良好的氧化还原活性. 随着扫描圈数的增加, 氧化还原峰电流密度在不断增大, 这表明电极表面沉积的聚合物量在增多. 而聚合物膜的增加使电极的电阻增大, 因而需要一个过电位来克服这个电阻, 在循环伏安图上表现为氧化峰的正移和还原峰的负移^[22]. 实验过程中, 工作电极周围溶液颜色变

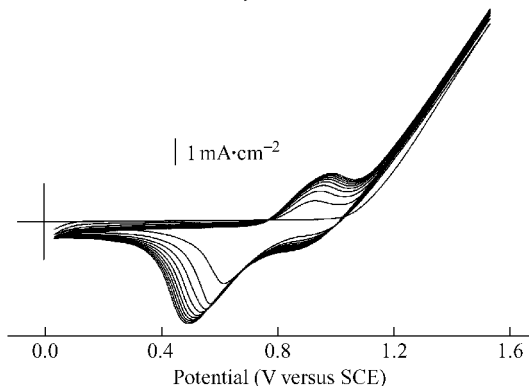


Fig. 3 Cyclic voltammograms of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ carbazole in THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4

Potential scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

成浅绿色, 并随着电位扫描进行而逐渐加深直至不透明的墨绿色, 这是由于部分单体被氧化形成短链低聚物, 从电极上脱落分散到溶液中. 同时, 工作电极表面生成了一层绿色的聚合物膜, 并可以在电位扫描结束后从溶液中取出. 所有这些现象都表明电极表面形成了一层高质量的聚咔唑膜.

2.2 聚咔唑膜的电化学性质

为了检验该混合电解质中获得的聚咔唑膜的电化学活性和稳定性, 分别在不含单体的本体溶液里 (图 4a) 和浓硫酸中 (图 4b) 进行了聚咔唑膜的循环伏安测试. 如图 4(a) 所示, 聚合物在不含单体的本体溶液中表现出良好的氧化还原活性. 稳态伏安曲线呈现出非常宽的氧化还原峰. 氧化还原峰电流密度同扫描速率呈现良好的线性关系 (图 4a 插图), 表明一个具有良好氧化还原活性的聚合物膜固定在电极表面上. 聚合物膜可以在 1.0 V 到 0.75 V 之间被氧化和还原, 并能够在导电态 (氧化态) 和绝缘态 (中性态) 之间反复循环, 且没有观察到聚合物的明显降解, 说明聚合物膜在该体系中具有良好氧化还原性和稳定性. 即使在浓硫酸中, 聚合物

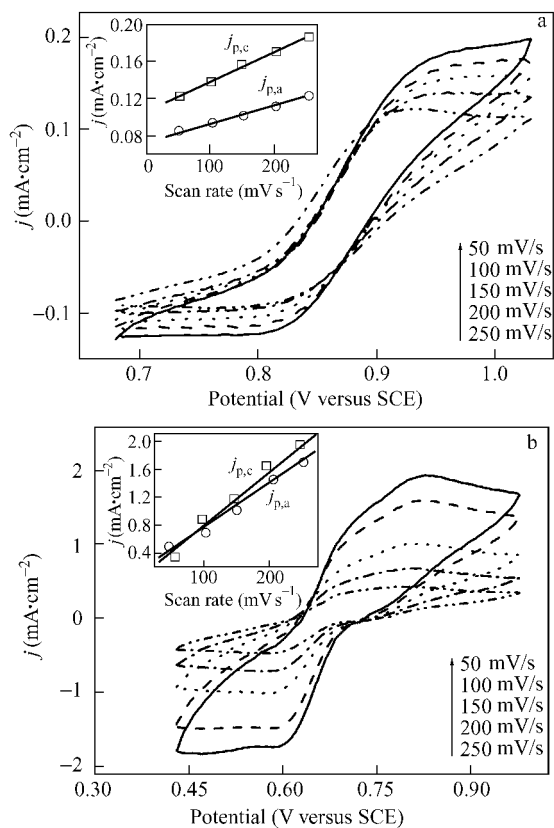


Fig. 4 Cyclic voltammograms of polycarbazole films in THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NBF_4 (a) and in concentrated sulfuric acid (b) at potential scan rates of 250, 200, 150, 100, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

也同样具有良好的电化学活性和稳定性,能够在 0.95 V 到 0.5 V 之间被反复氧化和还原(图 4b),并没有观察到明显降解.另外在乙腈和三氯甲烷中也尝试了聚咔唑膜的循环伏安测试,发现聚咔唑膜能够溶解在这些溶剂中.

2.3 聚咔唑膜的光谱表征

电极上形成的聚咔唑(掺杂态)为绿色膜,去掺杂后为无色膜.从不锈钢电极上获取到大量聚合物后,掺杂态产物为黑色固体,去掺杂态后为棕褐色固体.聚合物能够部分溶于二甲基亚砜等强极性有机溶剂,这是因为电化学聚合获得的聚合物具有不同的聚合度,是一系列不等链长的混合物.很短的低聚物在电化学聚合过程中就能够分散到电解质溶液里,短链聚合物可以溶于强极性有机溶剂,而链长较长的聚合物则很难溶解.

图 5 为咔唑单体和去掺杂态聚咔唑在 DMSO 中的紫外可见光谱.咔唑单体在 294 nm 处有尖而窄的吸收峰(图 5a),对应的聚合物的吸收峰出现在 303 nm 处并明显变宽(图 5b),峰吸收延伸到约 450 nm 处,宽吸收峰说明聚合物有较宽的分子量分布^[23].同时,聚合物吸收峰的红移,表明聚合物共轭链长的增长.所有这些结果都证明长链共轭聚合物的形成.

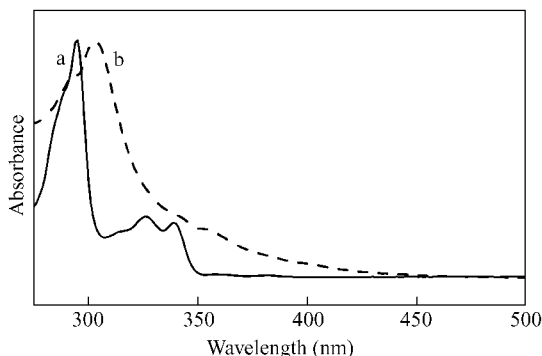


图 5 UV-Vis spectra of carbazole (a) and dedoped polycarbazole prepared from THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ (b) in DMSO

图 6 是咔唑单体和聚合物的荧光光谱图.如图所示,单体的激发和发射峰出现在 295 和 362 nm 处(图 6a,6b),而聚合物的激发和发射峰则分别出现在 300 和 415 nm 处(图 6c,6d).发射光谱出现了明显的红移.同时聚合物的荧光光谱表现出较宽的激发峰和发射峰吸收,这是由聚合物较大的分子量分布引起的.发射峰出现在 415 nm 处表明聚咔唑是一种蓝光发射材料,意味着它在有

机发光二极管等领域具有潜在应用价值.

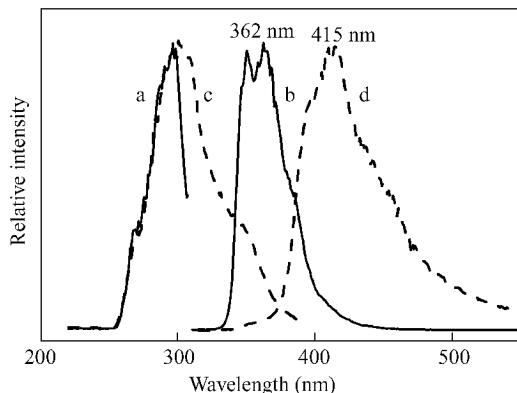


图 6 The fluorescence spectra of carbazole (a, b) and the dedoped polycarbazole (c, d) prepared from THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ in DMSO

2.4 聚咔唑膜的结构表征

红外光谱能够提供聚合物结构的相关丰富信息,是判断单体是否发生聚合反应以及聚合反应位点的重要依据.图 7 是咔唑单体及去掺杂态聚咔唑的红外光谱.聚合物的吸收峰相对于单体的吸收峰显著变宽,这是因为聚合物有较长的共轭链和较大的分子量分布.在咔唑单体光谱中, 3419 cm^{-1} 处强而窄的吸收峰是 N—H 键的特征吸收(图 7a),而在去掺杂聚合物的红外光谱图中对应的 N—H 峰强而宽,主要吸收位于 3396 cm^{-1} 处(图 7b).单体 $1600, 1450 \text{ cm}^{-1}$ 处强而尖的吸收峰是咔唑环骨架振动的特征吸收,在聚合物中主要出现在 $1605, 1454 \text{ cm}^{-1}$ 处,且显著变宽,同样证明共轭链链长的增加.聚合物在 $876, 804$ 和 748 cm^{-1} 附近的吸收峰表明了 1,2,4-三取代苯环的存在^[24],进而证明聚合反应发生在苯环上,与文献中报道的电化学方法合成的聚咔唑聚合位点一般为 3,6 位相符^[25].

为更深一步了解聚咔唑的结构,对咔唑单体和去掺杂态聚咔唑进行了 $^1\text{H-NMR}$ 研究.如图 8 所示,咔唑在 11.2, 8.2, 7.5, 7.4, 7.2 处有质子峰,而聚咔唑在 11.3, 8.5, 8.25, 7.8, 7.58, 7.51, 7.4, 7.2 处有质子峰.据文献报道^[26],吡咯的 N—H 峰出现在 8.0 处,吡啶的 N—H 峰则出现在 10.1,这是因为苯环的并入加大了体系的共轭度,使得对应的 N—H 峰向低场移动.因此咔唑的 N—H 峰出现在了更低的 11.2 处.而该位移的质子峰同样出现在聚合物的谱图中,表明聚合物中存在 N—H 键, N 位不是聚合位点,聚合发生在苯

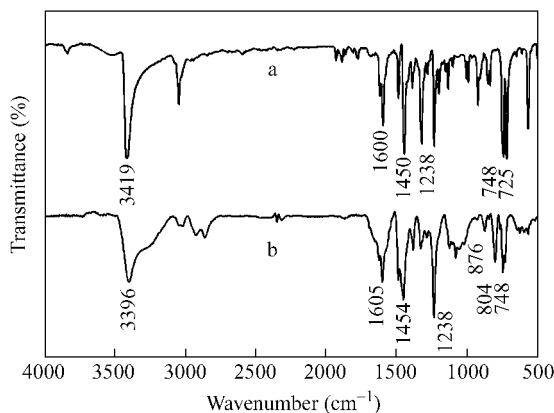


Fig. 7 FT-IR spectra of carbazole (a) and polycarbazole films (b) obtained from THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$

环上,这与 FT-IR 光谱结论相吻合.由图 8 还可以看出,化学位移大于 8.0 的质子峰强度明显降低,表明聚合反应主要在 3,6 位.同时聚合物的质子峰明显比单体的质子峰加宽,且向低场方向移动,这表明聚合物有较长的共轭链长分布.

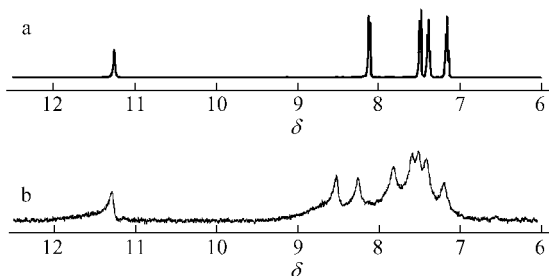


Fig. 8 ^1H -NMR spectra of carbazole (a) and dedoped polycarbazole (b) prepared from THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ in CD_3SOCD_3

2.5 聚咪唑膜的热重分析

图 9 为去掺杂态聚咪唑膜的热重分析曲线.由图 9(a) (TG 曲线)可知,在 300 K 到 400 K 之间重量损失约为 1.8%,这主要是由于聚合物中的水份或空气及尘埃所致^[23].从 400 K 开始,重量损失逐渐加大.400 K 到 750 K 之间,重量损失达到 24.3%,这可能是因为随着温度的升高聚咪唑长链开始分解造成的.从 750 K 到 925 K,聚咪唑又一次出现了比较大的降解,重量损失约 10.75%,这可能是短链聚合物进一步分解造成的.从图 9 (b) (DTG 曲线)还可以看出,直到温度升高到 697 K 时聚咪唑才出现了最大降解速率.这些结果表明在 $\text{THF} + 18\% \text{ BFEE} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 体

系中获得的聚咪唑具有良好的热稳定性.这种良好的热稳定性将有利于聚咪唑在诸多领域中潜在的应用.

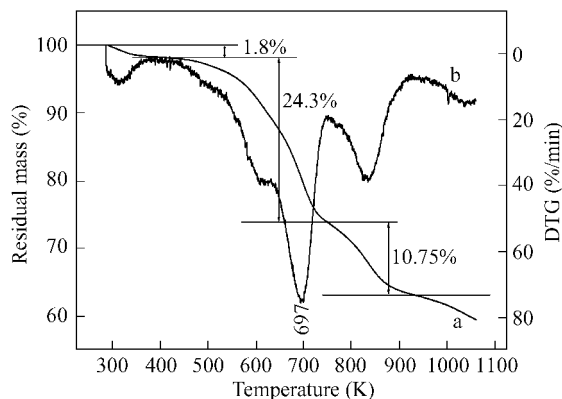


Fig. 9 TG (a) and DTG (b) curves of dedoped polycarbazole prepared from THF containing 18% BFEE (by volume) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$

2.6 聚咪唑膜的电导率

在 $\text{THF} + 18\% \text{ BFEE} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 中恒电位 1.2 V 制得的聚咪唑膜电导率测定为 $7.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比之前报道的其他体系获得的聚咪唑电导率高一个数量级 ($5.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[27], $8.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[28]),与 BFEE 中获得的聚咪唑电导率 ($7.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相当^[15].而该体系中由于 THF 的大量使用,降低了溶剂成本,同时降低了 BFEE 的 Lewis 酸性以及不稳定因素带来的部分负面影响,因而将有利于该体系中获得的聚咪唑的应用.

3 结论

在 $\text{THF} + 18\% \text{ BFEE} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ 混合电解质中直接氧化咪唑成功获得聚咪唑膜,电导率为 $7.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.在该体系中,咪唑的起始氧化电位仅为 0.92 V versus SCE,远低于乙腈中的 1.36 V versus SCE.该体系中获得的聚咪唑膜是蓝光发射材料,具有良好的热稳定性,在本体溶液和浓硫酸中都具有良好的电化学活性和稳定性,能够部分溶解于 DMSO 等强极性溶剂. THF/BFEE 混合电解质的使用降低了 BFEE 的用量,同时获得了高质量聚咪唑膜.由于 THF 本身对于更多种芳香化合物具有良好的溶解能力,在未来的电化学聚合反应中有良好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Goldenberg L M, Laxaze P C. *Synth Met*, 1993, 58(3) 271 ~ 293
- 2 Satoh M, Tabata M, Kaneto K, Yoshino K. *J Electroanal Chem*, 1985, 195(1) 203 ~ 206
- 3 Xu J K, Nie G M, Zhang S S, Han X J, Hou J, Pu S Z. *J Polym Sci Polym Chem*, 2005, 43(7) 1444 ~ 1453
- 4 Yurtsever M, Yurtsever E. *Polymer*, 2002, 43(22) 6019 ~ 6025
- 5 Zhang Zhipan(张志攀), Shi Gaoquan(石高全), Wu Xufeng(吴旭峰), Qu Liangti(曲良体). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1) : 140 ~ 144
- 6 Roncali J. *Chem Rev*, 1992, 92(4) 711 ~ 738
- 7 Xu J K, Shi G Q, Qu L T, Zhang J X. *Synth Met*, 2003, 135 221 ~ 222
- 8 Sadki S, Schottland P, Brodie N, Sabouraud G. *Chem Soc Rev*, 2000, 29(5) 283 ~ 293
- 9 Siove A, Ades D. *Polymer*, 2004, 45(12) 4045 ~ 4049
- 10 Donat-Bouillud A, Mazerolle L, Gagnon P, Goldenberg L. *Chem Mater*, 1997, 9 2815 ~ 2821
- 11 G Horowitz. *Adv Mater*, 1998, 10(5) 365 ~ 375
- 12 O'Brien R N, Santhanam K S V. *Electrochim Acta*, 1989, 34(4) 493 ~ 498
- 13 Levesque I, Bertrand P O, Blouin N, Leclerc M, Zecchin S, Zotti G, Ratcliffe C I, Klug D D, Gao X, Gao F M, Tse J S. *Chem Mat*, 2007, 19(8) 2128 ~ 2138
- 14 Diamant Y, Chen J, Han H, Kamenev B, Tsybeskov L, Grebel H. *Synth Met*, 2005, 151(3) 202 ~ 207
- 15 Nie G M, Xu J K, Zhang S S, Han X J. *J Appl Electrochem*, 2006, 36(8) 937 ~ 944
- 16 Xu J K, Zhou W Q, Hou J, Pu S Z, Wei Z H, Wang J W. *Mater Lett*, 2006, 60(21-22) 2569 ~ 2572
- 17 Xu J K, Zhou W Q, Hou J, Pu S Z, Yan L H, Wang J W. *J Polym Sci Polym Chem*, 2005, 43(17) 3986 ~ 3997
- 18 Xu J K, Zhou W Q, Hou J, Pu S Z, Wang J W, Yan L S. *Chinese J Polym Sci*, 2006, 24(1) 47 ~ 52
- 19 Liu Houting(刘厚亭), Xu Jingkun(徐景坤), Zhou Weiqiang(周卫强), Pu Shouzhi(蒲守智), Wei Zhenhong(魏振宏), Shen Liang(申亮), Luo Mingbiao(罗明标). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, 6 510 ~ 514
- 20 Xu J K, Zhou W Q, Peng H P, Pu S Z, Wang J W, Yan L S. *Polym J*, 2006, 38(4) 369 ~ 375
- 21 Topchiev A V, Zavgorodnii S V, Paushkin Y M. *Boron Fluoride and Its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry*. New York : Pergamon Press Ltd, 1959. 70 ~ 71
- 22 Otero T F, Larreta-Azelain E D. *Polymer*, 1988, 29 1522 ~ 1527
- 23 Knoll K, Schrock R R. *J Am Chem Soc*, 1989, 111 7989 ~ 8004
- 24 Sezer E, Ustamehmetoglu B, Sarac A S. *Synth Met*, 1999, 107(1) 7 ~ 17
- 25 Morin J F, Leclerc M, Adès D, Siove A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26 761 ~ 778
- 26 Rong Guobin(荣国斌). *Structural Determination of Organic Compounds : Tables of Spectral Data(波谱数据表——有机化合物的结构解析)*. Shanghai(上海) : Press of East China University of Science and Technology(华东理工大学出版社), 2004. 186 ~ 193
- 27 Abthagir P S, Saraswathi R. *Org Electron*, 2004, 5(6) 299 ~ 308
- 28 Sarac A S, Sezer E, Ustamehmetoglu B. *Polym Adv Technol*, 1997, 8(9) 556 ~ 562

ELECTROPOLYMERIZATION OF CARBAZOLE IN MIXED ELECTROLYTE OF TETRAHYDROFURAN AND BORON TRIFLUORIDE DIETHYL ETHERATE

SHEN Yanyan¹, MIAO Huaming^{1,2}, XU Jingkun¹, ZHANG Honglin², LU Baoyang¹

(¹ Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013)

(² Department of Chemistry Science, Qufu Normal University, Qufu 273165)

Abstract The purpose of this work is to decrease the amount of boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) usually used during the electrochemical polymerization and enhance the stability of as-formed polymer films. The mixed electrolyte of tetrahydrofuran (THF) and BFEE was used because THF can form a new complex with BF₃ which is more stable than BFEE and it also can be the solvent for many kinds of aromatic compound which can be electropolymerized. To increase the ionic conductivity of the mixed electrolyte, Bu₄NBF₄ was introduced. The ionic conductivity of THF containing 18% BFEE (by volume) and 0.1 mol·L⁻¹ Bu₄NBF₄ was measured to be 1.25 ×

$10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. In this medium, high-quality polycarbazole (PCZ) films were electrosynthesized successfully by direct oxidation of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ carbazole. The oxidation potential of carbazole in this medium was measured to be only 0.92 V versus SCE, which was much lower than that determined in acetonitrile containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ (1.36 V versus SCE). PCZ films obtained from this medium showed good electrochemical behavior, with electrical conductivity of $7.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. As-formed PCZ films can be partly dissolved in strong polar organic solvents such as dimethyl sulfoxide. For dedoping, PCZ films were treated with 25% ammonia for 3 days. Then, they were dried at 60°C for 24 h. The UV-Vis spectra of PCZ showed broader absorption bands mainly at 303 nm, implying wide molar mass distribution. In the fluorescence spectra, the emission peaks of polycarbazole appeared at 415 nm, implying the blue-light-emitting property of PCZ. The FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectral investigations of PCZ indicated that electrochemical polymerization of carbazole mainly occurred at 3,6 positions, in well accordance with the literature reported previously. Thermal analyses indicated that PCZ films prepared from this medium own good thermal stability. The successful electrosyntheses of PCZ films in this mixed electrolyte may extend the applications of this mixed electrolyte of THF, BFEE and Bu_4NBF_4 in the electrochemical science.

Keywords Polycarbazole, Conducting polymers, Electrochemical polymerization, Tetrahydrofuran, Boron trifluoride diethyl etherate