

CH₃CN과 CH₂Cl₂/TFA/TFAn-혼합용매계에서의 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene의 전기화학적 특성

김 덕 현[†] · 김 수 진*

한국산업기술대학교 화학공학과, *청운대학교 공업화학과
(1998년 6월 15일 접수, 1998년 11월 19일 채택)

The Electrochemical Characteristics of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene in CH₃CN and CH₂Cl₂/TFA/TFAn-solvent Mixture

Duk-Hyun Kim[†] and Su-Jin Kim*

Department of Chemical Engineering, Korea Polytechnic University, Kyounggi 429-450, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Chungwoon University, Chungnam 350-800, Korea

(Received June 15, 1998; accepted November 19, 1998)

요 약: 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene이 CH₃CN과 CH₂Cl₂/TFA/TFAn-혼합용매계에서 갖는 전기화학적 특성을 CV측정을 통해 조사하였다. 이 화합물은 CH₃CN용매계에서 첫 번째 전하이동은 준가역 (quasi-reversible)반응, 두 번째 전하이동은 비가역 반응이었다. 그러나 TFA가 포함된 혼합용매 (CH₂Cl₂/TFA/TFAn)-계에서는 첫 번째, 두 번째 전하이동단계 모두 가역반응을 나타냈다. 진한 청색을 띠는 전해생성물은 혼합용매계에서 안전한 상태로 존재할 수 있어 향후 전기발색소자로서 사용이 가능하다.

Abstract: The electrochemical properties of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene have been investigated by cyclic voltammetry in acetonitrile, dichloromethane, trifluoroacetic acid (TFA) and trifluoroacetic acid anhydride (TFAn). The first charge transfer for the compound in CH₃CN appeared to be a quasi-reversible one-electron step. The second oxidation step from cation to dication was irreversible. However, the oxidation of the compound in a mixture of solvents containing CH₂Cl₂, TFA and TFAn was reversible for both the first and second charge transfer reactions. Since the electrolytic products display a darkblue color and can be stabilized in the solvent mixture, they may be used as an electrochromic material.

Key words: Electrochromic Properties, Reversible, 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene

1. 서 론

전기발색 (electrochromism)은 전극표면 또는 전극표면근처에서 일어나는 가역적인 색상변화로 정의할 수 있는 기술적인 용어로서 일반적인 electrochromic system을 Table 1에 소개하였다[1].

전기발색물질로서 산화 텅스텐, 산화 몰리브덴 같은 무기산화물이 이미 알려졌으며 최근에 polypyrrole[2-4], polyaniline[5,6], polyisothianaphthalene[7,8] 등과 같은 유기고분자 화합물이 전기발색소자 (electrochromic display, ECD)로서 연구되고 있으며, polyaniline과 같은 경우 산화동안에 yellow → green → blue → violet → brown까지의 색상변화를 나타내며 감응력이 100 msec로서 상용화가 가능한 특성이 있는 것으로 알려졌다[9]. 전기발색소자의 장점으로 그들의 합성이 용이하며 균일하게 film을 제조할 수 있는 것으로서[10-12], 특히 ECD가 시야각의 제한이 없고 기억효과가 있으나, 고품질의 정보표시소자 (information display)로 상용화되기 위해서는 고질의 선명도와 빠른 감응력 등의 문제가 선결되어야만 하였다.

유기발색물질에서는 분자구조의 상관관계에 따른 전기화학적, 전

Table 1. Electrochromic Systems

Sample	Formula	Electrolyte	Abbreviation
Polytungsten anion	Na ₂ WO ₄ + ClCH ₂ COOH	-	PTA
4,4'-Dipyridinium-dihydrochloride	N ₂ C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂	KCl	DPDHC
Dimethyl viologen dichloride	N ₂ C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂	KCl	MVDC
O' Tolidine	[N ₂ C ₁₄ H ₁₈]	KCl	OTOL
PTA + H ₂ O ₂	Na ₂ WO ₄ + H ₂ O ₂ + ClCH ₂ COOH	-	PTA2
Diheptyl viologen dibromide	N ₂ C ₂₁ H ₃₈ Br ₂	KBr or Bu ₄ NBr	HVDB-KBr
Tungsten trioxide	WO ₃	H ₂ SO ₄	WO ₃
Molybdenum trioxide	MoO ₃	H ₂ SO ₄	MoO ₃

기발색적 특성이 우수한 ECD를 개발하는 것에 관심이 증대하여 근래에 methoxy group이 치환된 fluorene유도체와 같은 방향족화

† 주 저자 (e-mail: dhkim@kpu.ac.kr)

합물에 관해 연구가 진행되고 있다[13]. Alkoxy-group이 치환된 방향족화합물이 CH₃CN이나 TFA (trifluoroacetic acid)가 포함된 혼합용매계에서 전해에 의해 형성된 radical cation과 dication이 biphenyl linkage에 의한 주목할 만한 안정성을 나타내는 것이 Parker에 의해 밝혀졌으며, 예를 들어 2,7-dimethoxyfluorene의 산화물은 TFA가 포함된 혼합용매계에서 안정한 것으로 밝혀졌다 [14,15,16]. 본 연구에서는 9-methyl-2, 3, 6, 7-tetramethoxyfluorene이 서로 다른 용매계에서 나타내는 전기화학적 특성, 특히 전자이동 (electron transfer) 반응에 따른 전기화학적 가역관계를 조사하여 이 화합물이 주어진 전해조건에서 ECD로서 상업화의 가능성이 존재하는지의 여부를 조사하는 것이 본 연구의 주목적이다.

2. 실험

2.1. 시약 및 실험용액제조

CH₃CN, CH₂Cl₂, TFA, TFAn는 모두 Fluka사의 특급시약을 사용하였다. 전해질인 Bu₄NClO₄는 Fluka사의 특급시약으로 약 110 °C에서 2 h 진공 건조시킨후 사용하였다. 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene은 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)methane으로부터 Pt-전극 또는 카본전극을 이용한 전기화학적 방법을 통해 합성하였다[13]. CV측정용 실험용액은 CH₃CN-용매와 CH₂Cl₂/TFA/TFAn-혼합용매계로 구별하여 제조하였는데, CH₃CN-용매계에서는 특급용매에 fluorene유도체 1 mmol/L와 0.1 mL/L Bu₄NClO₄의 농도로 조제하였으며, 혼합용매계에서는 CH₂Cl₂/TFA/TFAn의 혼합율을 43:5:2의 부피비율로서 혼합된 용매속에 1 mmol/L fluorene유도체와 0.1 mol/L Bu₄NClO₄의 농도로 준비하였다.

2.2. 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene의 전기화학적 특성실험

9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene이 위에 소개된 서로 다른 용매하에서 나타내는 전기화학적 특성 (특히 fluorene유도체가 양극산화에 의해 형성된 radical cation의 안정도 여하에 따른 가역관계)실험에는 순환 전류-전압법 (cyclic voltammetry, CV)을 이용하였다. 순환 전류-전압곡선 (cyclic voltammogram)을 얻기 위한 산화전위 (oxidation potential) 측정실험에서는 potentiostat/galvanostat Model 273 EG&G가 사용되었으며 장치조작, 데이터 처리 및 저장 등은 측정기에 연결된 IBM PC가 이용되었다. 또한 사용한 CV-측정용 전지(Cell)는 Metrohm사의 전지로서 여기에는 작동전극 (working electrode)과 상대전극 (counter electrode)으로서 표면적이 각각 1 cm²인 Pt-전극을 사용했으며, 기준전극 (reference electrode)은 SCE (saturated calomel electrode)가 이용되었으며 아르곤 분위기하에서 CV측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CH₃CN 용매하에서 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene(1)의 전기화학적 특성

CH₃CN용매하에서 화합물 1의 전해에 의해 얻은 순환 전류-전압곡선 (cyclic voltammogram)을 Figure 1에 표시하였다. Figure 1에서 O₁, R₁은 화합물 1과 2사이 (Scheme 1)에서 일어나는 전자이동반응이 가역 (reversible) 또는 준가역 전자이동(quasi-reversible electron transfer)반응임을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 1의 O₂는 화합물 1의 두 번째 전자방출에 해당하는 두 번째 산화봉우리 (oxidation peak)로, 이 두 번째 전자이동반응은 비가역 전자이동 (irreversible electron transfer)임을 쉽게 알 수 있으며 따

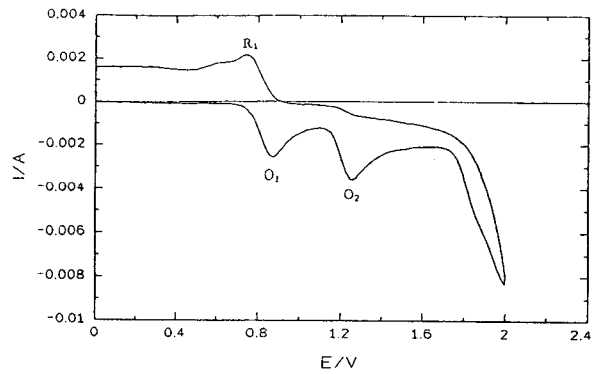
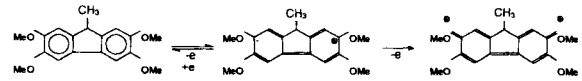


Figure 1. Cyclic voltammogram for the oxidation of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene, 1.0 mmol/L in CH₃CN, 0.1 mol/L Bu₄NClO₄, Pt-electrode vs SCE, scan rate : 1000 mV/s, at 25 °C.



Scheme 1. Electrochemical oxidation of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene in CH₃CN.

Table 1. Peak Potential of 9-methyl-2,3,6,7-Tetramethoxyfluorene in CH₃CN

O ₁ /V	R ₁ /V	O ₂ /V	ΔE/V
0.86	0.77	1.24	0.38

라서 dication 화합물인 3은 CH₃CN용매하에서 매우 불안정함을 의미하였다. Table 1에 CH₃CN용매하에서 시료로부터 얻은 산화환원전위를 나타냈다.

용매로 사용한 CH₃CN은 특급시약으로 극소량의 H₂O이 포함되어 있으며 (0.05% 이하), 화합물 1로부터 연속적인 이 단계의 전자 방출에 의해 형성된 2개의 양이온 화합물 3 (dication)은 상대적으로 화합물 2에 비해 불안정하며, 이것은 하나의 친전자체 (electrophile)로서 친핵체 (nucleophile)와 반응할 수 있는 성향이 커서 용매 속에 포함된 극미량의 물이 친핵체로서 화합물 3과 빠르게 반응할 수 있기 때문에 Figure 1의 두 번째 전자이동반응 단계에서는 비가역반응임을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 그러면 여기서 첫 번째 전자이동반응은 과연 가역전자이동반응인지 아니면 준가역전자이동반응인지의 의문에 대해 서로 다른 주사속도에 의한 CV측정을 통해 확인할 수 있었으며, 결과를 Figure 2에 소개하였다. Figure 2에서 주사속도가 증가함에 따라 산화전위가 높은 값으로 이동하는 것을 알 수 있었으며, 또한 주사속도가 증가함에 따라 ΔE_p의 값 (ΔE_p = E_{pa} - E_{pc})이 증가함을 알 수 있었다. Table 2에 주사속도가 20, 70, 200, 700 mV/s인 경우의 ΔE_p의 값들을 나타내었다 (E_{pa} = anodic peak potential, E_{pc} = cathodic peak potential).

Nernst의 이론에 의하면 전자이동수 n이 1일 때 ΔE_p는 57.5 mV로서 ΔE_p는 가역계에서는 주사속도에 무관하다. 그러나 Table 2의 ΔE_p값이 암시하듯이 화합물 1이 CH₃CN 용매하에서 나타내는 전기화학적 산화반응에 의한 첫번째 전자이동은 준가역 전자이동 반응임을 알 수 있었다. 이것은 i/√v 대 √v (v = 주사속도, scan rate)을 좌표에 plot한 correlation diagram을 통해 상기의 결론을 보충할 수 있다. Adams에 의하면 이상적인 가역계인 경우

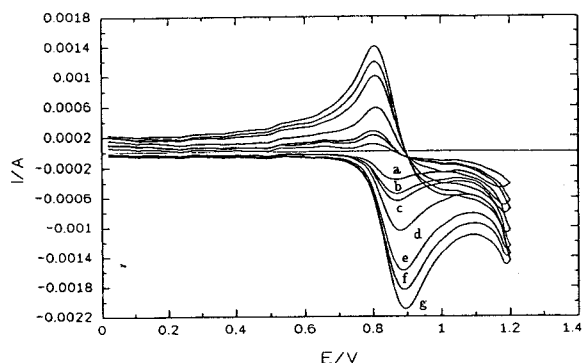


Figure 2. Cyclic voltammograms of the oxidation of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene 1 mmol/L in CH₃CN, 0.1 mol/L Bu₄NClO₄, at different sweep rates (mV/s); a = 20, b = 50, c = 70, d = 200, e = 500, f = 700, g = 1000, Pt-electrode vs SCE, at 25 °C.

Table 2. ΔE_p at Different Sweep Rates for the 1st Electron Transfer Step of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene in CH₃CN

v / mV / s	ΔE _p / mV
20	72
70	76
200	84
700	96

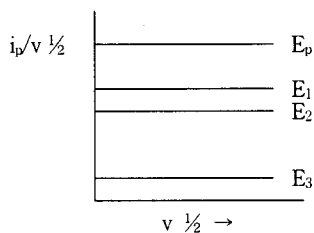


Figure 3. i_p / \sqrt{v} vs \sqrt{v} -Diagram for reversible system.

의 E_p와 E값들이 x축과 평행을 이루는 correlation diagram은 Figure 3과 같이 표현된다[17].

화합물 1의 전기화학적 산화에 의해 얻은 CV를 통해 측정된 결과인 correlation diagram을 Figure 4에 소개하였다.

Figure 4에서 E_p, E₍₁₎, E₍₂₎, E₍₃₎의 값들이 모두 x축과 평행을 이루지 않고 경사를 나타내는 직선임을 알 수 있었으며, 따라서 O₁/R₁ (Figure 1)의 산화환원에 기인한 전자이동반응은 가역이 아닌 준가역반응임을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 1에서 주사속도가 1000 mV/s일 때 얻는 산화 환원 전류비 (i_{pa}/i_{pc} = ratio of peak currents)는 0.80을 나타냈다. 이것은 전극표면에서 일어나는 전자이동이 빠른 경우가 아니며, 즉 가역반응이 아니며 전자이동이 빠른 경우에는 i_{pa} 와 i_{pc} 의 값은 비슷한 값 즉 $i_{pa}/i_{pc} \cong 1$ 이다. 여기서 i_{pc} 는 전극표면에서 환원반응이 일어날 때 흐르는 환원 봉우리 전류, i_{pa} 는 산화봉우리 전류로서 i_p 를 측정하는 방법은 Nicholson에 의한 바탕전류를 외연장하는 것이다[17,18]. 결론적으로 시료 화합물 1이 CH₃CN용매하에서 전해에 의해 일어나는 첫 번째 전자 이동반응은 위에서 밝혀진 실험결과에 의해 준가역전자이동반응으로서 가역도가 좋지 않음을 나타내는 전기화학적 반응이었다. 그리

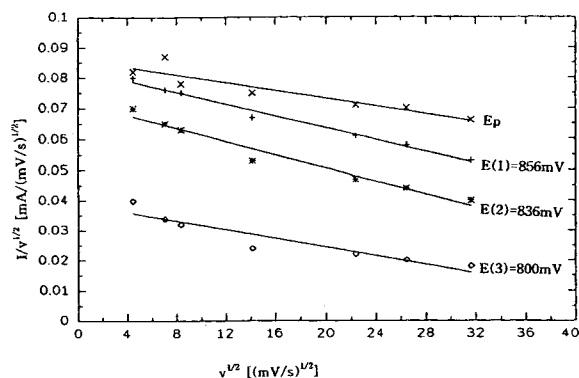


Figure 4. i_p / \sqrt{v} vs \sqrt{v} -Diagram for oxidation peak O₁ of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene in CH₃CN, E_p = Peak potential.

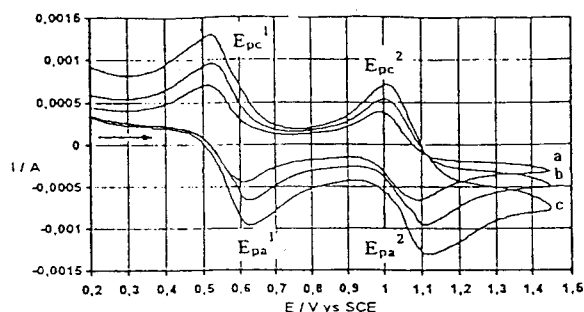


Figure 5. Cyclic voltammogram for the oxidation of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene, 1 mmol/L in CH₂Cl₂/TFA/TFAn (43:5:2) for different voltage sweep rates (mV/s); a = 400, b = 200, c = 100, Bu₄NClO₄ (0.1 mol/L), Pt-electrode vs SCE, at 25 °C.

고 두 번째 산화반응단계는 비가역반응임을 나타냈는데, 이것은 아마도 친전자체로서 반응성이 큰 2가의 양이온화합물 3이 용매속에 존재하는 미량의 H₂O (nucleophile)과의 화학반응에 기인하는 것이라고 해석할 수 있다. 따라서 시료화합물 1은 전기화학적 발색·소색 특성을 이용하는 전기발색물질로서는 CH₃CN 단일용매하에서는 부적합함을 의미한다고 할 수 있다.

3.2. CH₂Cl₂/TFA/TFAn-혼합용매계에서의 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene의 전기발색적 특성

CH₂Cl₂/TFA/TFAn (43:5:2 부피비율) 혼합용매계에서의 실험에서는 화합물 1이 전기화학적 산화반응에 의해 형성되는 radical cation의 안정도 여부에 의한 가역관계를 실험에 의하여 밝히고자 하였으며, CH₃CN 단일용매계와의 차이점을 알아내고 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene이 전기발색물질로서 공업적인 사용가능성이 존재하는지의 여부에 대해 검사하고자 하는 것이 주목적이다. 혼합용매계에서 화합물 1이 전해에 의해 얻은 순환 전류-전압곡선을 Figure 5에 표시하였다.

Figure 5에서 화합물 1이 일·이단계 전자이동반응에 따른 산화, 환원전위가 주사속도가 증가함에도 근소한 변화만을 나타내는 것을 알 수 있었다. 첫 번째 산화전위 E_{pa}¹은 중성혼합물 1이 첫 번째 전자방출에 의해 radical cation 2가 형성되는 반응에 해당하는 산화전위이며, 두 번째 산화전위인 E_{pa}²는 화합물 2로부터 하나의 전자가 방출되어 2가의 양이온화합물 3이 형성되는 단계에 해당하

Table 3. Peak Potentials of 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-fluorene

v/mV/s	E _{pa} ¹ /mV	E _{pc} ¹ /mV	E _{pa} ² /mV	E _{pc} ² /mV	ΔE/mV
400	633	521	1123	1005	490
200	625	526	1107	1005	482
100	623	513	1095	991	472

Table 4. Ratio of Peak Currents for Both Electron Transfer Steps of 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene

v/mV/s	i _{pa} ¹ /i _{pc} ¹	i _{pa} ² /i _{pc} ²
400	1.01	1.00
200	1.00	1.01
100	1.01	1.00

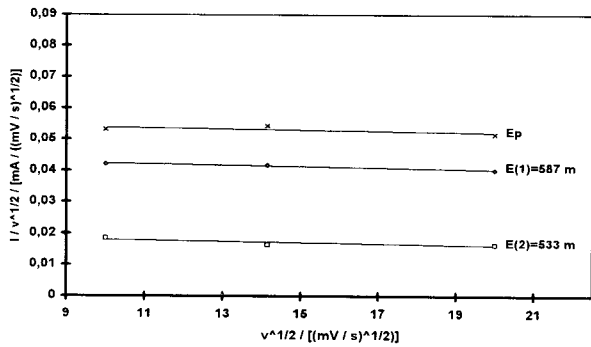


Figure 6. Current function $i/v^{1/2}$ vs $v^{1/2}$ -diagram for the first oxidation peak E_{pa}^1 of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene.

는 것으로 해석할 수 있었다 (scheme 1). 표 3에서 산화, 환원전위에 해당하는 값들을 보면 주사속도가 100에서 400 mV/s으로 증가하여도 E_{pa}^1 은 623~633 mV로 E_{pa}^1 이 주사속도에 거의 무관함을 알 수 있다. 그러나 E_{pa}^2 는 주사속도가 증가함에 따라 E_{pa}^1 과 비교해서 다소 증가함을 보여준다.

또한 일·이단계 전자이동반응에 따른 산화, 환원전류비 (i_{pa}/i_{pc} = ratio of peak currents)의 값이 1.0에 가까운 값으로 이 값을 표 4에 소개하였다. 이것은 Figure 5에서 알 수 있는 바와 같이 화합물 1이 TFA가 포함된 혼합용매계에서는 양극산화에 의해 생성된 radical cation과 dication이 안정하게 존재한다는 해석이 가능하다.

CH₃CN용매에서의 산화에 따른 correlation diagram을 Figure 4에 소개한 것과 비교하기 위하여 화합물 1이 혼합용매계에서 양극산화에 의해 얻은 correlation diagram을 Figure 6, 7에 소개하였다. Figure 6은 일단계 전자이동에 해당하는 것이며, Figure 7은 이단계 전자방출에 상응하는 것으로 Figure 6과 7의 E_p , E_{11} , E_{22} 각각의 값들이 모두 x축과 평행을 이루는 직선임을 알 수 있으며, 따라서 Figure 5의 O_1/R_1 , O_2/R_2 의 일·이단계 전자이동에 의한 산화/환원 반응은 가역적인 전자이동반응이라고 해석할 수 있었다.

상기의 결과를 보충하기 위해서 ΔE_p 값을 조사해볼 필요가 있는데 ΔE_p^1 , ΔE_p^2 의 값도 가역관계를 설명하는 중요한 parameter로서 그 결과를 표 5에 소개하였다.

위에서 밝혀진 ΔE_p 의 값들이 Nernstian-condition[18,19]의 이상적인 값인 $\Delta E_p = 57.5$ mV (이동전자수 $n=1$ 일 때)을 초과하나 전기화학적 실험으로 얻을 수 있는 실험값으로 결과는 ΔE_p 가 주사

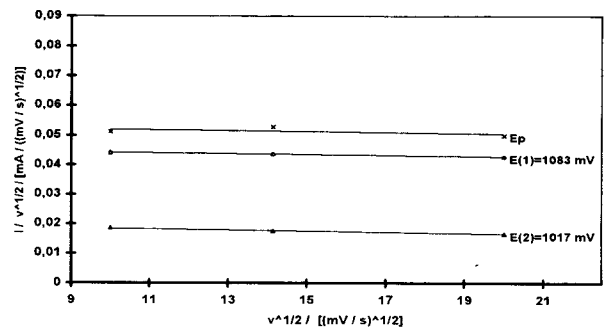


Figure 7. Current function $i/v^{1/2}$ vs $v^{1/2}$ diagram for the second oxidation peak E_{pa}^2 of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene.

Table 5. ΔE_p^1 , ΔE_p^2 at Different Sweep Rates for the First and Second Electron Transfer Step of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene, 1 mmol/L in CH₂Cl₂/TFA/TFAn (43:5:2), 0.1 mol/L Bu₄NClO₄, Pt-Anode vs SCE, at 25 °C

v/mV/s	ΔE _p ¹ /mV	ΔE _p ² /mV
100	110	104
200	100	102
400	112	114

속도에 거의 무관하다고 해석할 수 있다 (여기서 $\Delta E_p^1 = E_{pa}^1 - E_{pc}^1$ 임). 이것은 주어진 전해조건에서 화합물 1이 산화되어 형성된 radical cation 2 (scheme 1)가 TFA가 존재하는 혼합용매계에서는 CH₃CN계보다 훨씬 더 안정하다는 것을 의미하며, 그 이유로는 TFA가 해리되어 형성된 trifluoroacetate anion (F₃CCO₂⁻)의 음하전이 강한 전기음성도 (electronegativity)를 갖은 3개의 불소 원자의 영향에 의해 F₃CCO₂⁻ 원자전체에 비편재화 (delocalization)되어 아주 약한 nucleophilicity로 작용하여 라디칼양이온과 trifluoroacetate anion이 하나의 안정한 쌍을 이루는 것으로 생각된다. 그러나 CH₃CN계에서는 라디칼양이온인 2가 용액 속에서 안정하게 쌍을 이룰수 있는 조건의 상대이온 (counter ion)이 존재하지 않아 그 만큼 불안정한 것으로 생각된다.

4. 결 론

화합물 1를 서로 다른 용매인 CH₃CN과 TFA가 포함된 CH₂Cl₂/TFA/TFAn (43:5:2) 혼합용매계에서 양극산화에 따른 그의 전기화학적 특성을 조사하였으며 그 결과는 아래와 같다.

1) CH₃CN용매하에서는 일단계 전자이동반응은 준가역전자이동반응 (quasi-reversible electron transfer)이었으며, 화합물 3은 화학적으로 불안정하여 이단계 전자이동반응에서는 비가역반응을 나타냈으며 전해동안에 용액은 light-brown색을 나타내었다.

2) CH₂Cl₂/TFA/TFAn 혼합용매계에서는 일·이단계 전자이동단계 모두 가역반응이었으며, 전해동안에 용액은 진한 청색을 나타냈다.

3) 화합물 1의 전해에 의해 형성된 radical cation 2와 dication 화합물 3은 혼합용매계에서 CH₃CN용매계보다 훨씬 안정한 상태로 존재한다고 해석할 수 있으며, 이는 혼합용매 속에 존재하는 trifluoroacetate anion(CF₃COO⁻)이 전해생성물과 하나의 안정한 쌍을 이루는 것에 기인한다고 설명할 수 있다.

따라서 시료 화합물은 혼합용매계와 같은 전해 조건에서는 진한 청색을 띠는 생성물이 가역적으로 비교적 안정한 상태로 존재할 수 있어 향후 전기발색소자 (electrochromic display)로서 사용이 가능하다고 할 수 있다. 그러므로 이런 유기단분자를 단량체로 하여 고분자합성을 통한 electrochromic thin-film을 제조하여, 그 electrochromic polymer가 갖은 전기화학적, 전기발색적 특성을 연구할 가치가 매우 높다고 사료된다.

감 사

본 연구는 1997년도 청운대학교 산학협동연구비 조성에 의해 수행되었으며, 연구비지원에 감사드리고, 또한 본 연구를 위해 조언 해주신 아헨공대 (RWTH Aachen)의 Dr. H. G. Thomas 교수에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. F. Chang, B. L. Gilbert and T. I. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 955(1975).
2. Rosa C. D. Peres, V. F. Juliano and S. Panero, *Electrochim. Acta*, **38**, 869(1993).
3. Marco-A. De Paoli, C. D. Peres and Burnoscrosati, *Electrochim. Acta*, **37**, 1173(1992).
4. J. M. Pernaut, Rosa C. D. Peres and Marco-A. DE paol, *J. Electroanal. Chem.* **274**, 255(1989).
5. M. Kaeko and H. Nakamura, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 179(1987).
6. A. Kitani, J. Yano and K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227(1986).
7. F. Wudl and H. Yashima, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 46 (1987).
8. F. Wudl, M. Kobayasi and A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **49**, 3381(1984).
9. J. Heinze, Topics current chemistry, ed. M. J. S. Dewar, **152**, 2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1990).
10. M. Gazard, Handbook of Conducting Polymers, ed. TA Skotheim, 673, M. Dekker, New York (1986).
11. O. Ingens and I. Lundstroem, *Synth. Met.*, **21**, 13(1987).
12. A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **21**, 79(1981).
13. D. H. Kim, Ph. D. Dissertation, Aachen Univ. of Technology, Aachen, Germany (1995).
14. O. Hammerich and V. D. Parker, *Advances in Physical Organic Chemistry*, **20**, 55(1984).
15. A. Nilsson, U. Palmquist, A. Ronlan and V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3540(1975).
16. A. Ronlan and V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **33** (1974).
17. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Markel Dekker Inc. New York (1969).
18. R. S. Nicholun, *Anal. Chem.*, **37**, 1351(1965), and **38**, 1406 (1966).
19. R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo and R. N. Adams, *Z. Analyt. Chem.*, **224**, 184(1967).