

УДК 541(64+13):542.943

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 1993 г. В. М. Кобринский, С. А. Арнаутов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 22.03.93 г.

Исследована электрохимическая полимеризация этилбензола в ионной жидкости. Показано, что основным продуктом реакции является полимер сложного строения.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в химии полимерных синтетических металлов появился целый ряд новых направлений, связанных с перспективами их практического использования в различных областях электроники. К таким направлениям относится создание на основе сопряженных полимеров (ПСС) активных оптических устройств, работающих на принципе электролюминесценции, или элементов, работающих на принципах нелинейной оптики. Впервые сообщение о светодиоде на основе пленок полифениленвинилена было опубликовано в 1989 г. группой английских исследователей [1]. К настоящему времени на пленках с рабочим электродом из кальция достигнут коэффициент квантовой эффективности, ~1% [2]. Указанная величина в сочетании с высокими механическими свойствами пленок и возможностью варьирования ширины запрещенной зоны путем введения различных заместителей выдвигает их в ряд наиболее перспективных материалов для нового поколения цветных дисплеев и фотодиодов.

Однако создание цветных дисплеев требует получения трех основных цветов, образующих в сочетании полную цветовую гамму. В то же время возможность регулирования ширины запрещенной зоны в полифениленвинилене путем введения заместителей в достаточной степени ограничена. В первую очередь это относится к созданию широкозонных образцов с голубым свечением.

Необходимо отметить, что потребность в широкозонных ПСС не ограничивается только указанной выше областью. Как правило, такие ПСС (например, полифенилен) обладают высокой термической, радиационной и химической стойкостью и достаточно высокой проводимостью после допирования.

В связи с этим поиск новых широкозонных ПСС представляет интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения.

Целью настоящей работы была попытка получения пленок нового широкозонного полимера полифениленового ряда методом электрохимической полимеризации этилбензола в ионной жидкости. По нашему мнению, такой подход мог бы позволить (варьируя длину алкильного остатка) менять ширину запрещенной зоны образующихся полимеров в области высоких энергий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бутилпиридинийхлорида и электролита на его основе (непосредственно в электрохимической ячейке) проводили по методике [3]. Соотношение  $\text{AlCl}_3 : \text{BuPyCl} = 2 : 1$ . Хлористый бутил, пиридин и этилбензол перед синтезом перегоняли, хлористый алюминий (квалификации о. с. ч.) использовали непосредственно. Ячейка для электрохимического синтеза была без пористой перегородки, рабочий электрод – стекло с проводящим покрытием из  $\text{SnO}_2$ , противоэлектрод – стеклоуглерод, электрод сравнения – алюминиевая проволока, опущенная в этот же электролит. В электрохимических опытах использовали прибор ОН-404 (Венгрия).

ИК-спектры снимали на приборе фирмы "Perkin-Elmer" (модель 1720) на свободных пленках, которые получали после промывки от электролита в соляной кислоте, воде, длительной экстракции ацетонитрилом в аппарате Сокслета и сушки. Термогравиметрический и дифференциальный калориметрический анализы выполняли на приборе "Perkin-Elmer TGA-7" в инертной атмосфере со скоростью подъема температуры 10 и 5 град/мин соответственно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При пропускании электрического тока через раствор электролита, содержащий этилбензол, на рабочем электроде были получены практически черные (допированные) пленки, которые

после погружения в соляную кислоту становились красно-коричневыми.

Пленки нерастворимы, однако при толщине в несколько микрон они легко снимаются с электрода и обладают довольно высокой механической прочностью. Из этого можно сделать вывод о том, что они либо достаточно высокомолекулярные, либо сшитые.

Было замечено, что электролит в присутствии этилбензола довольно быстро темнеет. В специальном опыте, когда в кварцевую кювету добавляли каплю этилбензола и оставляли в закрытом виде, периодически снимая спектры поглощения, было показано, что в спектре появляется и довольно быстро достигает высокой интенсивности полоса с максимумом около 460 нм. Спектры электролита, потемневшего при электрохимическом синтезе, были аналогичны полученным в процессе длительного стояния. Можно полагать, что в обоих случаях наблюдается образование комплекса этилбензола с хлористым алюминием.

На рис. 1 приведен типичный ИК-спектр пленки продукта полимеризации этилбензола. Полосы 700, 760 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  могут быть определенно отнесены к колебаниям монозамещенного фенильного кольца. Интенсивная полоса 811  $\text{cm}^{-1}$  весьма характерна для 1,4-дизамещенного фенильного ядра. Метильные и метиленовые колебания в области 2900 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  практически сов-

падают со справочным спектром этилбензола, что указывает на присутствие в полимерной пленке этильных групп. Полоса 1375  $\text{cm}^{-1}$  также характерна для метильных (метиленовых) фрагментов.

Данные ТГА в аргоне показали (рис. 2), что интенсивные потери массы начинаются после 460°C.

Из данных ДСК следует, что в полимере нет фазовых превращений до температуры 210°C, выше которой начинается эндотермический процесс.

Известно, что для ароматических полимеров полифениленового ряда характерна интенсивная флуоресценция. Оказалось, что для полученных полимерных пленок флуоресценция чрезвычайно слабая. Этот факт в сочетании с данными ИК-спектров позволяет нам характеризовать полученный продукт как полимер с не ароматической или неполностью ароматической основной цепью.

Измерение концентрации ПМЦ методом ЭПР показало, что полимер содержит  $10^{17}$  -  $10^{18}$  спинов на 1 грамм полимера. При этом сигнал наблюдается в виде одиночного синглета с шириной линии 6 - 10 Гц с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона.

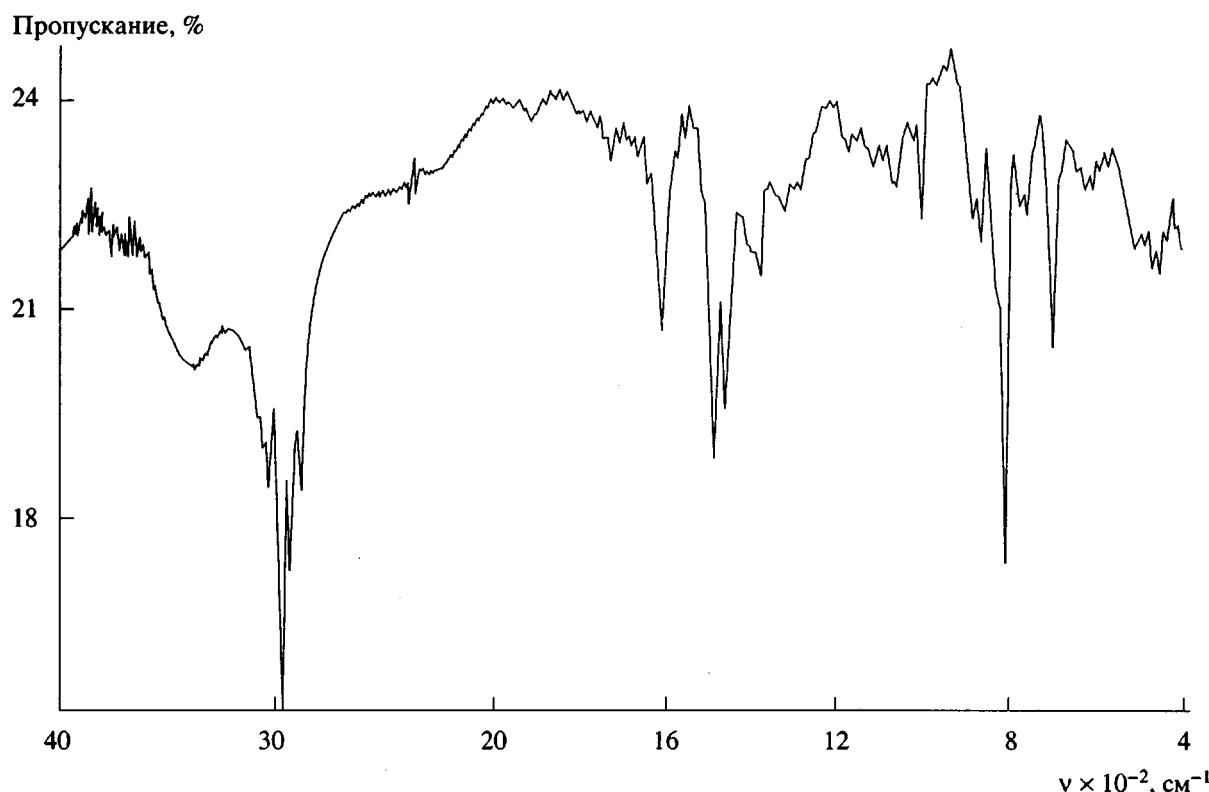


Рис. 1. Типичный ИК-спектр полимерной пленки, полученной при электрохимической полимеризации этилбензола.

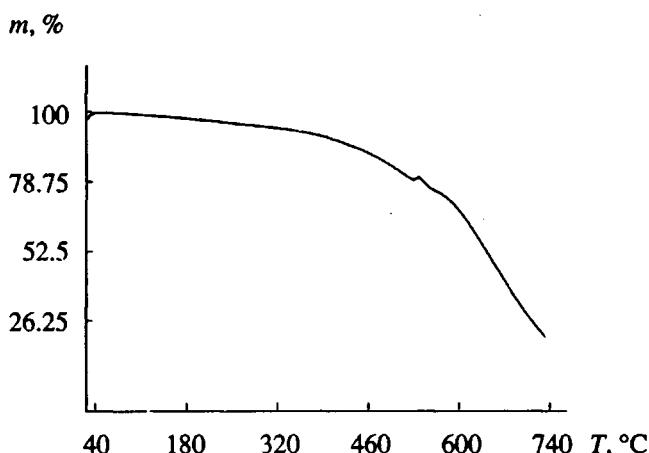
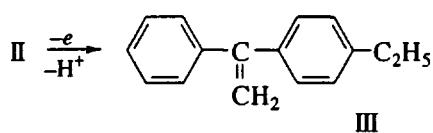
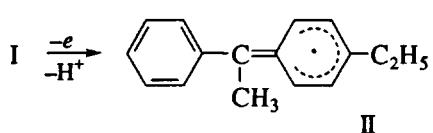
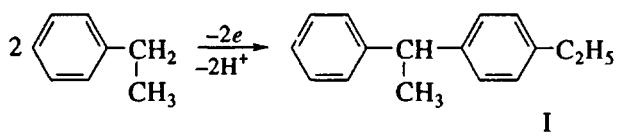


Рис. 2. Кривая ТГА в инертной атмосфере полимерной пленки, полученной при электрохимической полимеризации этилбензола.

Из литературы по органической электрохимии известно, что электрохимическое окисление этилбензола практически всегда начинается с окисления метиленовой группы с образованием в основном низкомолекулярных продуктов окисления [4]. Аналогичная ситуация наблюдается и при химическом окислении этилбензола [5].

Можно предположить, что в нашем случае окисление также начинается с отрыва водорода метиленовой группы с последующей атакой в *пара*-положение следующей молекулы этилбензола. Такие же реакции наблюдались при электрохимическом окислении различных алкилбензолов [6]. Предполагаемая схема образования такой структуры показана ниже.



Необходимо подчеркнуть, что, по нашему мнению, все приведенные на ней соединения последовательно неустойчивы в условиях электрохимического окисления в ионной жидкости. Интермедиат III, который представляет собой несимметричное дизамещенное производное стирола, в дальнейшем, вероятнее всего, вступает в реакцию ионной полимеризации (конденсации) с образованием разветвленного полимера сложного строения.

Как следует из схемы и полученных экспериментальных результатов (ИК-спектров), полимер содержит в структуре монозамещенные и дизамещенные фенильные ядра, а также концевые этильные группы. Он легко вступает в реакции внутримолекулярной циклизации (при температурах, по данным ДСК, свыше 200°C), при этом (по данным ТГА) образующийся полициклический продукт становится весьма термостойким. Вероятно, этот полимер является полимером с системой сопряжения. Это подтверждается его способностью к допированию с характерным изменением цвета до черного, а также красно-коричневым цветом, интенсивным сигналом ЭПР и высокой термостойкостью недопированных образцов.

Таким образом, в результате проведения электрохимического окисления этилбензола в ионной жидкости удалось изменить направление реакции в сторону образования полимерных продуктов. При этом были получены пленки удовлетворительного качества. По совокупности данных, полученных различными методами, продукт представляет собой, скорее всего, полимер сложной разветвленной структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns R.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. № 347. P. 539.
2. Cao Y., Treacy G.M., Smith P., Heeger A.G. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 2711.
3. Robinson J., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 1. P. 323.
4. Torii S., Siroi T. // J. Synth. Org. Chem. Jpn. 1979. V. 37. № 11. P. 914.
5. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 3. С. 613.
6. Органическая электрохимия / Под ред. Петросяна В.А., Феоктистова Л.Г. М.: Химия, 1988.

## Electrochemical Oxidation of Ethylbenzene in Ionic Liquid

V. M. Kobryanskii and S. A. Arnautov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract** – Electropolymerization of ethylbenzene in ionic liquid was studied. It was shown that the main reaction product is a polymer of complex structure.