

УДК 541.138.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Д.Ю. Культин, А.В. Иванов, О.К. Лебедева, Л.М. Кустов

(кафедра общей химии)

Исследовано электрохимическое окисление бензола в ионной жидкости на основе комплекса *N*-бутилпиридиний хлорида и $AlCl_3$ ($[PyBuCl][Al_2Cl_6]$) при постоянных потенциалах на платиновом и стеклоуглеродном электродах. В качестве продуктов получены полифенилены линейного строения с различной степенью полимеризации (8–120). Показано, что степень полимеризации возрастает с увеличением значения потенциала рабочего электрода. Идентификация продуктов и расчет степени полимеризации проводили при помощи ИК-спектроскопии.

Ионные соединения пиридина и хлорида алюминия, являющиеся жидкостями при комнатных температурах [1], представляют интерес в качестве электролитов в органическом электросинтезе. Электрохимическое поведение ароматических углеводородов в низкотемпературной ионной жидкости на основе комплексов пиридина на стеклоуглероде исследовано ранее [2]. В работе [3] был проведен синтез полифенилена из бензола при постоянном токе. Были получены полимерные пленки продукта непосредственно на рабочем электроде. Представлял определенный практический интерес синтез полифениленов из бензола при постоянном потенциале в ионной жидкости. В настоящем исследовании рабочим электродом служили платина и стеклоуглерод.

В работе использовали трехкамерную стеклянную электрохимическую ячейку с рабочим объемом 3–4 мл. Отделения для рабочего и вспомогательного электродов были разделены перегородкой из стеклянного фильтра.

Электродом сравнения служила алюминиевая проволока (чистота 99,99%), впаянная в стеклянный держатель и погруженная в исследуемый электролит, находящийся в отделении электрода сравнения. Все потенциалы приведены относительно алюминиевого электрода сравнения [2]. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, впаянная в стеклянный держатель. В качестве рабочих электродов были исследованы платиновая пластина размером $1 \times 1 \text{ см}^2$, впаянная в стеклянный держатель, пластина стеклоуглерода размером $\sim 2 \text{ см}^2$, и алюминиевая проволока (чистота 99,99%). Перед началом измерений или синтеза электролит продували аргоном в течение 20 мин, после чего в ячейку помещали электроды и закрывали ее герметично. Герметичность ячейки обеспечивали конструкцией на штифтах, а также дополнительной герметизацией при помощи изолирующей пленки «Parafilm M». Все измерения и синтез проводили при температуре 25° и перемешивании при помощи магнитной мешалки.

В работе исследована ионная жидкость состава $[PyBuCl][Al_2Cl_6]$, где Py – пиридин, Bu – бутил. Объем

взятого для синтеза бензола («х.ч.») составлял 1 мл. Условия для синтеза полифениленов были выбраны на основе предварительных вольтамперометрических исследований. Поведение выбранной ионной жидкости было исследовано на платине, стеклоуглероде и алюминии. Для платинового и стеклоуглеродного рабочих электродов циклические вольтамперограммы близки, а кривые, полученные для алюминиевого электрода, свидетельствуют о наличии изменений, которые, возможно, претерпевает электрод в процессе циклирования потенциала. В качестве рабочего электрода для синтеза были выбраны платина и стеклоуглерод. На рис. 1 представлены анодные ветви вольтамперограмм для платинового электрода в чистой ионной жидкости (кривая 1) и в присутствии бензола (кривая 2). Хорошо заметно различие, связанное

Условия проведения электрохимического синтеза

Электрод	Потенциал синтеза			
	1,65	1,70	1,75	1,80
Платина	1,65	1,70	1,75	1,80
Стеклоуглерод		1,70		1,80

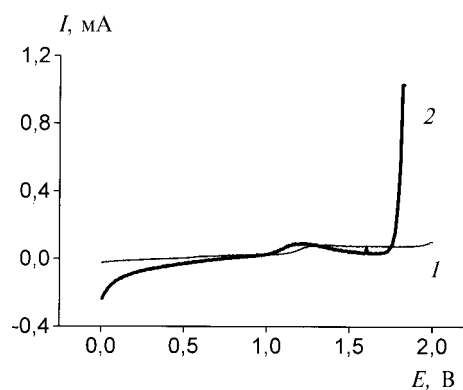


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы для платинового электрода в чистой ионной жидкости (1) и в присутствии бензола (2). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с

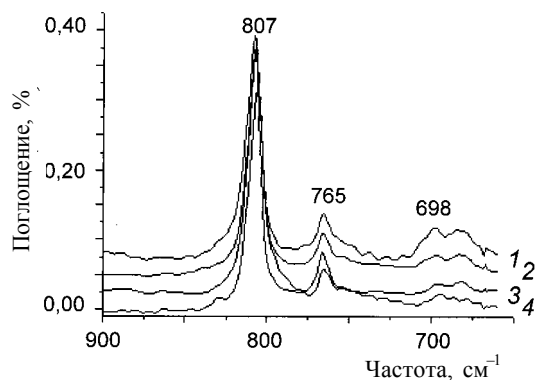


Рис. 2. ИК-спектры полифениленов, полученных при разных потенциалах платинового электрода (В): 1,65 (1); 1,70 (2); 1,75 (3); 1,80 (4)

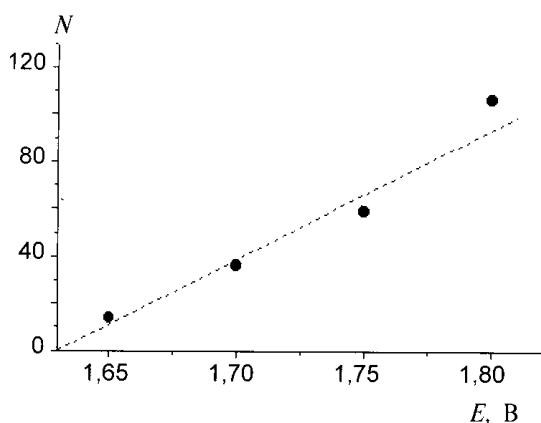


Рис. 3. Зависимость числа звеньев полимерной цепи полифениленов от потенциала синтеза для платинового электрода

с окислением бензола при потенциалах выше 1,65 В. Для стеклоуглеродного электрода заметное окисление бензола начиналось при потенциале выше 1,70 В. Синтез полимерных продуктов проводили при постоянных значениях потенциала (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. **99**. P. 2071.
 2. Robinson. J., R.A. Ostertyoung // J. Am. Chem. Soc. 1979. **101**. P. 323.
 3. Arnavtov S.A. // Synth. Met. 1997. **84**. P. 295.

Продукты окислительной поликонденсации представляли собой рыхлые осадки на рабочих электродах. Продукты последовательно помещали в дистиллированную воду, где происходил гидролиз оставшейся ионной жидкости, в 10%-й раствор соляной кислоты для растворения гидроксида алюминия, затем опять в дистиллированную воду для окончательной отмывки. Далее продукты отфильтровывали и высушивали. Идентификацию проводили при помощи ИК-спектроскопии (рис. 2). Число конденсированных звеньев бензола определяли по формуле [3]:

$$N = (2 I_{807}/I_{690}) + 2,$$

где N – число конденсированных звеньев бензола, I_{807} и I_{690} – интенсивности соответствующих полос в ИК-спектре.

Расчет показывает однозначную зависимость числа звеньев N от потенциала синтеза. Для платины значения N меняются от 8–10 до 120 звеньев (рис. 3). Для стеклоуглерода значение N слабо возрастает с увеличением потенциала ($N = 30–40$). Для платины с увеличением потенциала наблюдается хорошо выраженный рост числа звеньев в цепи. Данный факт можно связать с особенностями механизма синтеза продуктов, при котором скорость роста радикальной цепи значительно опережает появление новых катион-радикалов с увеличением потенциала. В этом случае следует отметить активность концевых катион-радикальных структур, в которых, видимо, не происходит эффективной делокализации заряда по всей длине цепи. Такую стабилизацию концевых зарядов можно связать со свойствами электролитов (ионных жидкостей) в отличие от широко применяемых в электрохимическом синтезе растворителей – воды и ацетонитрила, при использовании которых механизм полимеризации таков, что рост цепи происходит за счет присоединения к ней отдельных «мономерных» катион-радикалов [1, 2].

4. Sasaki K., Kaya M., Kutani A., Kunai A. // J. Electroanal. Chem. 1986. **215**. P. 401.
 5. Zotti G., Cattarin S., Comisso M. // J. Electroanal. Chem. 1988. **239**. P. 387.

Поступила в редакцию 23.10.01