

УДК 541.64:547.25

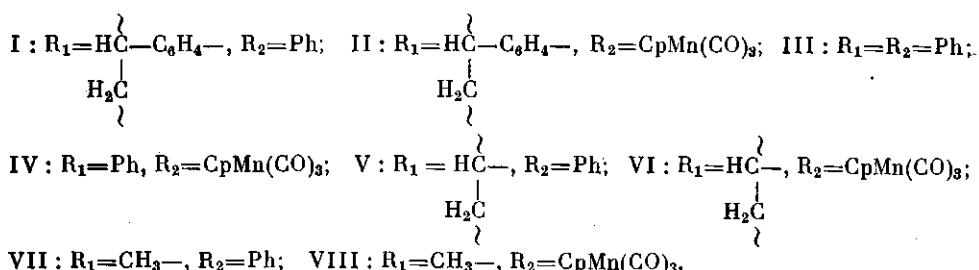
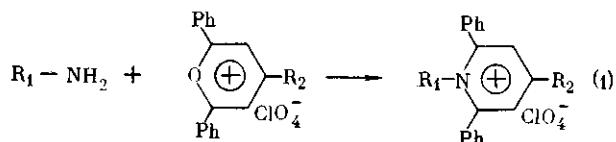
**ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИСТИРОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ
РЕДОКС-ЛИГАНДЫ**

Арутюнянц А. А., Бумбер А. А., Дзараева Л. Б.,
Шпаков А. В., Эмануилиди С. Е., Климов Е. С.,
Охлобыстин О. Ю.

Синтезированы полимеры на основе ПС, содержащие гетероароматические катионные группировки, в том числе с металлоорганическими фрагментами. Методами циклической вольтамперометрии и ЭПР-спектроскопии показано, что восстановление этих соединений приводит к образованию поликатион-радикалов, в которых происходит обменное взаимодействие между неспаренными электронами. Электрохимические и спектроскопические свойства полученных соединений сопоставлены с их мономерными аналогами.

Успехи в синтезе электрообменных полимеров (редокситов), в частности редокситов на основе гетероароматических катионов [1, 2], а также развитие химии комплексных и металлоорганических соединений с редокс-лигандами [3–5] сделали возможным создание полимеров с металлоорганическими редокс-фрагментами. Одно из возможных направлений использования таких полимеров — катализ, связанный с транспортом электрона [6, 7].

В связи с разработанным синтезом металлоорганических производных пирилиевых солей [8] появилась возможность ввести в ПС цимантренильную группу, воспользовавшись легко протекающей реакцией обмена кислорода на азот в пирилиевых солях [9].



Поли-1-(4-винилфенилен)-2,4,6-трифенилпиридинийперхлорат (I) получен кипячением 1,19 г (0,01 моля) *n*-амино полиэтилена [9] и 4,87 г (0,01 моля) 2,4,6-трифенилпиридинийперхлората в 30 мл ледяной уксусной кислоты (2 ч). Реакционную смесь охладили, осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом, эфиром. Сухой продукт — твердое вещество светло-коричневого цвета, т. размягч. 210–220°; соединение I умеренно растворимо в ацетонитриле, ДМФА; выход 85%.

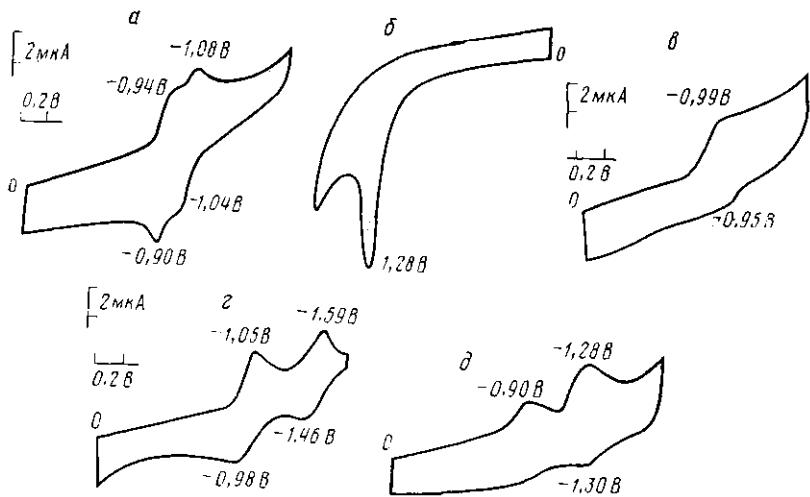


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы: *α* – восстановление соединения III; *β* – окисление соединения IV; *γ* – восстановление соединения II; *ε* – восстановление соединения VII; *δ* – восстановление соединения V

Соединения II–IV получены по аналогичным методикам. Данные ИК-спектроскопии для этих соединений следующие: II – 850 см⁻¹ ($\text{C}=\text{N}$), 1580 см⁻¹ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1890 и 1950 см⁻¹ [CpMn(CO)₃]; III – 850 см⁻¹ ($\text{C}=\text{N}$), 1580 см⁻¹ ($\text{C}\equiv\text{N}$); IV – 850 см⁻¹ ($\text{C}=\text{N}$), 1580 см⁻¹ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1890, 1950 и 2025 см⁻¹ [CpMn(CO)₃].

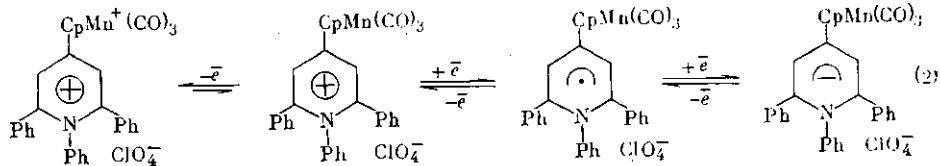
Поскольку в пиридиниевых полимерах волна окисления исходного аминополистирола (IX) отсутствует, степень замещения по реакции (1) можно считать близкой к 100%.

Модельные соединения – 2,4,6-трифенил-N-фенилпиридинийперхлорат и 2,6-дифенил-4-циамантренил-N-фенилпиридинийперхлорат синтезированы по методикам [9, 10]. Методика электрохимических измерений и условия съемки спектров ЭПР описаны в предыдущей работе [11].

Из электрохимических данных известно, что катионы пиридиния могут восстанавливаться в одну или две одноэлектронные ступени в зависимости от природы заместителей. Радикальные частицы, соответствующие первой стадии восстановления, зафиксированы методом ЭПР [12].

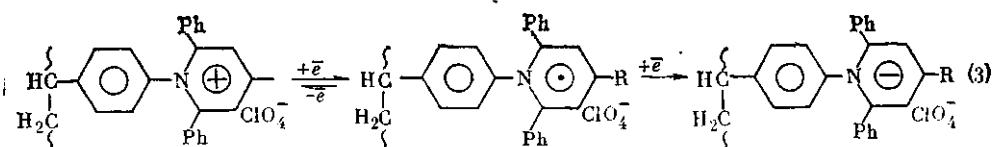
Как видно из данных циклической вольтамперометрии (рис. 1, *a*), фенилзамещенная пиридиниевая соль ведет себя сходным образом. Для нее наблюдаются две одноэлектронные полностью обратимые стадии восстановления, близкие по потенциалам. Замена фенильной группы на цимантренильную (соединение II) сближает их еще больше, и в методе циклической полярографии они почти сливаются в одну двухэлектронную волну восстановления.

В отличие от тетрафенилпиридиния (III) комплексная соль (IV) способна не только восстанавливаться, но и окисляться за счет наличия цимантренильной группы в положении 4 (рис. 1, *b*). Очевидно, на первой стадии восстановления образуется свободный радикал, на второй – соответствующий анион, а при окислении – нестабильный дикатион-радикал

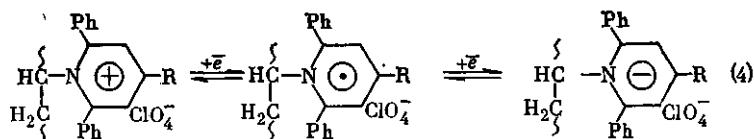


Восстановление полимерных катионов пиридиния I, II протекает в одну растянутую волну, иногда имеющую перегиб в средней части (рис. 1, *γ*). Величины токов восстановления (таблица) существенно ниже,

чем суммарные токи стадий восстановления модельных соединений III и IV, в соответствии с меньшими коэффициентами диффузии полимерных молекул. Наличие анодных вторичных пиков для обоих гетерополикатионов указывает на частичную обратимость процессов переноса. Высоты анодных пиков меньше катодных. Можно полагать, что полирадикалы, и тем более полианионы, менее устойчивы, чем их мономерные аналоги



Замена фенильной группы на метильную при атоме азота увеличивает разницу в потенциалах пиков восстановления катионов (рис. 1, ε). Этот эффект наблюдали и в ПЭ-производных пиридиния V и VI. Для обоих полимеров наблюдается по две пары частично обратимых пиков, указывающих на образование радикалов и анионов (рис. 1, δ)



Наличие металлоорганической группы в полимерах II, V подтверждается методом ИК-спектроскопии. В обоих случаях наблюдаются пики, характеризующие цимантренильную группу [13].

Характеристики циклических вольтамперограмм гетероароматических поликатионов и модельных соединений
(Фоновый электролит — 0,1 м. тетраэтиламмоний перхлората в ДМФА. Рабочий электрод — платиновый диск диаметром 1 мм, электрод сравнения — насыщенный каломельный. Концентрация деполяризаторов $5 \cdot 10^{-3}$ м.)

Соединение *	$-E_{nk}$	I_{nk}	$-E_{na}$	I_{na}	E_{na}	I_{na}
	восстановление				окисление **	
I	1,12	1,6	1,0	0,3	—	—
II	0,99	3,2	0,95	0,4	1,24	3,6
III	0,94 1,08	3,2 1,0	0,90 1,04	3,0 1,2	— —	— —
IV	0,94 1,02	3,1 1,0	0,90 0,98	3,0 1,1	1,28	7,0
V	0,9 1,28	1,2 2,8	— 1,3	— 0,4	— —	— —
VI	0,86 1,22	2,0 1,0	— —	— —	1,1	4,0
VII	1,05 1,59	3,8 3,0	0,98 1,46	2,8 2,4	— —	— —
VIII	0,96 1,32	2,4 1,0	0,92 1,26	1,6 0,8	1,24 —	17,2 —
IX	—	—	—	—	1,18	8,0

* Концентрации деполяризаторов I, II, V, VI брали в пересчете на мономерное звено полимера.

** Вторичные катодные пики на вольтамперограммах окисления отсутствуют.

Примечание. E_{nk} , E_{na} — потенциал (В) пика восстановления и окисления; I_{nk} , I_{na} — ток (мА) пика восстановления и окисления.

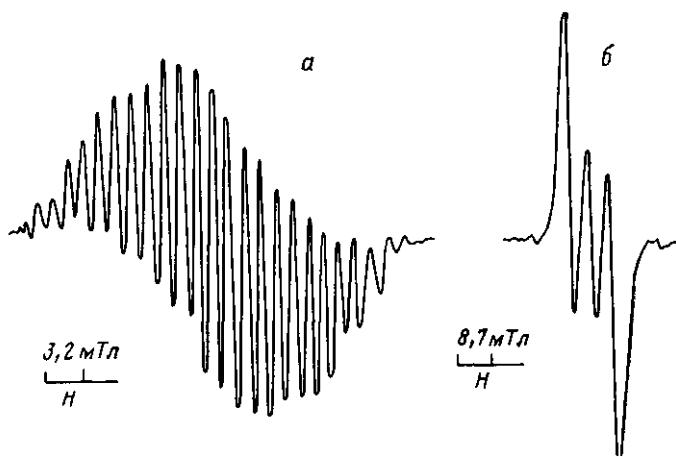


Рис. 2. Спектры ЭПР в ДМФА при 298 К: *а* – 2,4,6-трифенил-N-фенилпиридильный радикал; *б* – 2,6-дифенил-4-циамантренил-N-фенилпиридильный радикал

Образование свободнорадикальных частиц при восстановлении соединений I–VIII на электродах согласуется с данными спектров ЭПР, полученными химическим восстановлением тех же соединений на цинковом зеркале в ДМФА и ацетонитриле (вакуум 0,06 Па). Химическое (Zn-зеркало) и электрохимическое восстановление солей в резонаторе ЭПР спектрометра SE/X-2543 приводят к идентичным результатам.

Спектры ЭПР модельных соединений хорошо разрешены. При восстановления 2,4,6-трифенол-N-фенилпиридинийперхлората (рис. 2, *а*) соответствующий радикал фиксируется в виде сложного мультиплета с расстоянием между компонентами 0,14 мТл; значение этой константы относится к протонам фенильных колец ($g=2,0036$).

В случае 2,6-дифенил-4-циамантренил-N-фенилпиридинийперхлората образующийся при восстановлении на цинковом зеркале стабильный радикал также был зафиксирован методом ЭПР (рис. 2, *б*). Спектр ЭПР радикала представляет собой триплет (1 : 1 : 1) и обусловлен расщеплением неспаренного электрона только на магнитных ядрах азота ^{14}N $a_N = -0,52$ мТл. Более слабое расщепление от остальных заместителей вносит вклад в ширину индивидуальной линии спектра (0,1 мТл). Наличие в положении 4-пиридильного фрагмента цимантренильной группы прослеживается по величине g -фактора ($g=1,996$), отличающегося g -фактором свободного электрона. Полирадикалы – 4-(винилфенилен)-2,4,6-трифенил-пиридильный, 1-(4-винилфенилен) – 4-циамантренил-2,6-дифенилпиридильный – достаточно стабильны; в спектрах ЭПР регистрируются широкие синглетные линии с шириной сигнала 3–6 мТл.

Сложные мультиплеты с $a_N=0,043$ мТл, $\Delta H=3$ мТл фиксируются в спектрах ЭПР при восстановлении N-метил-2,4,6-трифенилпиридинийперхлората и N-метил-4-циамантренил-2,6-дифенилпиридинийперхлората. Расщепление от магнитных ядер металла не наблюдается, и его влияние выражается в величине g -фактора: 2,0003 по сравнению с органическим аналогом – 2,0036.

N-винилпиридиневые полимерные аналоги дают в спектрах ЭПР неразрешенные сигналы с $\Delta H \sim 3$ мТл и g -факторами 2,0039 и 2,0006.

Таким образом, в отличие от поликатион-радикалов бензилвиологена, в которых обменное взаимодействие между неспаренными электронами затруднено [11], в пиридильных полирадикалах такое взаимодействие, по-видимому, имеет место, что приводит к резкому уширению линий ЭПР и неразрешенной СТС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры. Л., 1967. С. 128.
2. Даравеева Л. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Орджоникидзе, 1985.

3. Милаева Е. Р., Рубежов А. З., Прокофьев А. И., Охлобыстин О. Ю. // Успехи химии. 1982. Т. 50. № 10. С. 1638.
4. Милаев А. Г., Охлобыстин О. Ю. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 17. С. 1829.
5. Абакумов Г. А. // Металлорганические соединения и радикалы/Под ред. Кабачникова М. И. М., 1985. С. 85.
6. Schwarz W., Kosower E., Sain J. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 15. P. 3164.
7. Накамура А., Цуцун М. Применение гомогенного катализа. М., 1983. С. 232.
8. Милаев А. Г., Охлобыстин О. Ю. // Химия гетероциклических соединений. 1985. № 5. С. 593.
9. Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В. Препартивная химия пирилиевых солей. Ростов, 1972. С. 120.
10. Пат. 49-15957 Япония // РЖХим. 1974. № 24225П.
11. Дзараева Л. Б., Бумбер А. А., Климов Е. С., Катаев В. А., Охлобыстин О. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 366.
12. Свободные радикалы/Под ред. Прайора И. М., 1979. С. 160.
13. Гильбург А. Г., Касумов Ш. Г., Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 431.

**Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
при Ростовском государственном университете**

Поступила в редакцию
8.VII.1987

**Научно-исследовательский институт
химии свободных радикалов
при Северо-Осетинском государственном
университете**

HETEROAROMATIC POLYMERS ON THE BASIS OF POLYSTYRENE CONTAINING ORGANOMETALLIC REDOX LIGANDS

Arutyunyants A. A., Bumber A. A., Dzaraeva L. B., Shpakov A. V.,
Emanuilidi S. Ye., Klimov Ye. S., Okhlobystin O. Yu.

Summary

Polymers on the basis of PS containing the heteroaromatic cationic fragments including organometallic parts have been synthesized. It has been shown by cyclic voltammetry and ESR-spectroscopy methods that the reduction of these compounds results in formation of polycation-radicals in which the exchange interaction between unpaired electrons takes place. The electrochemical and spectroscopic properties of obtained compounds are compared with their monomer analogs.