

УДК 541.64:547.1'128

© 1990 г. Ю. Р. Колесник, В. В. Тесленко, А. П. Греков

**ПОЛИ-N, N'-1,3-БИС-(МЕТИЛЕН)ТЕТРАМЕТИЛ-
ДИСИЛОКСИ-4,4'-ДИПИРИДИНИЙДИГАЛОГЕНИДЫ**

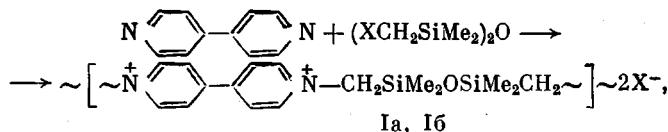
Константы сверхтонкого взаимодействия катион-радикалов неописанных ранее кремнийорганических поливиологенов свидетельствуют о незначительном участии диметилсилильных групп в распределении спиновой плотности. Взаимодействие поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридинийдигалогенидов с хлоридами Cu^{2+} и Zn^{2+} приводит к комплексам π-дативного характера, не способным к генерированию катион-радикалов, следствием чего, очевидно, является их повышенная термоокислительная стабильность.

Интерес к виологенам — дигалогенидам N,N'-органо-4,4'-дипиридиния обусловлен проявлением ими пестицидной активности [1], электронообменных и сопряженных с ними электрохемицромных свойств [2, 3].

Низкомолекулярные и полимерные виологены при воздействии светового облучения, электрического тока, химических агентов образуют катион-радикалы (КР) [4, 5]. В ряду КР N,N'-алкил(арил)виологенов вид спектров ЭПР и константы сверхтонкого взаимодействия мало зависят от природы заместителей при азоте [6]. У КР поли-N,N'-n-кселилен-4,4'-дипиридинийдихлорида отсутствует спин-спиновое взаимодействие между отдельными парамагнитными звеньями, входящими в полимерную цепь, о чем свидетельствует отсутствие уширения линий в спектре ЭПР [5]. В то же время стабильность КР повышается с ростом делокализации неспаренного электрона и пространственного экранирования реакционных центров, где спиновая плотность максимальна [7].

Представляет интерес синтез и изучение физико-химических свойств и превращений кремнийорганических поливиологенов, содержащих у аммониевых атомов объемные органосилоксановые блоки с электроноакцепторными свойствами.

Нами проведена кватернизация 4,4'-дипиридила 1,3-бис-(галоидметил)-тетраметилдисилоксанами



где $\text{Me}=\text{CH}_2$; $\text{X}=\text{Cl}$ (Ia) и $\text{I}(\text{Iб})$.

В качестве алкилирующих агентов использовали хлорметил- и иодметилтетраметилдисилоксан. Условия синтеза существенно влияют на выход и ММ полимеров. В бутилацетате реакция удовлетворительно протекает с 1,3-бис-(иодметил)тетраметилдисилоксаном (табл. 1), однако она завершается на стадии образования олигомера за счет выделения его в частично восстановленной форме в отдельную фазу. В низших спиртах силоксаны не совмещаются с раствором дипиридила. В бутаноле образуются более высокомолекулярные олигомеры Ia, Iб, дальнейшая поликонденсация которых также ограничивается растворимостью (табл. 1). Полимеры удается получить в целлозольве и его смесях с ДМАА (рис. 1). Оптимальная температура синтезов 60–80°, длительность до 100 ч. При более высокой температуре, особенно в растворах, содержащих ДМАА, наблюдают-

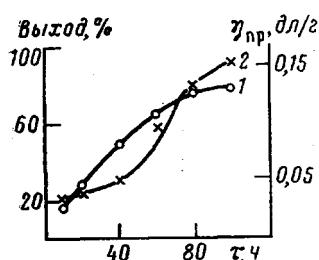


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода (1) и приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ 0,1%-ного раствора в H_2O (2) поливиологена Iб от времени поликонденсации при 60° в среде целлозольв: ДМАА = 2 : 1

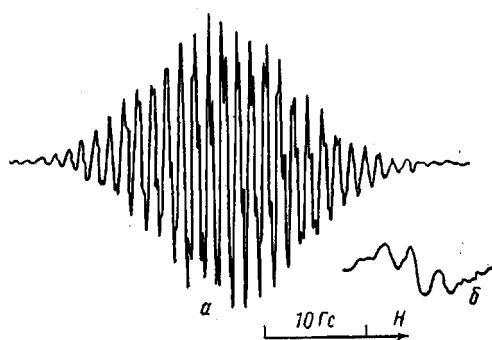


Рис. 2

Рис. 2. Спектр ЭПР катион-радикалов поли- N,N' -1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридинийдихлорида в изопропаноле: а — общий вид сигнала в магнитном поле; б — сверхтонкое расщепление отдельной компоненты спектра, при относительном масштабе увеличения 10 : 1

ся побочные процессы, вероятно, сопровождающиеся рециклизацией и окислением дипиридиниевого цикла, что отражается появлением в ИК-спектрах поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ ($1720-1730 \text{ см}^{-1}$) и снижением интенсивности полос поглощения групп $\text{C}-\text{H}$. В целлозольве 4,4'-дипиридилил с 1,3-бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксаном, в отличие от бис-иодметильного производного, совмещаются хорошо, однако реакция протекает значительно медленнее, чем в присутствии катализитических количеств ДМАА.

При проведении реакции в условиях отсутствия кислорода воздуха наблюдается изменение окраски растворов от бесцветной до голубовато-зеленой, что связано с накоплением олиговиологенов и образованием КР под действием света. Электронные спектры выделенных полимеров Iа, Iб (табл. 1) подтверждают образование виологенов [1]. Кремнийорганические поливиологенкатион-радикалы зарегистрированы спектроскопией ЭПР (рис. 2). Спектр рассматривается как результат наложения квинкета от атомов азота (5N), квинкета от метиленовых протонов ($5^{\text{H}}_{\text{CH}_2}$) и нонета от ароматических протонов ($9^{\text{H}}_{2,3,5,6}$). На основании работы [6] следует предположить, что $a_{\text{N}}=a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$. Характер расщепления спектра описывается

$$5\text{N} \cdot 5^{\text{H}}_{\text{CH}_2} \cdot 9^{\text{H}}_{2,3,5,6} \cdot 12^{\text{H}}_{\text{CH}_3}, \text{ константы расщепления (Эрстед):}$$

$$a_{\text{N}}=a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}=4,1; \quad a_{2,3,5,6}^{\text{H}}=1,38; \quad a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}=0,24;$$

$g=2,0034$. Константы сверхтонкого взаимодействия указывают, что кремнийорганический блок существенно не влияет на распределение спиновой плотности на атомах пиридиниевого ядра и метиленовой группы, однако имеет место слабое взаимодействие с протонами диметилсилильной группы, что свидетельствует о незначительной спиновой плотности на обрамляющих атомах углерода.

В литературе достаточно широко представлены результаты изучения редокс-свойств виологенов [1], в то же время сведения об их комплексообразующих свойствах весьма ограничены.

Мы исследовали процесс комплексообразования синтезированного кремнийорганического поливиологена Iа с хлоридами Cu^{2+} и Zn^{2+} . При слиянии спиртовых растворов хлоридов указанных металлов с поливиологеном Iа образуются металлокремнийорганические комплексы IIа и IIб в виде осадков (табл. 1). Независимо от избытка соли металла аддукт содержит один атом металла на элементарное звено полимера. Из сопоставительного анализа ИК-спектров (рис. 3) следует, что комплексообразование поливиологена приводит к существенному изменению интенсивности и вида

Таблица 1

Физико-химические свойства поливиологенов Ia, Iб и полимерных комплексов IIa, IIб

Вещество	Условия реакции			Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ (0,1% H ₂ O), дЛ/г	\bar{M}_n	УФ-спектр	
	растворитель	T°	τ, ч				λ, нм	lg ε
Ia *	Бутилацетат	70	10	6	0,03–0,05	1550	259	3,46
	Бутанол	80	20	22	0,05–0,07	2320	—	—
	Целлозольв	60	100	38	0,11–0,14	6960 **	—	—
Iб	Бутилацетат	70	10	21	0,03–0,05	1700	—	—
	Бутанол	80	20	28	0,05–0,07	2120	231	4,41
	Целлозольв : : ДМАА = 2 : 1	60	100	76	0,12–0,17	9630 **	260	4,43
IIa	Метанол	20	0,1	59	—	—	260	4,34
IIб	Метанол	20	0,1	73	—	—	260	4,34

* Сорбционная емкость (мг-экв/г) по Cu²⁺ — 2,51, по Zn²⁺ — 2,47.

** Экстраполяцией по зависимости $\eta_{\text{пр}} - \bar{M}_n$.

Таблица 2

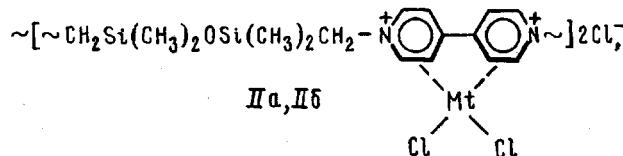
Основные характеристики ТГА и ДТГ поливиологенов Ia, Iб и полимерных комплексов IIa, IIб

Образец	Температура (°С) потери веса				Температура максимальной скорости разложения $T_{\text{макс}}$	Потеря веса при $T_{\text{макс}}$, %	Зависимость потери веса от T, %					
	5%	10%	50%	до SiO ₂			150°	200°	250°	300°	350°	400°
Ia	148	204	283	526	263	39	6	9	28	56	63	64
Iб	221	247	310	557	306	48	2	4	9	41	68	70
IIб	253	258	723	790 *	251	5	1	2	3	15	20	24
IIб	266	350	721	832 *	348	9	2	3	4	7	10	15

* Включая окислы металлов.

характеристических полос поглощения групп C—H дипиридиниевого фрагмента, в области длин 3040–2840, 1650–1530 см⁻¹. В то же время поглощение силоксановой связи (1080–1000 см⁻¹) и диметилсилильных групп (1270–1265, 820 см⁻¹) практически не изменяется.

Указанные данные позволяют предположить, что n-электроны кислорода силоксановой связи практически не участвуют в комплексообразовании, которое протекает, очевидно, за счет π-дативности дипиридиниевого ядра.



где Mt= Cu²⁺ (IIa) и Zn²⁺ (IIб).

Комплексообразование поливиологена Ia с солями металлов приводит к гиперхромному сдвигу (табл. 1) характеристической полосы поглощения при λ=260 нм в УФ-спектрах.

Интересно, что действие на растворы комплексов IIa, IIб электрического тока, щелочи по методикам [4, 5] не приводит к КР, что, очевидно, обусловлено стабилизирующим действием координационно ненасыщенных

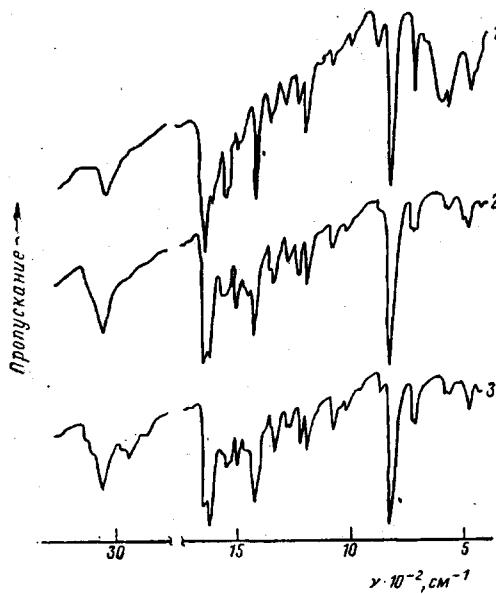


Рис. 3. ИК-спектры поливиологена Ia (1), полимерных комплексов IIa (2) и IIb (3)

ионов металлов, акцептирующих электронную плотность диизидиниевой группы. Для комплекса IIa ЭПР-спектроскопически регистрируется ион Cu^{2+} .

Вид дериватограмм поливиологенов Ia, Iб существенно не различается. Термоокислительное разложение полимеров Ia, Iб характеризуется двумя основными максимумами скорости потери веса при 263 и 303° у полимера Ia и 271, 306° у полимера Iб. Им соответствуют несколько перекрывающихся эндо- и экзоэффектов. На первой стадии термолиза происходит дегидрогалогенирование, подтверждаемое аналитическими методами, причем дегидроiodирование протекает при более высоких температурах (табл. 2). При отщеплении галогенводородов образуется, вероятно, реакционноспособная илидная группа, что приводит к дальнейшему интенсивному разложению полимеров.

Введение в структуру виологенов солей металлов повышает термоокислительную устойчивость полимерных комплексов. Максимальная скорость потери веса олигомеров IIa, IIb соответствует эндотермическому дегидрогалогенированию. После отщепления 2НХ скорость термоокислительных процессов падает по сравнению с разложением исходного виологена Ia (табл. 2). Стабилизирующий эффект ионов Cu^{2+} уступает действию Zn^{2+} .

На основании изучения данных ЭПР-спектроскопии и дериватографии можно предположить, что соли указанных металлов ингибируют процесс radicalного окисления полимерной цепи поливиологенов.

ЭПР-спектры в растворах изопропанола, метанола, воды на спектрометре SE/X-2543 при 25°. ИК-спектры получены на «Specord IR-75» в таблетках с КBr. УФ-спектры сняты на спектрограмме «Specord M-40» в водных растворах. ММ поливиологенов определяли по методу Раста [5]. Термическое разложение изучали на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдей» при непрерывном нагревании (10° мин) в интервале температур 20—800° с использованием в качестве этанола прокаленной смеси алюминия.

Поли- N,N' -1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-диизидинийдихлорид (Ia) и дииодид (Iб) получали следующим образом. В минимальном количестве свежепергнанного растворителя растворяли по 1 ммоль 4,4'-диизидида и 1,3-бис-(галоидметил)тетраметилдисилоксана. Реакционную массу запаивали в стеклянной ампуле и выдерживали в водяном термостате при заданных условиях (табл. 1, рис. 1). После чего смесь высаждали в бутилацетат, непрореагировавшие исходные соединения отмывали на фильтре Шотта нагретым бутилацетатом, сушили в вакууме при 60°. При ведении реакции в бутилацетате выделение поливиологенов в осадок наблюдается через 3,5 ч, в бутаноле — через 4—5 ч. Поливиологены Ia, Iб растворимы в H_2O , MeOH ,

ДМФА, не растворимы в эфире, ацетоне, толуоле. Для I_a найдено, %: С 49,44; Н 6,47; N 7,00; Si 14,31. C₁₆H₂₄Cl₂N₂OSi₂. Вычислено, %: С 49,59; Н 6,24; N 7,23; Si 14,50. Для I_b найдено, %: С 33,51; Н 4,52; N 5,22; Si 10,05. C₁₆H₂₄I₂N₂OSi₂. Вычислено, %: С 33,70; Н 4,24; N 4,91; Si 9,85.

Полимерные комплексы II_a и II_b получали следующим образом: в 10 мл сухого метанола растворяли 1 г поливиологена I_a и приливали при комнатной температуре, интенсивно перемешивая, четырехмольный избыток безводного хлорида металла в 10 мл метанола. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали небольшими порциями метанола, эфира, сушили в вакууме. Получали светло-желтый (II_a) и бесцветный порошки (II_b), растворимые в воде. Для II_a найдено, %: С 36,99; Н 5,55; N 5,47; Si 10,52. C₁₆H₂₄Cl₄N₂OCuSi₂. Вычислено, %: С 36,81; Н 5,41; N 5,36; Si 10,76. Для II_b найдено, %: С 36,76; Н 5,50; N 5,41; Si 10,64. C₁₆H₂₄Cl₄N₂OZnSi₂. Вычислено, %: С 36,68; Н 5,39; N 5,34; Si 10,72.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ергожин Е. Е. Редоксиониты. Алма-Ата, 1983. 288 с.
2. Allen I. G. Pat. 1399595 GB // РЖХим, 1976. ЗН246П.
3. Factor A., Heinsohn G. E. Pat. 3694384 USA // РЖХим, 1973. 14C779П.
4. Климиша Г. П., Крайнов И. П., Проценко Е. Г., Дистанов Б. Г. // Химия гетероциклического соед. 1979. № 2. С. 264.
5. Дзараева Л. Б., Климов Е. С., Бумберг А. А., Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю. // Химия гетероциклического соед. 1985. № 9. С. 1268.
6. Шапиро Б. Й., Минин В. В., Сыркин Я. К. // Журн. структурн. химии. 1973. Т. 14. № 4. С. 642.
7. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю. // Химия гетероциклического соед. 1980. № 8. С. 1011.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24.12.88

Yu. R. Kolesnik, V. V. Teslenko, A. P. Grekov

POLY-N,N'-1,3-bis-(METHYLENE) TETRAMETHYLDISILOXY- 4,4'-DIPYRIDINIUM DIHALIDES

Summary

The constants of super-fine interaction of cation-radicals of nondescribed earlier organosilicon polyviologens point out the small participation of dimethylsilyl groups in the distribution of the spin density. Interaction of poly-N,N'-1,3-bis-(methylene)tetramethyldisiloxo-4,4'-dipyridinium dihalides with Cu(II) and Zn(II) chlorides results in formation of complexes of the π-dative character incapable to generate cation-radicals causing their elevated thermooxidative stability.