

УДК 541.64:547.245

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

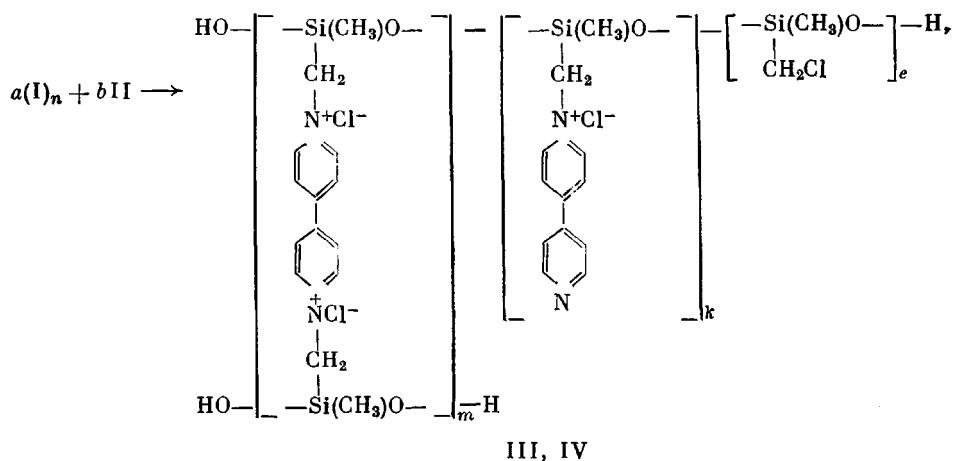
## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ДИПИРИДИЛИЕВЫЕ КОМПЛЕКСИТЫ

Аминирование олиго-хлорметил(метил)силоксана избытком и недостатком 4,4'-дипиридила приводит соответственно к водорастворимым и спирты полимерам. Спектроскопией ЭПР описаны полученные впервые радикалы на монокватернизованных дипиридилиевом олигосилоксане, у этих силоксанов обнаружены редокс-ионитные свойства при взаимодействии с хлоридами двухвалентных металлов. Методом ДТА показано, что термическая стабильность металлокомплексов выше, чем исходных полимеров, и определяется свойствами металла.

При синтезе кремнийорганических ионитов, применяемых для сорбции ионов металлов, в качестве катализаторов, для выделения и очистки гормонов и антибиотиков, успешно используют реакцию алкилсилирования аминов [1, 2]. В то же время в литературе ограниченно представлены сведения о применении дипиридиолов в указанном синтезе, в частности, есть данные о линейных карбофункциональных поливиологенах [3], обладающих редокс- и электрохромными свойствами [4].

Таким образом, получение и изучение свойств кремнийорганических дипиридилиевых комплекситов представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Нами проведена реакция аминирования олиго-хлорметил-метил-силоксана (I) избытком и недостатком 4,4'-дипиридила (II)



где  $n=14$ .

Экспериментальные данные показывают (табл. 1), что строение и выход продуктов реакции обусловлены ее условиями.

При сплавлении мономеров I и II по методике [3] в зависимости от их концентраций удается получить водорастворимые (III) ( $m, e \rightarrow \text{min}$ ) и спирты (IV) ( $k, e \rightarrow \text{min}$ ) полимеры. Причем при синтезе полимера III стехиометрическое соотношение  $a : b = 1 : 1$  следует увеличить до 3 : 9 (табл. 1), что обеспечивает протекание блокирующей реакции хлорметильных групп. Основным продуктом реакции является монокватерни-

Таблица 1

## Условия синтеза и состав кремнийорганических комплексов III и IV

Обозначение соединения	Условия синтеза					Выход, %	СОЕ по 0,1 н. HCl, мг/г	N, %		Расчетные значения		
	a	b	растворитель	T°	время, ч			найдено	вычислено	m	k	e
IIIa	1	9	—	115	0,25	91	62	8,16	10,58 *	0,21	0,45	0,34
IIIб	1	3	Этилцеллозольв	110	50	94	97	9,40	10,58	0,13	0,71	0,16
IIIв	1	3	ДМАА	80	40	58	121	10,08	10,58	0,10	0,88	0,02
IVa	2	1	—	115	0,25	95	20	6,96	7,50 **	0,45	0,15	0,40
IVб	2	1	Этилцеллозольв	110	50	11	18	6,72	7,50	0,42	0,13	0,45
IVв	2	1	ДМАА	80	40	96	4	7,42	7,50	0,89	0,03	0,08

\* При конверсии 100%, k=1, стехиометрия 1 : 2.

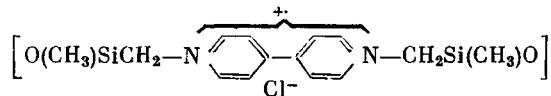
\*\* При конверсии 100%, m=1, стехиометрия 2 : 1.

зованный дипиридилиевый олигосилоксан ( $k \rightarrow \text{max}$ ). Сшитый полимер образуется при эквивалентном соотношении реагирующих групп (2 : 1).

Достаточно достоверное содержание дипиридила в полимерах III, IV (т. е.  $m+k$ ) дает их анализ на азот. Из него можно определить долю хлорметил-метил-силоксановых звеньев ( $e$ ), не вошедших в реакцию. В то же время если полимеры III и IV присоединяют HCl, то это протекает по звеньям  $k$ , что позволяет ориентировочно рассчитать их долю (табл. 1).

Из рассмотрения данных элементного анализа и сорбционной обменной емкости (СОЕ) по 0,1 н. HCl, позволяющих оценить степень кватернизации атомов азота в дипиридиле, следует, что полимер III $a$  (табл. 1) содержит ~21% дикватернизованного дипиридилия, в свою очередь полимер IV $a$  содержит часть (15%) монокватернизованных звеньев. Аналогичная картина (табл. 1) наблюдается при использовании в качестве растворителя этилцеллозольва, не обеспечивающего хорошего растворения мономеров и продуктов взаимодействия. Образование трехмерного полимера IV $b$  протекает с малым выходом (11%, остальная часть представляет собой водорастворимый полимер), он содержит часть монокватернизованных звеньев. Преимущественно водорастворимый и сшитый гомополимеры удается получить в DMAA. После кватернизации молекулы дипиридила по одному из атомов азота второй пассивируется, вследствие чего преобладает образование в растворах монокватернизованных производных на первых стадиях синтеза сшитых полимеров.

В процессе синтеза в растворах сшитого поливиологена IV $b$  под действием температуры и света образуется катион-радикал (КР), легко окисляемый кислородом воздуха. Он может быть регенерирован УФ-облучением



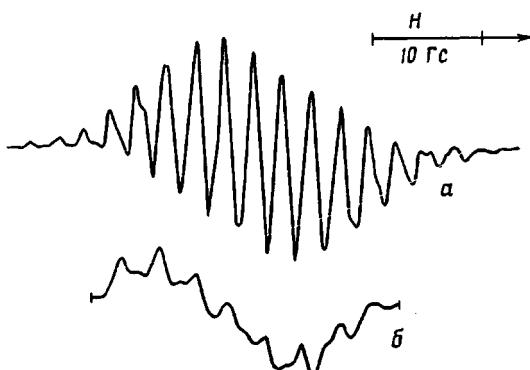
Его спектр ЭПР характеризуется гауссовой формой линии ( $\Delta H_{pp}=9,3$  Гц,  $g=2,0028$ ) с неразрешенной СТС, обусловленной трехмерностью полимера, ограничивающей вращательные и колебательные степени свободы радикалов.

Облучение твердого образца полимера IV $b$  УФ-светом (300–400 нм, 300 К, 0,1–0,5 ч) углубляет его окраску и повышает концентрацию КР, при этом возникает их диполь-дипольное взаимодействие, вследствие чего увеличивается  $\Delta H_{pp}$  до 13,1 Гц и форма линии ЭПР становится промежуточной между гауссовой и лоренцевой,  $g$ -фактор при этом практически не изменяется (2,0032). При охлаждении указанного образца до 77 К  $g$ -фактор сохраняет свое значение (2,0032), однако ширина линии спектра ЭПР возрастает ( $\Delta H_{pp}=16,5$  Гц), что, очевидно, вызвано заторможенным вращением протонов, участвующих в формировании СТС.

Интересно, что спектр ЭПР описанного ранее структурного аналога КР поли-дипиридилийхлорид-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилоксана [5] в подобных условиях (изопропанол, 77 К) имеет аналогичные параметры ( $\Delta H_{pp}=17$  Гц,  $g=2,0035$ ). Как видно, методы ограничения колебательных и вращательных степеней свободы путем химического связывания органилсилилдипиридиевого радикала в полимерную сетку, как в случае структуры IV $b$  или замораживанием раствора [5], имеют близкие результаты.

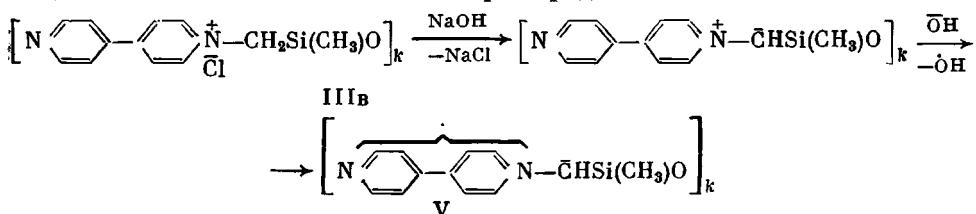
В литературе обсуждали спектральные характеристики дипиридилиевых дикватернизованных КР [3, 5], в то же время сведения о свойствах радикалов монокватернизованного дипиридилия практически отсутствуют.

Инициировать радикал из полисилоксана III $a$  облучением или электролитически не удается, однако последний способ является надежным для выявления незначительного присутствия дикватернизованных радикалов. Действием на изопропанольный раствор полимера III $b$  спиртовой щелочи получен окрашенный в интенсивно бордовый цвет раствор, спектроскопия ЭПР которого свидетельствует о наличии неспаренных электронов (рисунок).



Спектр ЭПР радикала полиметил(1-метилен-4,4'-дипиридилийхлорид)-силооксана в изопропаноле при 298 К: *а* – общий вид сигнала в магнитном поле; *б* – сверхтонкое расщепление отдельной компоненты спектра, при относительном масштабе увеличения 10 : 1

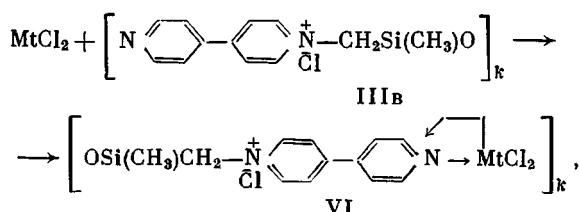
Крайние компоненты спектра *а* уширены значительное центральных, что свидетельствует о наличии по крайней мере двух магнитно-неэквивалентных групп протонов. Уменьшение количества линий СТС в спектре в отличие от дикватернизованного дипиридилиевого КР [5] свидетельствует о меньшем количестве протонов, взаимодействующих с неспаренным электроном, что, вероятно, обусловлено увеличением степени локализации спиновой плотности и асимметрией радикала



В пользу высказанного предположения свидетельствует увеличение констант сверхтонкого взаимодействия ( $a^H = 2,56$  против 1,38 для [5]), а также увеличение числа линий расщепления отдельной компоненты (14 против 5 (рисунок, *б*)). При 77 К радикал V дает одиночный сигнал в спектре ЭПР с  $g=2,0033$  и  $\Delta H_{pp}=16$  Гс. Совпадение констант спектров для несимметричного монокватернизированного V и дикватернизованного дипиридилиевого [5] радикалов свидетельствует о том, что в указанном случае именно изотропная часть СТС отражает характерные свойства радикалов.

С целью оценки комплексообразующих свойств полимеров, содержащих максимальную долю моно- и дикватернизованных дипиридилиевых групп (соответственно III<sub>B</sub> и IV<sub>B</sub>), исследовано их комплексообразование с солями двухвалентных металлов.

Как видно из табл. 2, водорастворимый полисилооксан III<sub>A</sub> обладает достаточно высокой сорбционной емкостью (СЕ) в ряду изученных металлов и образует комплексы состава, близкого к 1 : 1. Анализ ИК-спектров позволяет заключить, что координирование ионов металлов протекает по третичному азоту аналогично [3], с образованием комплексов *nV*-типа



где Mt=Co (VI<sub>A</sub>), Cu (VI<sub>B</sub>), Ni (VI<sub>B</sub>), Zn (VI г).

Таблица 2

**Сорбционная емкость (СЕ) дипиридилиевых комплексов в водных растворах хлоридов металлов (2+)**

Соединение	СЕ * (мг/г) по металлам			
	Co	Cu	Ni	Zn
III <sub>b</sub>	230(VIa)	192(VIb)	241(VIb)	212(VII <sub>c</sub> )
IV <sub>b</sub>	178/204	132/178	159/193	160/199

\* В скобках обозначение комплексов; в знаменателе СЕ в этаноле.

Наряду с координационной не исключена возможность образования π-дативной связи, в пользу чего свидетельствует значительное смещение характеристических полос дипиридилиевого фрагмента [6]. Практическое сохранение характеристических полос метилсилоxсановой группы 1068 (Si—O) и 1275–1270, 820 (Si—CH<sub>3</sub>) свидетельствует об отсутствии ее в комплексообразовании. Существенное изменение наблюдается в характере поглощения дипиридилиевых групп. При координировании металлов полоса валентных колебаний CH-групп ( $3030\text{ cm}^{-1}$ ) смещается на 10–13  $\text{cm}^{-1}$  в область длинноволнового поглощения, происходит расщепление синглета их деформационных колебаний (713) в дублет (716, 724  $\text{cm}^{-1}$ ). Скелетные колебания пиридиновых и пиридиниевых колец представлены группой полос в области 1639–1520  $\text{cm}^{-1}$ . Комплексообразование приводит к изменению их интенсивности и сдвигу полос 1639 и 1520 на 8–10  $\text{cm}^{-1}$  в коротковолновую область спектра, а полосы 1600 на 13  $\text{cm}^{-1}$  в высокочастотную.

Как было показано в работе [5], водорастворимые кремнийорганические поливиологены – структурные аналоги полимеров IV – образуют с хлоридами двухвалентных металлов комплексы π-дативного характера. Пространственно сплюснутый поливиологен IV<sub>b</sub> уступает им по СЕ (табл. 2), причем его емкость выше в этаноле, чем в воде, что обусловлено улучшением его набухания и свидетельствует о гидрофобности комплексита. СЕ дипиридилиевого силикса IV<sub>b</sub> может быть повышена электроиницированием в нем КР. В результате предварительного электроинициирования в комплексите КР, исключающего прямое электровосстановление Mt(2+), его СЕ возрастает на 18–35 %, при этом методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано наличие в комплексонате восстановленной меди (+1 и 0), которая находится в массе полимера в виде наполнителя. Очевидно, что комплексообразующие свойства полимера III<sub>a</sub>, III<sub>b</sub> и IV<sub>a</sub>, IV<sub>b</sub> со смешанной структурой будут определяться долями звеньев *m* и *k*.

Термогравиметрический анализ полимера III<sub>b</sub> и его комплексов с Mt(2+) показал, что они эндотермически разлагаются без стадии плавления. Дериватограммы комплексов VIa–VII<sub>c</sub> существенно не различаются (табл. 3). Термоокислительное разложение характеризуется двумя основными

Таблица 3

**Результаты динамического ТГА и ДТА комплексов VI**

Соединение	Температура (°C) потери веса, %				Температура максимальной скорости разложения $T_{\max}$	Потеря веса при $T_{\max}$ , %
	5	10	50	до SiO <sub>2</sub>		
III <sub>b</sub>	94	106	245	434	250	58
VIa	291	350	490	1000 *	484	47
VIb	124	253	542	900 *	259	16
VIb	80	109	471	1000 *	291	32
VII <sub>c</sub>	324	336	519	964 *	576	81

\* Включая оксид металла.

ными максимумами потери веса в интервалах 250–380 и 480–580°. Им соответствует несколько перекрывающихся эндо- и экзоэффектов. Термоокислительный процесс сопровождается дегидрохлорированием III<sub>v</sub>, что подтверждается аналитическими методами. Термоокислительная устойчивость полимерных комплексов выше, чем исходного полимера, причем она зависит от свойств металла и возрастает в ряду: Ni<Cu<Co<Zn.

На основании приведенных данных можно предположить, что соли указанных металлов ингибируют процесс радикального окисления дипиридилиевых силоксанов. Это влияние хорошо прослеживается на первых стадиях деструкции (окисление дипиридилиевого фрагмента) и нивелируется при  $T>500^\circ$ .

ИК-спектры сняты в таблетках с КBr на спектрометре «Specord IR-75». Спектры ЭПР зарегистрированы в изопропанольных растворах и в твердых образцах на спектрометре SE/X-2543. Термическое разложение изучали на дериватографе при непрерывном нагревании (10 град/мин) в интервале температур 20–1000° с использованием в качестве эталона прокаленной окиси алюминия.

Поли-хлорметил(метил)силоксан получен гидролитической поликонденсацией хлорметил(метил)дихлорисилана в диоксане, он представляет собой бесцветную высоковязкую жидкость (кинематическая вязкость по ВПЖ-1  $1,39 \cdot 10^3$  мм/с),  $n_{D}^{20} = 1,4845$ . ММ определяли на эбуллиографе ЭП-68 в хлороформе:  $M_n = 1500$ . Найдено, %: Cl 32,40; Si 25,91. [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClSiO]. Вычислено, %: Cl 32,72; Si 25,88.

Методика синтеза дипиридилиевых олигосилоксанов III и IV. В стеклянных ампулах запаивали по 2 г (1,84 мэкв) олиго-хлорметил(метил)силоксана и расчетное количество (табл. 1) 4,4'-дипиридила ( $T_{\text{пл}} = 114^\circ$ ). В случае использования растворителей вводили минимальное для гомогенизации количество (10–15 мл). После окончания реакции (по условиям табл. 1) смесь высаждали в 100–150 мл бутилацетата. Для удаления исходных мономеров осадок полимера промывали горячим бутилацетатом. Сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Методика синтеза металло полимерных комплексов VIa–VIg. Навеску 1 г полиметил(1-метилен-4,4'-дипиридилийхлорид)силоксана (III<sub>v</sub>) растворяли в 20–25 мл этанола и приливали к раствору трехкратного эквивалента хлорида металла в 20 мл этанола, находящегося в колбе Эрленмейера с магнитной мешалкой. Наблюдается выделение обильного творожистого осадка комплексита VIa–VIg. Его отфильтровывали и промывали небольшими порциями этанола для удаления ионов металлов. Сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. По содержанию Mt(2+) рассчитывали СЕ.

Аналогично получены комплексы с навесками полимера IV<sub>v</sub>. Для выравнивания СЕ образцы выдерживали в растворах солей металлов в течение 48 ч.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ергожин Е. Е., Менлигазиев Е. Ж., Абдрахманова И. К., Жук Д. С., Гембицкий П. А. А. с. 768220 СССР // Б. И. 1982. № 5. С. 301.
2. Ергожин Е. Е., Менлигазиев Е. Ж., Абдрахманова И. К. А. с. 907010 СССР // Б. И. 1982. № 7. С. 110.
3. Ергожин Е. Е. Редокс-иониты. Алта-Ата, 1983. С. 288.
4. Tieke B., Lieser G. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 327.
5. Колесник Ю. Р., Тесленко В. В., Греков А. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 756.
6. Салладзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980. С. 336.

Днепропетровский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
18.08.89

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Yu. R. Kolesnik, A. V. Goloshechapov, I. V. Koval', V. V. Teslenko,  
A. P. Grekov

#### ORGANOSILICON DIPYRIDILIUM COMPLEXITES

#### S u m m a r y

Amination of oligochloromethyl(methyl)siloxane with excess or deficit of 4,4'-dipyridyl results correspondently in formation of water-soluble and crosslinked polymers. Radicals firstly obtained on multiquaternized dipyridilium oligosiloxane have been studied by ESR spectroscopy method. These siloxanes manifest the redox-ionite properties in the interaction with bivalent metals chlorides. It is shown by DTA method that thermal stability of metal complexes exceeds that of initial polymers and depends on metal properties.