

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+547.245

DOI 10.26456/vtchem2022.4.12

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА ПАРАКВАТНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Л.Б. Дзараева<sup>1,2</sup>, А.А. Арутюнянц<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Осетинский Государственный университет им. К.Л. Хетагурова,  
г. Владикавказ

<sup>2</sup>Северо-Осетинская Медицинская Академия Минздрава России, г. Владикавказ

В работе предложена методика модифицирования поверхности кремнезема паракватными группировками взаимодействием  $\gamma,\gamma'$ -дипиридила с бромистым аллилом. Полученный N,N'-диаллил- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромид введен в реакцию с триэтоксисиланом, а затем проведена сополиконденсация образованного бис-(3-триэтоксисилилпропил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромидом с тетраэтоксисиланом.

**Ключевые слова:** прививка, паракватные группировки, кватернизация, полiredокситы, поверхность кремнезема, гидросилилирование

Полимеры, содержащие паракватные группировки, могут проявлять полупроводниковые, электрохромные и фотоиницирующие свойства, возможно их использование и в качестве электронообменных смол – редокситов, в системах преобразования в химическую или электрическую солнечной энергии [1-5].

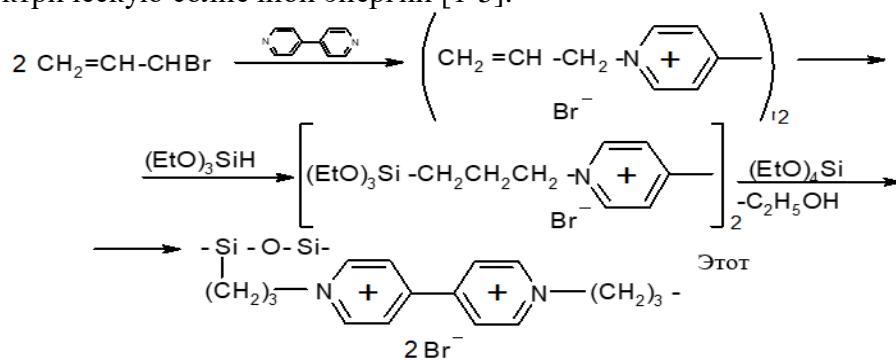


Рис. 1. Редоксит с паракватными группировками

#### Методы и методики

1. Бромистый аллил с  $\gamma,\gamma'$ -дипиридилом. Кватернизация.
2. N,N'-диаллил- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромид и триэтоксисилан. Гидросилилирование.

3. Бис-(3-триэтоксисилилпропил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромида и тетраэтоксисилан. Сополиконденсация.

**Результаты и обсуждение**

На поверхность кремнезема привиты паракватные группировки, полученные взаимодействием бромистого аллила с  $\gamma,\gamma'$ -дипиридилем, гидросилилированием полученного N,N'-диаллил- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромида (I) триэтоксисиланом (II) с последующей сополиконденсацией бис-(3-триэтоксисилилпропил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромида с тетраэтоксисиланом получен редоксит с паракватными группировками (Рис. 1) (III).

Данный редоксит (III), но с тозилат-анионом получен также гидросилилированием аллилового спирта взаимодействием 3-гидроксипропилтриэтоксисилана последовательно с тозилхлоридом и дипиридилем, а затем поликонденсацией образовавшегося бис-(3-триэтоксисилилпропил) –  $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дитозилата с тетраэтоксисиланом (IV) (Рис. 2) [6,7]:

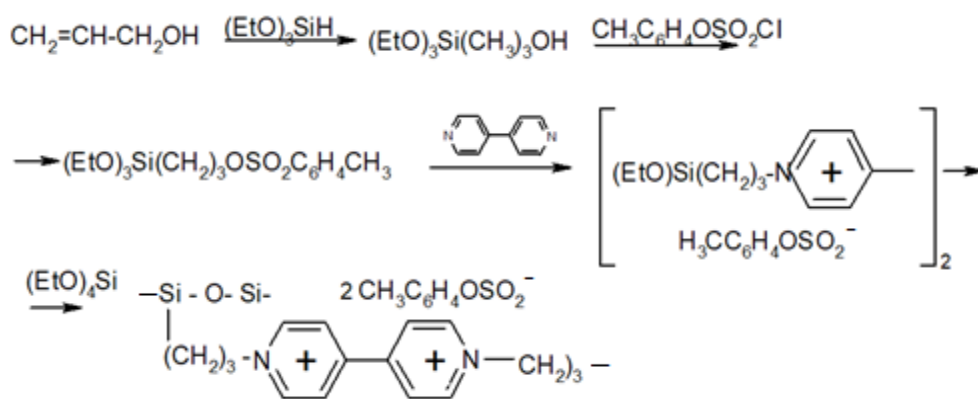


Рис. 2. Редоксит с тозилат-анионом

Паракватные группировки на поверхности кремнезема можно закрепить также по следующей схеме (рис. 3).

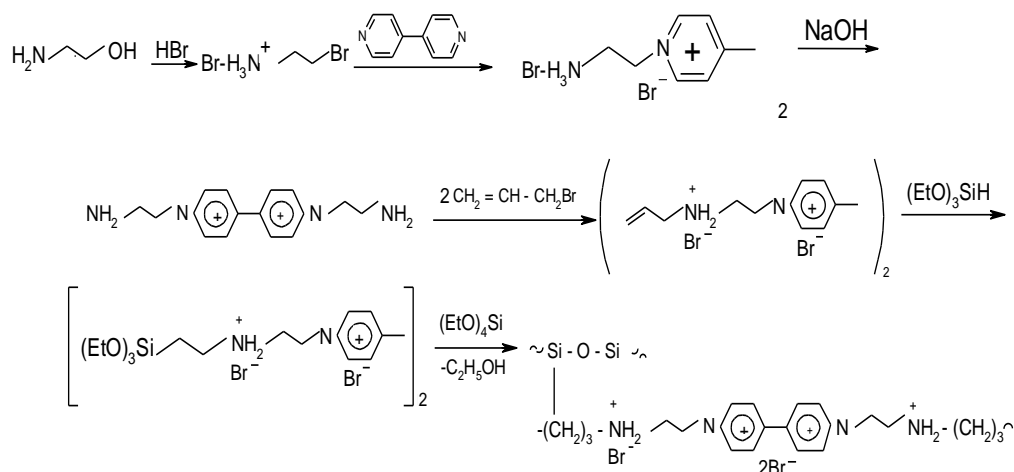


Рис. 3. Схема закрепления паракватных группировок на поверхности кремнезема

Гидробромид  $\beta$ -бромэтиламина синтезирован по известной методике [8,9]. Бис-(2-аммиоэтил) –  $\gamma, \gamma'$ -дипиридиний тетрабромид получен кипячением гидробромида  $\beta$ -бромэтиламина с дипиридилом в ацетонитриле. Последующая обработка бис-(2-аммиоэтил) –  $\gamma, \gamma'$ -дипиридиний тетрабромид щёлочью и дальнейшее взаимодействие образовавшегося бис-(2-аминоэтил)- $\gamma, \gamma'$ -дипиридиний дибромид (IX) с бромистым аллилом приводит к бис-(2-аллиламмиоэтил)- $\gamma, \gamma'$ -дипиридиний тетрабромиду. Гидросилирование соединения (X) и поликонденсация бис-[2-(3-триэтилсилилпропил) аммиоэтил]- $\gamma, \gamma'$ -дипиридиний тетрабромид с тетраэтоксисиланом приводит к сополимеру.

В ИК-спектрах продуктов гидросилирования аллильных фрагментов  $\gamma, \gamma'$ -дипиридиниевых группировок полосы поглощения в областях  $820 \text{ см}^{-1}$  и  $1060 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\text{Si}-\text{C}$  – связи. В сополимерах (конечных продуктах) имеется полоса в области  $1010 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связям, таблица №1.

Из данных таблицы 1 видно, что изучаемые соединения способны восстанавливаться и окисляться. Электрохимические свойства соединений (I-III) изучались в диметилформамиде (ДМФА) методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде. Диметилформамид выбран в качестве растворителя вследствие низкой растворимости соединений в остальных обычно применяемых в органической электрохимии апротонных растворителях. Восстановление соединений (I-III) происходит по следующей схеме:

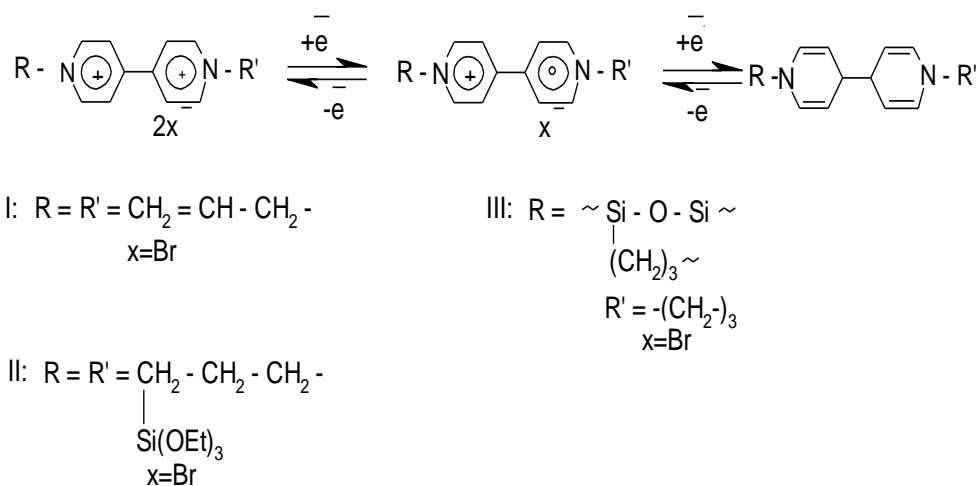


Рис. 4. Схема восстановления дикатиона

Дикатионы восстанавливаются с переносом одного электрона. Присутствующие анодные пики показывают относительно высокую стабильность полученных при восстановлении частиц. Для соединений II и III вторичные анодные пики не наблюдаются.

Таблица  
 Характеристики циклических вольтамперграмм соединений I-IV

NN п/п	Вещество	Восстановление				Окисление	
		- $E_{nk}, \text{В}$	$I_{nk},$ мкА	- $E_{na}, \text{В}$	$I_{na},$ мкА	$E_{na}, \text{В}$	$I_{na},$ мкА
I		0,432 0,973	78,2 66,4	0,28 0,65	50 60	0,93 1,34	71 57
II		0,53 0,82 1,02	40 20 30	- - 0,95	- - 20	0,80 1,36 -	76 60 -
III		0,37 0,81	5 10			1,37	87
IV	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	0,52 1,32	12 16			0,12	65

Показано, что все дикатионы (таблица, II) способны к окислению. Число электронов, определённое относительно стандарта (ферроцена), близко к единице. Из литературных источников известно, что триэтоксисилан восстанавливается при потенциалах, близких к 0 В [8].

Из табличных данных видно, что триэтоксисилан (соединение IV) окисляется легче соединений I и II. Наличие виологенной группировки в молекулах этих веществ определяет лёгкость их окисления.

Соли дипиридиния, в частности, их полипроизводные относительно легко восстанавливаются. При этом образуются устойчивые катион- и (поли)-катион-радикалы [10].

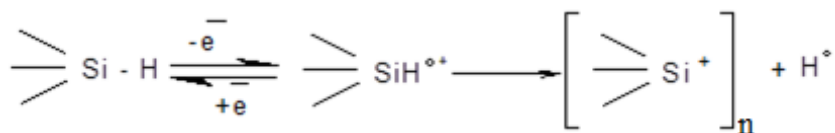


Рис. 5. Устойчивые катион- и (поли)-катион-радикалы

Исследование вышеуказанных соединений с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало, что восстановление соединений, содержащих виологенные группировки, приводит к возникновению спектров ЭПР соответствующих радикалов. Их сверхтонкая структура сходна со структурой хорошо известного катион-радикала дибензилвиологена:  $a_{\text{H}}=0,14\text{мТл}(8\text{H})$ ,  $a=0,28\text{мТл}(4\text{H})$ ,  $a_{\text{N}}=0,42\text{мТл}$ . Делокализация неспаренного электрона ограничена биспиридиниевым фрагментом с  $(\text{CH}_2)_3$  группами у атома азота и не затрагивает кремнийсодержащие остатки.

***N,N'*-диаллил- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромид.** 15,6 г (0,1 моль) дипиридила растворяют в ДМФА, затем к нему при перемешивании добавляют 15,6 г (0,13 моль) аллилбромида и выдерживают до выпадения осадка. Осадок фильтруют, промывают водой, спиртом. Получено светло-жёлтое кристаллическое вещество с  $t_{\text{пл}}=228^{\circ}\text{C}$  (из этанола). Выход количественный. Найдено, %: С 46,16; Н 4,48; N 6,93; Br 3,97.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Вычислено, %: С 48,24; Н 4,52; N 7,03; Br 4,02.

***Бис-(3-триэтоксисилпропил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромид.*** Смесь 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана, 38,8 г N, N' – диаллил-  $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромида в изопропанол и 5 мл 0,06% раствора платината хлористоводородной кислоты в изопропанол (катализатора Спейсера) перемешивают при температуре кипения изопропанола с обратным холодильником. За ходом реакции следят хроматографически. Затем изопропанол отгоняют, катализатор убирают эфиром. Образуется твердое вещество светло-коричневого цвета с т. разм.  $290-300^{\circ}\text{C}$  (из этанола). Выход 28 г (60%). Найдено, %: С 45,95; Н 6,29; N 3,35; Si 7,12; Br 21,53.  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Br}_2$ . Вычислено, %: С 46,28; Н 6,88; N 3,85; Si 7,71; Br 22,03.

***Поликонденсационный сополимер бис-(3-триэтоксисилпропил) –  $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромида с тетраэтоксисилоном.*** Смесь 3 г (0,03 моля) бис-(3-триэтоксисилпропил) –  $\gamma,\gamma'$  – дипиридиния дибромида, 1 мл

тетраэтоксисилана, 4 г. конц. раствора соляной кислоты и этанол (50 мл) кипятят с обратным холодильником примерно 25 ч. Фильтруют осадок, затем промывают водой, спиртом, высушивают. В результате получают белое твердое вещество (2,5 г). Выход 85%. Найдено, %: С 35,88; Н 3,73; N 5,20; Si 5,25; Br 29,90,  $C_{16}H_{20}N_2SiBr$ . Вычислено, %: С 44,85; Н 4,67; N 6,54; Si 6,54; Br 37,38. Следовательно степень замещения в кремнезёме равна ~83%.

**3-Тозилоксипропилтриэтоксисилан.** Смесь 5,8 г (0,1 моль) аллилового спирта, 16,4 г (0,1 моль) триэтоксисилана, 50 мл изопропанола, 5 мл 0,05% раствора платината хлористоводородной кислоты в изопропаноле кипятят с обратным холодильником, за ходом реакции следят хроматографически. Затем из реакционной среды отгоняют растворитель, остаток охлаждают до  $-5^{\circ}C$ , добавляют к нему 10,4 г тозилхлорида, 50 мл пиридина, встряхивают до растворения тозилхлорида, выдерживают 3 ч. в ледяной бане, затем при охлаждении ( $5^{\circ}C$ ) добавляют порциями 100 мл воды. Полученный тозилат экстрагируют эфиром, экстракт промывают охлаждённым разбавленным раствором  $H_2SO_4$ , водой, раствором  $NaHSO_4$  и сушат над  $Na_2SO_4$ . После удаления эфира получают бесцветную вязкую жидкость со слабым запахом, разлагающуюся при нагревании выше  $100^{\circ}C$ . Найдено, %: С 50,83; Н 7,07; Si 7,01; S 8,13;  $C_{16}H_{28}O_6SiS$ . Вычислено, %: С 51,06; Н 7,44; Si 7,44; S 8,51.

**Бис-2-(3-триэтилсилилпропил) аммониетил- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний дибромид.** Смесь дибромида 6,74 г (0,01 моля) бис-2-(3-триэтилсилилпропил) аммониетил- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиния растворяют в 50 мл изопропанола, добавляют к нему 3,28 г (0,02 моля) триэтоксисилана, 0,001 г  $H_2PtCl_3$  в 5 мл изопропанола (катализатора Спайсера) и кипятят 5 ч. Затем содержимое колбы охлаждают, осадок фильтруют, промывают этанолом, сушат.  $t_{пл}=300^{\circ}C$  (из ацетонитрила). Найдено, %: С 39,02; Н 5,97; N 6,03; Si 6,10; Br 32,57;  $C_{32}H_{62}N_4Si_2Br_4O_6$ . Вычислено, %: С 39,42; Н 6,36; N 6,36; Br 32,85.

**Бис- (аммониетил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний тетрабромид.** Смесь 3 г (0,02 моля) дипиридила, 8 г (0,04 моля) гидробромида  $\beta$ -бромэтиламина и 30 мл сухого ацетонитрила (перегнанного над  $P_2O_5$ ) кипятят с обратным холодильником при перемешивании до отделения масла. Содержимое колбы охлаждают, осадок фильтруют, промывают ацетонитрилом, сушат. Выход 8,3 г (73%). Выделяют твердое вещество тёмно-оранжевого цвета. с  $t_{пл}=145^{\circ}C$ . Найдено, %: С 29,36; Н 3,72; N 9,36; Br 53,53;  $C_{14}H_{22}N_4Br_4$ . Вычислено, %: С 29,68; Н 3,88; N 9,42; Br 53,87.

**Бис- (2-аллиламмониетил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиний тетрабромид.** Смесь 0,02 моля (8 г) бис- (аммониетил)- $\gamma,\gamma'$ -дипиридиния дибромида и 0,04 моля (5 г) бромистого аллила растворяют в 30 мл ДМФА и перемешивая кипятят в течении 3 ч с обратным холодильником. Смесь охлаждают, полученный осадок фильтруют, промывают водой, спиртом,

эфиром и сушат. выделены кристаллы жёлто-оранжевого цвета с т. пл.=175<sup>0</sup>С (из этанола). Найдено, %: С 36,81; Н 4,31; N 8,13; Br 49,01; C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 37,15; Н 4,64; N 8,66; Br 49,53.

**Бис- (аммониоэтил)-γ,γ' – дипиридиний дибромид.** Тетрабромид бис- (аммониоэтил)-γ,γ' – дипиридиния растворяют в 2 М водном растворе NaOH и оставляют на 12 ч. Выделены бесцветные кристаллы, которые фильтруют, промывают водой, спиртом, высушивают. т.пл.=120<sup>0</sup>С (из этанола). Найдено, %: С 41,23; Н 4,71; N 9,62; Br 56,47; C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 41,58; Н 4,95; N 9,89; Br 56,59.

**Поликонденсационный сополимер бис-2- (3-триэтоксисилилпропил) аммониоэтил-γ,γ'– дипиридиния тетробромид с тетраэтоксисиланом.** Аналогично предыдущим сополимерам получили твёрдое вещество белого цвета. Найдено, %: С 26,25; Н 3,54; Si 3,10; N6,21; Br 35,49; (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>SiN<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. Вычислено, %: С 35,50; Н 4,73; Si 4,14; N 8,28; Br 47,33. Исходя из данных элементного анализа степень замещения равна ~75%.

### Заключение

Полученные полиредокситы, содержащие паракватные группировки проявляют следующие свойства: электрохромные, полупроводниковые и фотоиницирующие. Их можно использовать в системах преобразования солнечной энергии в электрическую и химическую, а также в качестве электронообменных смол – редокситов.

К достоинствам таких редокситов относятся также их механическая прочность, химическая и термическая (до 300 °С) стабильность. Все эти обстоятельства, помимо прочего, делают их отличной альтернативой традиционным полиредокситам и создают широкие возможности для их использования в качестве редокситов, создаются также широкие возможности для их использования в качестве гетерогенных катализаторов.

### Список литературы:

1. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов., М.: Мир, С. 1984.
2. Фоменко О.Е., Рёсснер Ф. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5. С. 633-642.
3. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. Химически модифицированные кремнеземы в сорбционно-инструментальных методах анализа // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 794-815.
4. Рощина Т.М., Шония Н.К. Адсорбционные равновесия в нанопорах кремнезёмов с привитыми бромпропильными группами // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1529-1537.

5. Юрьев Г.О., Постнов В.Н., Кескинов В.А., Кильдиярова Л.И. Нанокompозиты на основе кремнезема и водорастворимых производных фуллерена c60 // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 51 (77). С. 51-55.
6. Берберова Н.Т. Электрохимический метод изучения механизма «гидридных перемещений». Дис.докт.хим.наук. Ростов н/Д. 1991. С. 154
7. Крайнов И.П., Крамаренко С.Ф., Доценко Е.И., Бумбер А.А. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1986. №5. С. 626.
8. Дзараева Л.Б., Климов Е.С., Бумбер А.А., Бегус Е.Г., Берберова Н.Т., Охлобыстин О.Ю. // Химия гетероциклических соединений. 1985. № 9. С.1268.
9. Вейганд-Хильгетаг А. Методы эксперимента в органической химии. М.:Мир, С. 1969
10. Дзараева Л.Б., Бумбер А.А., Климов Е.С., Катаев В.А. и др.// ВМС. 1986. Т.28 Б. N5. С. 366.

*Об авторах:*

ДЗАРАЕВА Людмила Батразовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО Северо-Осетинского Государственного университета им. К.Л. Хетагурова (РФ, 362025, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Ватутина 44-46), доцент кафедры химии и физики Северо-Осетинская Медицинская Академия Минздрава России (362019 Республика Северная Осетия-Алания, г. Владикавказ, ул. Пушкинская, 40); e-mail: [miladzaraeva@mail.ru](mailto:miladzaraeva@mail.ru)

АРУТЮНЯНЦ Анна Ашотовна– кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО Северо-Осетинского Государственного университета им. К.Л. Хетагурова (РФ, 362025, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Ватутина 44-46), e-mail: [arutyunanna@mail.ru](mailto:arutyunanna@mail.ru)



## MODIFICATION OF THE SILICA SURFACE BY ROLLING GROUPS

L.B. Dzaraeva<sup>1,2</sup>, A.A. Arutyunyants<sup>1</sup>

<sup>1</sup>North Ossetian State University named after K.L. Khetagurov, Vladikavkaz

<sup>2</sup>North Ossetia State Medical Academy, Vladikavkaz

The paper proposes a technique for modifying the silica surface with paraquatic groupings by the interaction of  $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl with allyl bromide. The resulting N,N'-diallyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium dibromide was reacted with triethoxysilane, and then copolycondensation of the formed bis-(3-triethoxysilylpropyl)- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium dibromide with tetraethoxysilane was carried out.

**Keywords:** *grafting, paraquatic groupings, quaternization, polyredoxites, silica surface, hydrosilylation.*