

Таким образом, варьируя значение pH в процессе модификации и температуру термообработки, можно получать керамические материалы с различной структурой и составом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. –2008. – Vol. 91, № 9. - P. 3058-3065.

2. Третьяченко Е.В., Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов / Е.В. Третьяченко, О.А. Смирнова, Т.В. Никитюк, М.А. Викулова, Д.С. Ковалева // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19. №1. – С. 38-41.

М.Р.Микаилова, научный сотрудник
(АГНПУ, Азербайджан)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РУТЕНИЯ С БИПИРИДИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Комплексы рутения (II) на основе бипиридиновых лигандов очень интересны из-за их фотофизических и окислительно-восстановительных свойств. Ион металла рутения (II) предлагает ряд преимуществ: (а) благодаря октаэдрической комплексной геометрии, специфические лиганды могут вводиться контролируемым образом; (б) фотофизические, фотохимические и электрохимические свойства этих комплексов могут быть настроены предсказуемым образом; (с) ион металла рутения обладает стабильными и доступными состояниями окисления от I до III. Рутений (II) образует кинетически стабильные связи с бипиридином, что делает возможным синтез гетеролептических соединений [1].

Два первичных σ -дательных взаимодействия дополнительно усиливаются возможностями перекрытия между ароматической π -системой и d-орбиталями координированных ионов металлов. Комплексообразование одного, двух или трех 2,2'-бипиридиновых лигандов может привести к образованию металла комплексов в октаэдрической геометрии, в результате чего в основном изучаются комплексы триспипиридина рутения(II). Интерес проявляется благодаря их электролюминесцентным свойствам с эмиссией красного излучения около 620 нм. Они могут приводить к двум

различным конформациям, то есть и меридиональным стереоизомерам вокруг октаэдрического иона металла, что нелегко контролировать. Например, при типичном синтезе с использованием трех несимметричных лигандов статистическое распределение трех частей меризомера будет производиться на одном из фазоизомеров из-за ориентации лигандов [2]. Это наблюдение подтверждалось спектроскопией ядерного магнитного резонанса H, C и даже Ru.

Первый моно-2,2'-бипиридиновый вид $[\text{Ru}(\text{bpy})\text{L}_4]^{3+}$ был идентифицирован в растворе в 1955 году и был продуктом реакции между коммерческим RuCl_3 и 2,2'-бипиридином в серной кислоте, тогда как получение первого бис-бипиридина $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ была достигнута путем прямой реакции $\text{RuCl}_3 \times x \text{H}_2\text{O}$ с бипиридином в диметилформамиде в условиях кипячения с обратным холодильником. Коммерческий хлорид рутения (III) обрабатывали избытком 2,2'-бипиридина при 250°C в течение нескольких часов и охлажденный расплав затем экстрагировали бензолом (для удаления органических остатков).

Затем желто-коричневый порошок дважды перекристаллизовывали из воды с получением красных кристаллов $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$.

Содержащие рутений (II) полипиридилные комплексы имеют большое значение для разработки многокомпонентных систем, способных выполнять функции света или окислительно-восстановительного процесса. [3] Прямое комплексообразование предварительно сформированных предшественников рутения (II) к бипиридиновым лигандам, несущим функциональные группы, представляет собой мощный метод образования таких комплексов. В этом разделе синтез и характеристика модельных комплексов триспиридинового рутения (II), объединяющих нефункционализированные бипиридины или фенантролины, и бипиридинов с различными функциональными возможностями, представлены в соответствии с маршрутом предшественника, о котором сообщает Lindner и др. Пять модифицированных триспиридинов рутения (II) были получены с использованием 4 (3-гидроксипропил) -4'-метил-2,2'-бипиридина (6-II) и трех различных комплексов-предшественников бис-хлор-бис-пиридилового рутения (II).

Полипиридилные комплексы с интересными фотофизическими и электрохимическими свойствами, а также соответствующие концевые группы были получены с использованием хелатирующих свойств 2,2'-бипиридина и 2,2':6',2"-терпиридина в отношении рутения (II). [4] Включение функциональных групп открывает

возможность использования этих комплексов металлов в различных областях, таких как аналитические науки, биомедицинская химия, асимметричный катализ и электронные устройства. Использование различных методов полимеризации (например, свободно радикальная полимеризация (FRP), радикальная полимеризация с переносом атомов (ATRP), полимеризация с использованием катионного кольца. [5] Позволяет дополнительно модифицировать комплексы для получения металлосодержащих функциональных полимеров для потенциала приложения, например, в молекулярной электронике и различных тонкопленочных устройствах (таких как датчики, транзисторы, светоизлучающие электрохимические ячейки или солнечные элементы).

Для точной настройки систем с определенной целью был использован большой диапазон замещенных 2,2'-бипиридинов бис, а также 2,2'-б', 2''-терпиридинов трис, что привело к возбуждению развития в таких областях, как фото катализ и люминесцентные молекулярные датчики. В частности, эмиссионные и окислительно-восстановительные комплексы переходных металлов обладают увлекательными свойствами, которые могут использоваться в различных применениях, таких как люминесцентные и электрохемилюминесцентные метки для биологических субстратов, а также как датчики или электронные устройства

Полипиридилные комплексы рутения (II) были использованы в нанокристаллических солнечных элементах на основе TiO_2 (солнечные элементы типа Гретцеля), биосенсора и молекулярных проводах. С другой стороны, комплексы заряженного рутения (II) на основе хелатирующих лигандов такие как системы бис и трис, были успешно применены в светоизлучающих электрохимических ячейках (LEC) и сенсорах высоких квантовых выходов люминесценции и электролюминесценции, стабильности, цветоустойчивости и их универсальности для образования гомо- и гетеролептических комплексов. Конструкция «умных» лигандов и модифицированных комплексов лигандов металлов (MLC), вводящих новые подходящие функциональные возможности, позволяет применять широкий спектр реакций полимеризации и, таким образом, открывает путь к новым функциональным материалам.

Путем перемешивания предшественника рутения (II) с солью серебра в ацетоне при комнатной температуре происходит дегалогенирование и ацетоновые лиганды координируются с металлической сферой для образования синтона красного рутения (II). После тщательной фильтрации образовавшегося AgCl промежуточное

соединение подвергают взаимодействию на второй стадии с другим хелатирующим бипиридиновым лигандом. Здесь для получения соответствующих синтонов использовались две различные соли серебра (гексафторантимонат серебра и тетрафторборат серебра) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OCMe}_2)_2]^{2+} 2\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{SbF}_6$ или BF_4), $[\text{Ru}(\text{dM bpy})_2(\text{OCMe}_2)_2]^{2+} 2\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{SbF}_6$ или BF_4) и $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{OCMe}_2)_2]^{2+} 2\text{SbF}_6$) (с $\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридин, $\text{dM bpy} = 4, 4'$ -диметил-2,2'-бипиридин и $\text{фен} = 1,10$ -фенантролин). Затем фильтраты добавляли к суспензии лиганда 6-II в ацетоне в соотношении 1: 1. После 24 ч кипячения с обратным холодильником реакционные смеси фильтровали, концентрировали и очищали колоночной хроматографией на оксиде алюминия с последующим осаждением в диэтиловом эфире и последующей промывкой гексаном, получая красновато-оранжевые порошки. Наличие различных противоионов на заряженных комплексах рутения (II) 2 и 4 (т. е. BF_4^- по сравнению с SbF_6^- для комплексов 1, 3 и 5) не требовало различных реакционных процедур. Все комплексы легко растворялись в органических растворителях средней полярности.

Успешное комплексообразование комплексов предшественников рутения с бипиридиновым лигандом можно легко проверить с помощью ультрафиолетовой спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Holder, O. Trapp, G. Trapp, V. Marin, R. Hoogenboom and U. S. Schubert Synthesis, complete characterization and enantioselective electrokinetic separation of functionalized ruthenium complex enantiomers *Chirality* 2004, 16, 363-368.
2. V. Marin, E. Holder, M. A. R. Meier, R. Hoogenboom and U. S. Schubert A mixed ruthenium polypyridyl complex containing a PEG-bipyridine macroligand *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 793-798.
3. V. Marin, E. Holder and U. S. Schubert Polymeric ruthenium bipyridine complexes: New potential materials for polymer solar cells *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 374-385.
4. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of bis(aryloxide-N-heterocyclic carbene) nickel complexes / Y. Kong, M. Cheng, H. Ren, S. Xu, H. Song, M. Yang, B. Liu, B. Wang // *Organometallics*. — 2011. — V. 30, № 6. — P. 1677–1681
5. Vinyl polymerization of norbornene with bispyrazolyimine dinickel(II)/methylaluminumoxane catalytic system / Y.Y. Wang, B.X. Li, F.M. Zhu, H.Y. Gao, Q. Wu // *Polym. Bull.* — 2013. — V. 70, № 2. — P. 681– 690.