

УДК 547.314.315.1.2.

Микаилова Мехрибан Рахил, докторант науч.сотр.

(АГУНП гор.Баку)

Mikailova Mehriban Rahil asst.

(ASOIU, Baku)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИПИРИДИЛОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYPYRIDYL RUTHENIUM (II) COMPLEXES

Abstract. Polypyridyl complexes with interesting photophysical and electrochemical properties, as well as suitable end groups, were obtained using the chelating properties of 2,2'-bipyridine and 2,2': 6', 2"-terpyridine derivatives with respect to ruthenium (II) metal ions. The combination of functional groups opens up the possibility of using these metal complexes in various fields such as analytical sciences, biomedical chemistry, asymmetric catalysis and electronic devices. The use of various polymerization methods (e.g., free radical polymerization (FRP), atom transfer radical polymerization (ATRP), cationic ring opening polymerization (CROP), etc.) Allows further modification of complexes to obtain metal-containing functional polymers for potential applications, for example, molecular electronics and various thin-film devices (such as sensors, transistors, light-emitting electrochemical cells, or solar cells).

Аннотация. Полипиридильные комплексы с интересными фотофизическими и электрохимическими свойствами, а также подходящими концевыми группами были получены с использованием хелатирующих свойств 2,2'-бипиридина и производных 2,2': 6', 2"-терпиридина по отношению к рутению (II). ионы металлов. Комбинация функциональных групп открывает возможность использования этих металлических комплексов в различных областях, таких как аналитические науки, биомедицинская химия, асимметричный катализ и электронные устройства. Использование различных методов полимеризации (например, свободнорадикальная полимеризация (FRP), радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP), катионная полимеризация с раскрытием цикла (CROP) и т. д.) Позволяет осуществлять дальнейшую модификацию комплексов для получения металлсодержащих функциональных полимеров для потенциальных применений. , например, молекулярная электроника и различные тонкопленочные устройства (например, датчики, транзисторы, светоизлучающие электрохимические элементы или солнечные элементы).

Для тонкой настройки систем на конкретную цель использовался большой диапазон замещенных 2,2'-бипиридинов (bpy's), а также 2,2': 6', 2"-

терпиридинов (trpy), дающих начало Захватывающие разработки в таких областях, как фотокаталитический и люминесцентные молекулярные сенсоры. В частности, излучающие и окислительно-восстановительные комплексы переходных металлов обладают удивительными свойствами, которые могут использоваться в различных применениях, таких как люминесцентные и электрохемилюминесцентные метки для биологических субстратов, а также в качестве датчиков или электронных устройств [1]. Полипиридильные комплексы рутения (II) использовались в нанокристаллических солнечных элементах на основе TiO_2 (солнечных элементах типа Грэцеля), биосенсорах и молекулярных проводах. С другой стороны, на основе заряженных комплексов рутения (II) на хелатных лигандах, таких поскольку системы bryus уже успешно применяются в области светоизлучения электрохимические ячейки (LEC) и сенсоры благодаря их высоким квантовым выходам люминесценции и электролюминесценции, стабильности, цветовой перестройке и их универсальности для образования гомо- и гетеролептических комплексов [2,3]. Кроме того, создание «умных» лигандов и модифицированных комплексов металлических лигандов (MLC), вводящих новые подходящие функциональные возможности, позволяет применять широкий спектр реакций полимеризации и, таким образом, открывает путь к новым функциональным материалам.

Содержащие рутений (II) полипиридильные комплексы имеют большое значение для создания многокомпонентных систем, способных выполнять свет или окислительно-восстановительные функции [4,5]. Непосредственное комплексообразование предварительно образованных предшественников рутения (II) с бипиридиновыми лигандами, несущими функциональные группы, представляет собой мощный способ образования таких комплексов. Представлен синтез и характеристика модельных комплексов трис-бипиридин-рутений (II), сочетающих нефункционализированные бипиридины или фенантролины и бипиридины с различными функциональными группами. Пять модифицированных трис-бипиридинов модельные комплексы рутения (II) получали с использованием 4-(3-гидроксипропил)-4'-метил-2,2'-бипиридинина (6-II) и трех различных комплексов - предшественников бис-хлор-бис-бипиридили-рутения (II). Как правило, при перемешивании предшественника рутения (II) с солью серебра в ацетоне при комнатной температуре происходит дегалогенирование, и ацетоновые лиганды координируются с металлической сферой с образованием красного синтона рутения (II). После тщательной фильтрации образовавшегося $AgCl$ промежуточное соединение на второй стадии реагирует с другим хелатирующим бипиридиновым лигандом [6-7].

Успешное комплексообразование комплексов рутения с бипиридиновым лигандом можно легко проверить с помощью УФ-

спектроскопии. Во всех случаях исчезновение двух полос, соответствующих бис-бипиридильному комплексу Ru (II) ($\lambda_{\text{max}} \approx 370$ и 550 нм), и появление характерной полосы переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) для трисбипиридила могут быть обнаружены комплексы рутения (II) при ≈ 455 нм.

В настоящее время особое внимание уделяется новым полимерным материалам на основе комплексов переходных металлов d6 в связи с их потенциальным применением в светоизлучающих устройствах с улучшенными характеристиками обработки. Исследования были сосредоточены на поиске надежных и воспроизводимых путей синтеза для разработки новых материалов с люминесцентными свойствами и улучшенными характеристиками обработки, такими как, например, полимеры, содержащие полипиридиил рутений (II). Наиболее популярным лигандом для этих целей является 4,4'-функционализированный бипиридиновый блок. Описаны синтетические стратегии дериватизации этого лиганда и, в частности, выбраны функции, которые обеспечивают ковалентную связь с полимерными структурами. Кроме того, рассматривается получение соответствующих электрооптических активных комплексов металл-лиганд. Впоследствии различные синтетические стратегии обсуждаются полимерные металлокомплексы, либо начиная с небольших функционализированных комплексов, либо от макролигандов. Во введении тезиса обзор литературы описывает пути легкого доступа к различным функционализированным бипиридиновым лигандам. Выделена дериватизация 4,4'-диметил-2,2'-бипиридиновых (dM_bru) лигандов с последующим включением этих лигандов и / или соответствующих предварительно образованных комплексов в полимерные структуры. В качестве примеров можно привести общие методики получения небольших комплексов, а также полимерных соединений, содержащих рутений (II). Наконец, несколько потенциальных применения таких электролюминесцентных материалов в области освещения были выбраны.

Литература:

1. Y.-J. Liu, C.-H. Zenga, H.-L. Huang, L.-X. He, F.-H. Wu. Synthesis, DNA-binding, photocleavage, cytotoxicity and antioxidant activity of ruthenium (II) polypyridyl complexes. // Eur. J. Med. Chem. - 2010. - V. 45. - P. 564–571.
2. Han, L. Li, R. Guo. Novel approach to controllable synthesis of gold nanoparticles supported on polyaniline nanofibers. // Macromolecules. 2010.- V. 43. - P. 10636–10644.
3. R.B. Romashkina, E.K. Beloglazkina, A.N. Khlobystov, A.G. Majouga, D.A. Pichugina, V.I. Terenin, N.V. Zyk, N.S. Zefirov. Copper (II) coordination

compounds as building blocks for formation of gold nanoparticles dimers. // Mend. Comm. - 2011. - V. 21. - P. 129-131.

4. L.-Y. Zhang, H.-X. Zhang, S. Ye, H.-M. Wen, Z.-N. Chen, M. Osawa, K. Uosaki, Y. Sasaki. A butadiyne-linked diruthenium molecular wire self-assembled on a gold electrode surface. // Chem. Commun. - 2011. - V. 47. - P. 923–925.

5. M. Pandrala, F. Li, M. Feterl, Y. Mulyana, J.M. Warner, L. Wallace, F.R. Keene, J. Grant Collins. Chlorido-containing ruthenium(II) and iridium(III) complexes as antimicrobial agents. // Dalton Trans. - 2013. - V. 42. - P. 4686–4694.

6. N. Mbemba Kiele, C. Herrero, A. Ranjbari, A. Aukauloo, S.A. Grigoriev, A. Villagra, P. Millet. Ruthenium-based molecular compounds for oxygen evolution in acidic media. // Int. J. Hydrogen Energy. - 2013. - V. 38. - P. 8590-8596.

7. Agaguseynova M.M., Mikailova M.R., Formation of Ru nano-composites // IVUZ “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya” - 2018. - v. 61. - № 3. - p. 45-50