

УДК 541(64+49+13):546.97

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Ru^{2+} С БИХИНОЛИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТАМИ – ФОРПОЛИМЕРАМИ ПОЛИБЕНЗОКАЗИНОНОВ¹

© 2006 г. М. Я. Гойхман*, И. В. Подешво*, Т. В. Магдесиева**, О. М. Никитин**,
К. П. Бутин, А. В. Якиманский*, В. В. Кудрявцев*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.03.2005 г.

Принята в печать 25.10.2005 г.

Синтезированы новые полиамидокислоты с бихинолильными звенями в основной цепи, являющиеся форполимерами полибензоказинонов, а также металлополимерные комплексы на их основе, содержащие $\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2$. С помощью методов циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов изучено электронное строение синтезированных полимеров, определены центры локализации электронных изменений при электрохимическом восстановлении и окислении.

Среди большого ряда комплексных соединений переходных металлов с полимерами, содержащими органические лиганды в главной или боковой цепи, полимерные комплексы переходных металлов с дийминовыми (бипиридильными (biPy), бихинолильными (biQ) и другими) фрагментами интенсивно изучаются в течение последних 10 лет [1–3]. Наиболее перспективными считаются комплексы бипиридила и бихинолила с элементами триад Ru , Rh , Pd и Os , Ir , Pt , особенно комплексы с Ru^{2+} . Эти соединения привлекают внимание уникальной комбинацией окислительно-восстановительной активности с химической стабильностью и большим временем жизни возбужденного состояния [4, 5], благодаря чему они играют важную роль в развитии фотофизики, фотокатализа, электрохимии, хими- и электролюминесценции, а также в исследованиях процессов переноса энергии [6, 7].

В качестве полимера-носителя бипиридильных или бихинолильных групп широко применя-

ют термостойкие гетероциклические полимеры (полигетероарилены). В настоящей работе были использованы полиамидокислоты (ПАК) – форполимеры полибензоказинонов (поли-бенз-3,1-оксазинонов-4) [8]. Указанные ПАК гораздо более гидролитически стабильны по сравнению с форполимерами полиимидов [9]. Длительное хранение растворов таких ПАК не приводит к изменению свойств пленок, изготавливаемых из этих растворов. Еще одним неоспоримым достоинством исследованных в работе полимеров является доступность и дешевизна мономеров, используемых для их получения.

Фотофизические, фото- и электрохимические свойства рассматриваемых металлополимерных комплексов определяются их электронной структурой. В частности, большое влияние на данные свойства оказывает эффект переноса электронной плотности при электронном возбуждении с d -орбитали металла на π^* -орбиталь лиганда [10]. В настоящей работе исследованы электронные структуры нового комплекса Ru^{2+} с форполимером полибензоказинона ($\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$), а также ряда модельных комплексов. Для этого применяли методы циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии и квантово-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32759) и гранта “Ведущие научные школы” (проект НШ-1824.2003.3).

E-mail: tvm@org.chem.msu.ru (Магдесиева Татьяна Владимировна).

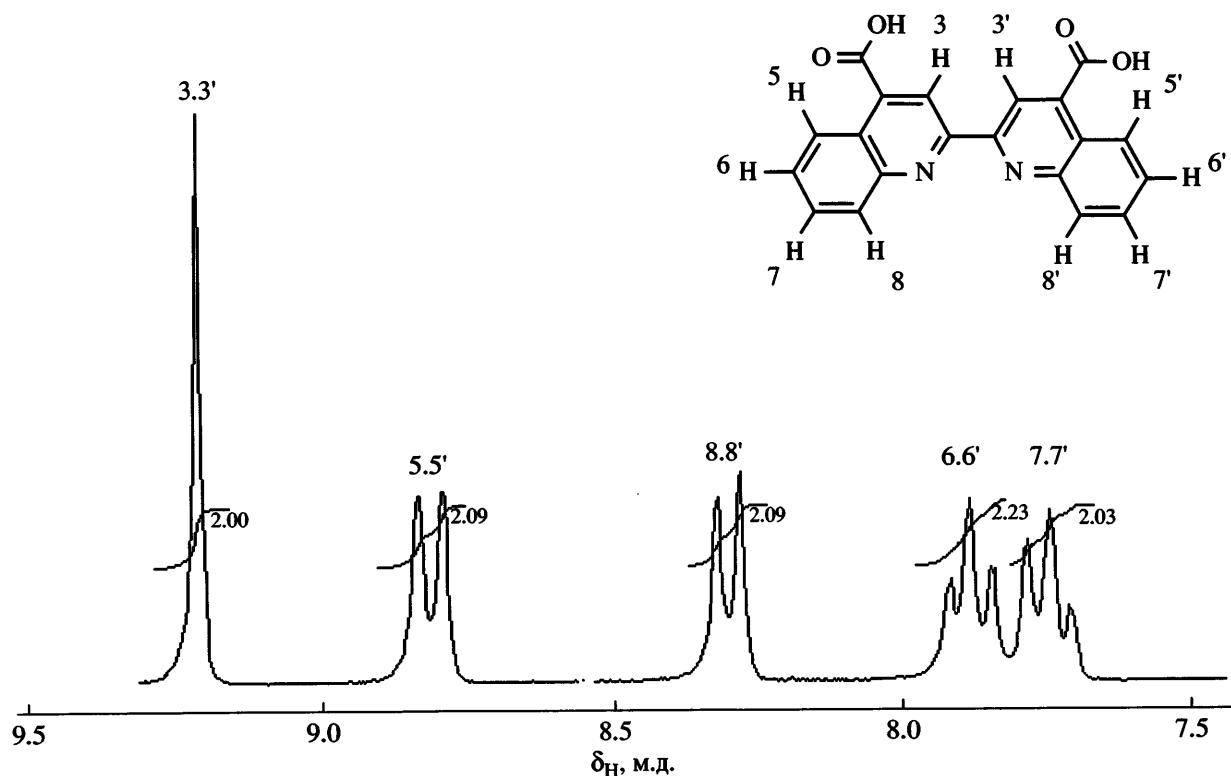


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты в DMSO-d_6 .

химические расчеты расширенным методом Хюккеля [11] и теории функционала плотности [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилен-бис-антраниловая кислота, изатин, ацетоин, бипиридинил- или бихинолил- RuCl_2 – товарные продукты; их не подвергали дополнительной очистке.

Хлористый тионил ($T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$) очищали простой перегонкой, отбирая фракцию при 75.5°C .

N-Метилпирролидон (МП) ($T_{\text{кип}} = 202^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4700$) перегоняли под вакуумом, перед перегонкой сушили гидридом кальция.

ДМФА квалификации ч. сушили CaH_2 и перегоняли под вакуумом, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 86^\circ\text{C}/5.3 \text{ кПа}$.

Ацетонитрил квалификации ч. перемешивали 12 ч над CaH_2 и перегоняли. Затем кипятили над P_2O_5 в течение 2 ч и вновь перегоняли, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 81–82^\circ\text{C}/760 \text{ мм рт. ст.}$

Синтез дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты

В одногорлую круглодонную колбу помещали 0.5 моля изатина, 0.16 моля ацетоина и 400 мл 33%-ного водного раствора едкого кали. Раствор кипятили в течение 24 ч. Полученную соль фильтровали, промывали раствором 33%-ной щелочи. Затем растворяли в воде и подкисляли слабым раствором соляной кислоты. Выпавшие кристаллы 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты (БХДК) фильтровали, промывали водой, сушили под лампой. Очищали переосаждением из раствора едкого кали.

Строение БХДК было подтверждено методом ЯМР ^1H (рис. 1). Сигнал при 9.22 м.д. относится к протону H-3, дублетные сигналы при 8.8 и 8.3 м.д. – к протонам H-5 и H-8, два тройных сигнала – к протонам H-6 и H-7.

Для синтеза дихлорангидрида БХДК в одногорлую круглодонную колбу, снаженную обратным холодильником, помещали 0.016 моля БХДК и 250 мл тионилхлорида и кипятили 4.5 ч. Кристаллы, выпавшие после охлаждения, отфильтро-

вывали, промывали толуолом, сушили. Выход 93%, $T_{пл} = 258^{\circ}\text{C}$.

Синтез $\text{Ru}[(\text{biPy})_2\text{Cl}_2]$

В одногорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0.0048 моля RuCl_3 , 0.0076 моля 2,2'-бипиридила и 38.3 мл ДМФА; смесь кипятили 3 ч; после охлаждения до комнатной температуры в колбу добавляли 40 мл ацетона и оставляли на 12 ч при температуре -5°C . Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и промывали холодной водой, затем их растворяли в смеси 80 мл этанола и 80 мл воды и кипятили в течение 1 ч, отфильтровывали от не растворившейся части, и в фильтрат при перемешивании за 4 раза добавляли хлористый литий, после чего отгоняли этанол и оставшийся раствор оставляли на ходле в течение 6 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили. Спектральные характеристики (ИК, УФ) полученного комплекса совпадали с литературными данными [13].

Синтез полiamидокислоты на основе дихлорангидрида БХДК и метилен-бис-антраниловой кислоты

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 0.002 моля метилен-бис-антраниловой кислоты и 6.5 мл МП, перемешивали до полного растворения кислоты, после чего охлаждали раствор до -15°C . В охлажденный раствор добавляли 0.002 моля дихлорангидрида БХДК. Сuspензию перемешивали при -15°C в течение 50 мин, после чего вне охлаждающей бани добавляли 0.05 мл окиси пропилена и перемешивали при комнатной температуре в течение 4–5 ч. Из полученного раствора полимера на стеклянных подложках отливали пленки, которые подвергали сушке при 100°C до постоянной массы. Характеристическая вязкость (МП, 20°C) $[\eta] = 1.5 \text{ дL/g}$.

Синтез $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона помещали 1 г 10%-ного раствора ПАК в МП и расчетное количество $\text{Ru}[(\text{biPy})_2\text{Cl}_2]$.

Смесь нагревали на масляной бане в течение 3 ч при 190°C , после чего раствор $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ охлаждали и высаждали в воду. Высажденный $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета 48 ч, затем сушили. Степень модификации полимера фрагментами $\text{Ru}(\text{biPy})_2$, согласно данным элементного анализа, составила 50%.

Синтез комплексов $\text{Ru}[(\text{biPy})_2(\text{biQ})\text{Cl}_2]$ и $\text{Ru}[(\text{biPy})_2(\text{bQ})](\text{ClO}_4)_2$

0.01 моля $\text{Ru}[(\text{biPy})_2\text{Cl}_2]$ нагревали со стехиометрическим количеством бихинолила в 30 мл ДМФА в течение 2 ч под аргоном. 90% растворителя удаляли продувкой аргоном, после чего добавляли 30 мл воды, нагревали 5 мин до кипения, охлаждали и отфильтровывали от примесей. Комплекс $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})]\text{ClO}_4$ высаждали из холодного раствора с помощью трехкратного стехиометрического количества 10%-ного водного раствора перхлората натрия, отфильтровывали, сушили при 90°C под вакуумом. Спектральные характеристики (ИК, УФ) полученного комплекса совпадали с литературными данными [13].

Электрохимические измерения

Электрохимические потенциалы окисления и восстановления измеряли с помощью цифрового потенциостата-гальваностата IPC-Win, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ в ацетонитриле, ДМФА или МП при 20°C в электрохимической ячейке объемом 10 мл. Кислород из ячейки удаляли продуванием сухим аргоном. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном графитовом электроде при скорости развертки потенциала 100 и 200 мВ/с. Измеренные значения потенциалов пересчитывали с учетом омических потерь.

В качестве материала для рабочего электрода использовали платину и специальный тип графита – пиролизованный ПАН с удельной поверхностью $12 \text{ m}^2/\text{г}$, что позволяет исследовать растворы низких концентраций. Для увеличения растворимости полимеров растворы готовили с использованием ультразвуковой бани. Вспомогательным электродом служила плати-

на, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод.

Спектральные измерения и квантово-химические расчеты

Спектры поглощения в видимой области (350–650 нм) записывали на спектрофотометре “Perkin-Elmer”.

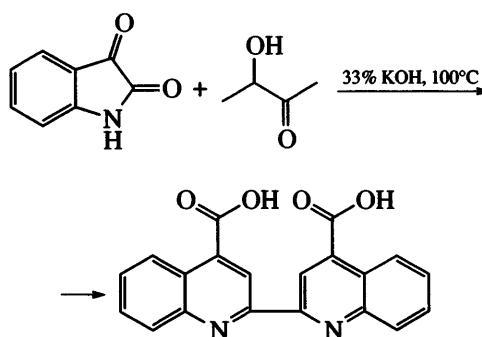
Энергию граничных молекулярных орбиталей фрагментов $\text{Ru}(\text{biPy})_2$ -ПАК с числом мономерных звеньев $n = 1$ и 8 рассчитывали с помощью расширенного метода Хюккеля, который входит в пакет программ HyperChem 7.01 (HyperCube Inc., FL, USA). Оптимизацию геометрии молекул проводили методом молекулярной механики (силовое поле MM+).

Для интерпретации спектров поглощения в видимой области проводили анализ симметрии граничных молекулярных орбиталей модельных комплексов $[\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2(\text{biQ})]$ и $[\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2(\text{biQa})]$. Для этого молекулярные орбитали рассчитывали методом теории функционала плотности по программе TURBOMOLE [14] в базисе типа TZVP [15], состоящего из базиса triple- ζ , дополненного поляризационными функциями для всех неводородных атомов, с использованием обменно-кор-

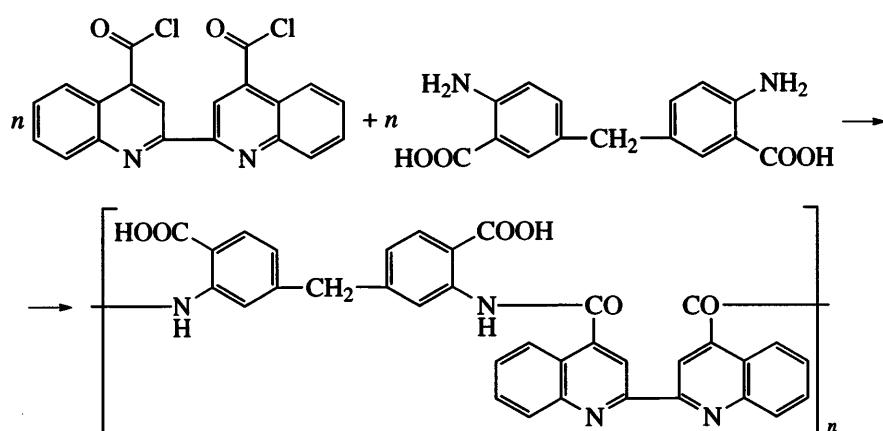
реляционного потенциала B3LYP [16, 17]. Для рутения использовали эффективный остоятельный потенциал [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПАК получают взаимодействием дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисантраниловыми кислотами. Нами был синтезирован [19] фортополимер с бихинолиловыми звеньями в основной цепи на основе метилен-бис-антраниловой кислоты и дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты. Исходную БХДК получали по реакции Пфитцнгера из изатина и ацетона

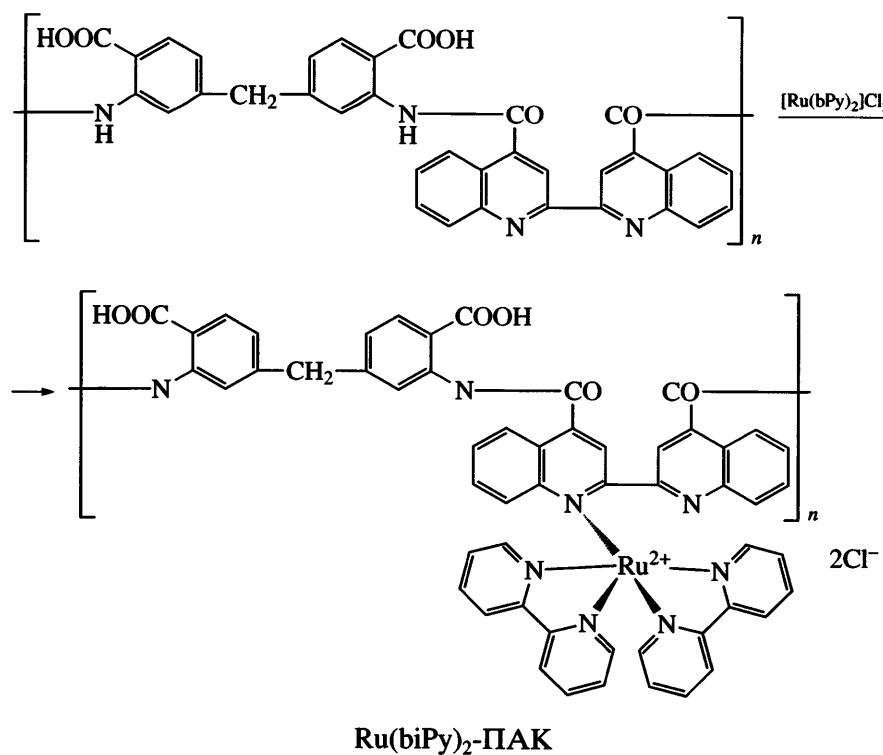


Ниже представлена схема синтеза ПАК методом низкотемпературной поликонденсации.



Продолжением работ по изучению полимеров этой группы стало исследование возможности модификации бихинолилсодержащих ПАК солями пе-

реходных металлов с целью придания этим полимерам новых функциональных свойств за счет образования металлополимерных комплексов.



Нами изучены электрохимические свойства нового металл-полимерного комплекса Ru(bipy)₂-ПАК, содержащего Ru(bipy)₂ в качестве структурного фрагмента мономерного звена. Измерения проводили в трех растворителях: МП, ДМФА и ацетонитриле; в указанных растворителях Ru(bipy)₂-ПАК умеренно растворим. Полученные данные сопоставляли с потенциалами ре-

докс-переходов ПАК, имеющего такое же строение главной цепи, но не содержащего координированной с бихинолильным лигандом группы [Ru(bipy)₂]²⁺, а также с потенциалами окисления и восстановления модельного комплекса [Ru(bipy)₂(biQ)](ClO₄)₂.

Оказалось, что потенциалы редокс-переходов для [Ru(bipy)₂(biQ)](ClO₄)₂ в различных раствори-

Значения потенциалов пиков окисления E^{Ox} и восстановления E^{Red} полимеров и входящих в их состав модельных фрагментов (относительно Ag/AgCl/KCl водный)

Соединение	Растворитель	Электрод	$-E^{Red}$, В	E^{Ox} , В
ПАК Ru(bipy) ₂ -ПАК	МП	Графитовый	1.43 (пик сильно уширен)	—
	МП	То же	0.9, 1.21, 1.58	0.43/0.37, 0.76/0.7, 1.05
	МП	Pt	0.91, 1.23, 1.55, 1.75	0.45/0.35, 0.75/0.68, 1.10
	CH ₃ CN	Графитовый	0.91, 1.21, 1.46, 1.63	0.45/0.4, 0.97/0.92, 1.12
	CH ₃ CN	Pt	1.05, 1.41, 1.67	0.4/0.35, 0.91/0.85, 1.05
Бихинолил БХДК [Ru(bipy) ₂ (biQ)](ClO ₄) ₂	МП	Графитовый	1.50	—
	МП	То же	1.21	—
	CH ₃ CN	Pt	1.23, 1.48, 1.72	1.39/1.31, 1.61/1.54
	МП	Pt	1.13, 1.36, 1.68, 2.14	Четкие редокс-переходы не удается наблюдать из-за более узкого окна потенци- алов растворителя
	ДМФА	Pt	1.18, 1.40, 1.67, 2.10	То же

телях довольно близки (таблица). Электрохимическое поведение данного комплекса и других аналогичных *tris*-гомо- и гетеролигандических комплексов Ru изучено довольно подробно [20, 21]. Восстановление, как правило, протекает квазиобратимо с участием орбиталей, локализованных на лигандах, причем бихинолил восстанавливается легче, чем бипиридилил. Вероятно, первые три редокс-перехода в катодной области потенциалов соответствуют последовательному восстановлению бихинолильного и двух бипиридильных лигандов. Четвертый, имеющий место при сильно отрицательных потенциалах редокс-переход, по-видимому, может соответствовать переходу $\text{Ru}^{2+/+}$.

В анодной области в ацетонитриле удается наблюдать два квазиобратимых редокс-перехода при потенциалах 1.39/1.31 и 1.61/1.55 В (относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ водный), которые, вероятно, соответствуют окислению Ru-центров ($\text{Ru}^{2+/3+}$ и $\text{Ru}^{3+/4+}$). В ДМФА и МП эти переходы не проявляются из-за меньшей, чем в ацетонитриле, ширины "окна" потенциалов, открытых для измерения в анодной области.

Сравнение потенциалов восстановления бихинолила и БХДК позволяет заключить, что облегчение восстановления в случае кислоты обусловлено акцепторным влиянием двух карбоксильных групп (таблица).

Для не содержащего Ru ПАК мы наблюдали редокс-переход в катодной области потенциалов, проявляющийся в виде сильно уширенного пика при потенциале -1.43 В, который, по-видимому, соответствует восстановлению бихинолильного лиганда.

При координации комплекса $[\text{Ru}(\text{biPy})_2]^{2+}$ с бихинолильным фрагментом ПАК и образовании металлокомплексного комплекса $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ происходит резкое увеличение числа редокс-переходов по сравнению с не содержащим металл ПАК (таблица). Сравнение циклических вольтамперограмм $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ (рис. 2) и модельного комплекса $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$ позволяет заключить, что восстановление полимера также происходит в первую очередь с участием бихинолильного и бипиридильных лигандов.

Особенно интересным является тот факт, что потенциалы окисления центров Ru^{2+} в $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$

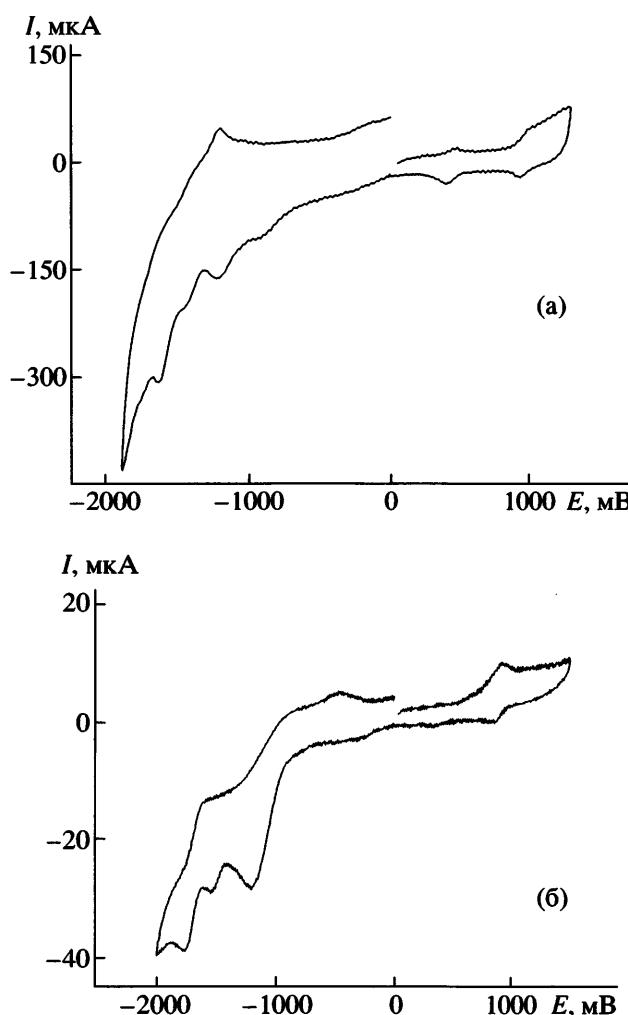


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы раствора полимера $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ в ацетонитриле, полученные на платиновом (а) и графитовом (б) электродах. CH_3CN , 0.05 М Bu_4NPF_6 , 100 мВ/с, относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ водный.

ПАК в ацетонитриле (таблица, рис. 3), очень сильно смешены в катодную сторону по сравнению с потенциалами окисления рутения в модельном комплексе $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$, измеренными в том же растворителе (рис. 3). В МП для полимера $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ при невысоких анодных потенциалах нам также удалось наблюдать два хорошо различимых редокс-перехода, как на графитовом, так и на платиновом электроде (рис. 3в, 3г).

Существенное облегчение окисления Ru^{2+} в $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ свидетельствует о том, что перенос заряда с лигандов на атом рутения более значителен в $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ по сравнению с модельным. Это в свою очередь должно приводить к

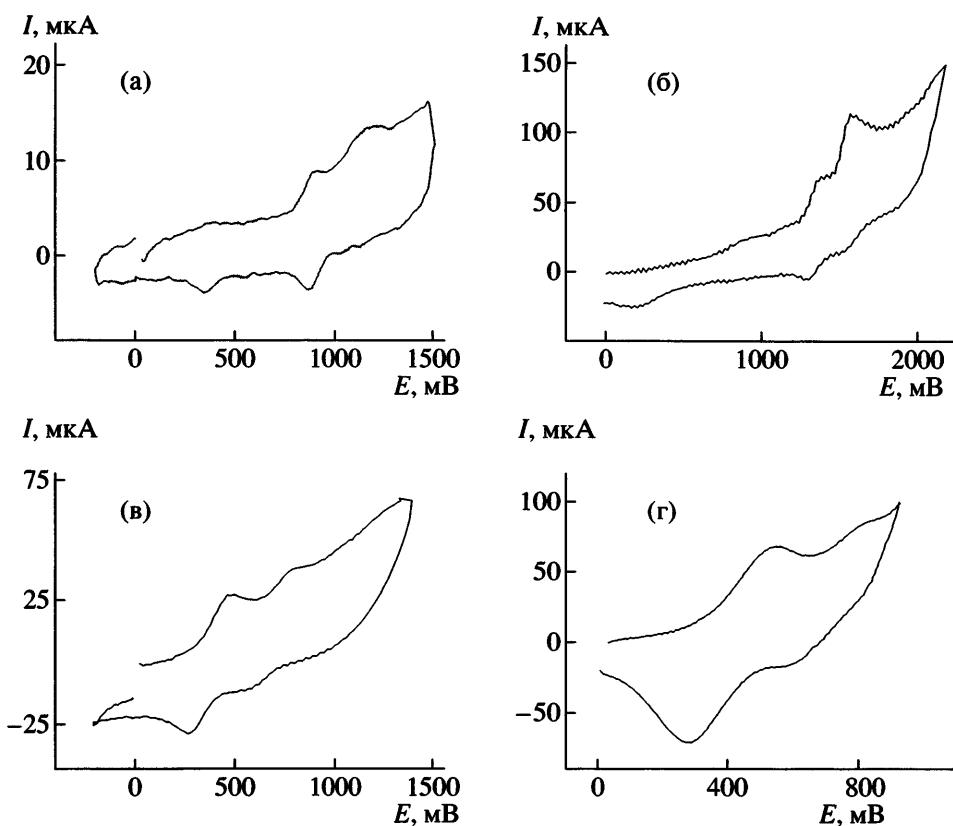


Рис. 3. Анодная область циклических вольтамперограмм модельного комплекса $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})]\text{[ClO}_4\text{]}_2$ в ацетонитриле на Pt (а) и растворов $\text{Ru}(\text{biPy})_2$ -ПАК в ацетонитриле (б) и МП (в, г), полученных на платиновом (в) и графитовом (б, г) электродах ($0.05 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, 100 mV/c , относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ водный).

тому, что восстановление бихинолильного лиганды должно также облегчаться по сравнению с восстановлением бихинолильного лиганды в исходном ПАК и в модельном комплексе $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})]\text{[ClO}_4\text{]}_2$.

Действительно, как следует из сравнения потенциалов восстановления для исходного (ПАК) и модифицированного ($\text{Ru}(\text{biPy})_2$ -ПАК) полимеров, в МП сдвиг потенциала очень значительный: почти на 0.5 В . В $\text{Ru}(\text{biPy})_2$ -ПАК также имеет место смещение в анодную область потенциала первого пика восстановления по сравнению с модельным комплексом $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})]\text{[ClO}_4\text{]}_2$, но не столь значительное.

Отмеченный эффект уменьшения потенциалов окисления рутения при переходе от модельного комплекса к полимерному ($\text{Ru}(\text{biPy})_2$ -ПАК) может быть связан с тем, что в полимерном комплексе ион Ru^{2+} более прочно связан с бихинолильным лигандом, чем в модельном. Это, по-ви-

димому, обусловлено прежде всего лучшим взаимодействием с льюисовскими неподеленными парами атомов азота, т.е. с увеличением электронной плотности на атоме Ru. Обратное π -связывание (перенос заряда от Ru к лигандам) в мономерном и полимерном комплексе изменяется слабо. Это предположение подтверждают данные квантово-химических расчетов расширенным методом Хюккеля, согласно которым наблюдается укорочение связей между атомом рутения и атомами азота бихинолильного фрагмента с ростом степени полимеризации n от 2.07 \AA при $n = 1$ до 1.97 \AA при $n = 8$.

Данные расчетов с использованием расширенного метода Хюккеля также свидетельствуют о том, что при увеличении степени полимеризации n происходит некоторое повышение энергии верхней занятой молекулярной орбитали (**ВЗМО**) и понижение энергии нижней свободной молекулярной орбитали (**НСМО**), т.е. величина электрохимической щели уменьшается: при $n = 1$

и 8 энергия ВЗМО равна -12.21 и -11.79 эВ соответственно, а энергия НСМО составляет -10.23 и -10.12 эВ. Таким образом, расчетные данные согласуются с наблюдаемым экспериментально облегчением окисления и восстановления при переходе от модельного комплекса $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$ к полимерному комплексу $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$.

Еще одной возможной причиной облегчения окисления Ru-центров в полимере $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ по сравнению с модельным мономерным комплексом $[\text{Ru}(\text{biPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$ может быть проникновение отрицательных противоионов Cl^- в полимерную пленку, которое должно привести к уменьшению общего положительного заряда окисляющейся молекулы ("ион-парный эффект") и, следовательно, к облегчению окисления.

На основании данных электрохимических измерений и полуэмпирических расчетов можно было бы ожидать наличия батохромного сдвига самой длинноволновой полосы поглощения в УФ-спектрах комплексов при переходе от модельного комплекса к полимерному. Спектр поглощения модельного комплекса $[\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2(\text{bQ})]$ характеризуется наиболее длинноволновой полосой при 530 нм, которая соответствует процессу, связанному с переносом электрона при возбуждении с металла на бихинолильный лиганд [22]. Спектр поглощения раствора полимерного комплекса $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ в МП (рис. 4) имеет наиболее длинноволновую полосу в той же области, т.е. батохромного сдвига не наблюдается. Анализ рассчитанных методом теории функционала плотности молекулярных орбиталей модельных комплексов $[\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2(\text{biQ})]$ и $[\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2(\text{biQa})]$ в рамках присущей им группы симметрии C_2 показал, что их ВЗМО и НСМО преобразуются по разным не-приводимым представлениям этой группы. Таким образом, самый длинноволновый переход между ВЗМО и НСМО в УФ-спектрах оказывается запрещенным по симметрии, вследствие чего уменьшение щели между ВЗМО и НСМО не проявляется в УФ-спектре.

Наблюдаемый сильный катодный сдвиг потенциалов окисления Ru-центров в $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ позволяет надеяться, что он может найти применение в электрокатализе, поскольку каталитически активные центры Ru^{4+} могут быть получены при невысоких анодных потенциалах, что часто

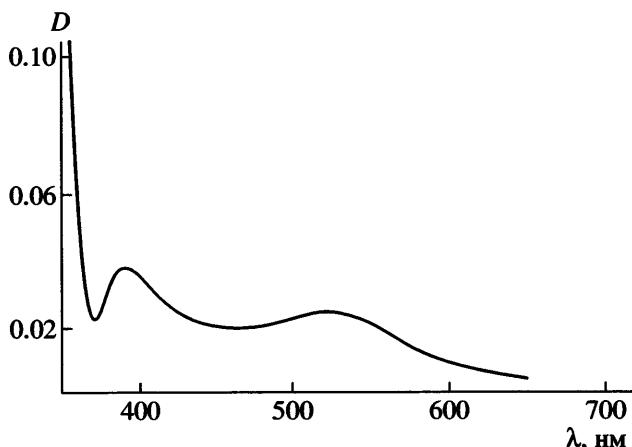


Рис. 4. Спектр поглощения раствора полимерного комплекса $\text{Ru}(\text{biPy})_2\text{-ПАК}$ в МП (концентрация 0.8×10^{-5} моль/л).

бывает важно с точки зрения селективности катализитического процесса.

Таким образом, в работе осуществлен синтез новых форполимеров полибензоказинонов, полиамидокислот с бихинолильными звеньями в основной цепи, и получены их металлокомплексные комплексы с $\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2$.

Исследование электрохимических свойств указанных полимерных и модельных комплексов показало, что процессы восстановления бихинолильных лигандов и окисления $\text{Ru}^{2+/3+}$ и $\text{Ru}^{3+/4+}$ в металлокомплексах протекают значительно легче по сравнению с модельными комплексами.

С помощью квантово-химических расчетов показано, что эти эффекты связаны с упрочнением связи между ионом Ru^{2+} и бихинолильным лигандом полимерного комплекса и с уменьшением электрохимической щели между ВЗМО и НСМО с ростом степени полимеризации n . Показано, что электронный переход между ВЗМО и НСМО запрещен по симметрии, вследствие чего уменьшение щели между ВЗМО и НСМО с увеличением n невозможно наблюдать в УФ-спектре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeldin M., Wynne K.J., Allcock H.R. Inorganic and Organometallic Polymers. ACS Symp. Ser. 1988. P. 360.
2. Peng Z., Gharavi A.R., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 4622.

3. Saitoh Y., Yamamoto T. // Chem. Lett. 1995. P. 785.
4. Balzani V., Bolletta F., Ciano M. // J. Chem. Ed. 1983. V. 60. P. 447.
5. Farah A.A., Veinot J.G.C., Najman M., Pietro W.J. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2000. V. 37. P. 1507.
6. Yamamoto T., Maruyama T., Zhou Z. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 4832.
7. Rasmussen S.C., Thompson D.W., Singh V. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 3449.
8. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Тихонова Л.Ю., Михайлова М.В., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 197.
9. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
10. Juris A., Balzani V., Barigelli F., Campagna S., Belser P., Von Zelewsky A. // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 84. P. 85.
11. Hoffmann R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1397; 1964. V. 40. P. 2745, 2474.
12. Parr R.G., Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
13. Belser P., von Zelewsky A. // Helv. Chim. Acta. 1980. V. 63. P. 1675.
14. Ahlrichs R., Bär M., Haser M., Horn H., Kolmel C. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 162. P. 165.
15. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829.
16. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785.
18. Andrae D., Haeussermann U., Dolg M. // Theor. Chim. Acta. 1991. V. 97. P. 247.
19. Гойхман М.Я., Гофман И.В., Подешво И.В., Александрова Е.Л., Поздняков А.О., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1045.
20. Yu S.C., Gong X., Chan W. // Macromolecules. 1998. V. 31 № 17. P. 5639.
21. Магдесиева Т.В., Бутин К.П. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 4. С. 387.
22. Islam A., Ikeda N., Yoshimura A., Ohno T. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 3093.

Synthesis and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes with Biquinoline-Containing Polyamic Acids—Polybenzoxazinone Prepolymers

M. Ya. Goikhman*, I. V. Podeshvo*, T. V. Magdesieva**,
O. M. Nikitin**, **K. P. Butin**, A. V. Yakimanskii*, and V. V. Kudryavtsev*

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

***Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—New polyamic acids with biquinoline units in the backbone, which are prepolymers of polybenzoxazinones, as well as their metal–polymer complexes containing $\text{Ru}^{2+}(\text{biPy})_2$, were prepared. The electronic structure of these polymers was studied with the use cyclic voltammetry, electronic absorption spectroscopy, and quantum-chemical calculations, and the location sites of electronic changes upon electrochemical reduction and oxidation were determined.