

УДК 546.96:546.02:544.342

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ  
В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ru/Zn КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ <sup>31</sup>P ЯМР**© 2011 Г.А. Костин<sup>1,2\*</sup>, А.О. Бородин<sup>1</sup>, С.В. Ткачев<sup>1</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 26 мая 2010 г.

С доработки — 21 февраля 2011 г.

На основании данных <sup>31</sup>P ЯМР проведено количественное описание равновесий в системе  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_3]\text{—Py}$  и определены константы равновесий диссоциации исходного комплекса и замещения органического лиганда. Установлено, что устойчивость гетерометаллических комплексов возрастает при переходе от ТФФО к пиридину. Структурно охарактеризован смешанно-лигандный комплекс  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_2\text{Py}]$  и показано, что первой замещается молекула ТФФО, находящаяся в *транс*-положении к  $\mu_2$ -мостиковой гидроксо-группе.

**Ключевые слова:** рутений, цинк, гетерометаллические комплексы, замещение лигандов, структурный анализ.

Ранее нами был синтезирован ряд гетерометаллических комплексов  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHML}_3]$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ;  $L =$  трифенилфосфиноксид (ТФФО), пиридин (Py)) [1–3] и показано, что некоторые из этих соединений могут служить прекурсорами для получения гетерометаллических порошков [2]. Поскольку одним из ключевых факторов при нанесении прекурсоров на носители из раствора является их устойчивость, в продолжение этих исследований в настоящей работе были охарактеризованы равновесия диссоциации и замещения лигандов в системе  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHM}(\text{TFFO})_3]\text{—Py}$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Все реагенты и растворители, использованные в работе, были квалификации не ниже ХЧ. Соединения  $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_3]$  синтезировали по описанным ранее методикам [1, 4]. Для проведения ЯМР эксперимента точную навеску  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_3]$  растворяли в заданном объеме  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или свежеприготовленного раствора пиридина в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ЯМР спектры снимали в течение 30 мин после растворения навески.

**Синтез  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_2\text{Py}]$ .** Навески  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (29,3 мг,  $10^{-4}$  моль),  $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (41,2 мг,  $10^{-4}$  моль) и ТФФО (83,8 мг,  $3 \cdot 10^{-4}$  моль) перемешивали в течение 15 мин в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . После отделения осадка  $\text{NaNO}_3$  к полученному раствору добавляли 0,17 мл 0,8 М раствора пиридина в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и перемешивали в течение 30 мин. После добавления к этому раствору 5 мл гептана получили 54 мг желтого мелкокристаллического осадка (52,3 %).

Для  $\text{C}_{41,5}\text{H}_{37}\text{Cl}_1\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Zn}_1\text{Ru}_1$  вычислено, %: С 46,3, Н 3,4, N 7,8. Найдено, %: С 46,6, Н 3,7, N 7,7.

\* E-mail: kostin@niic.nsc.ru

Кристаллографические параметры структуры  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})_2\text{Py}] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Брутто-формула	$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_1\text{Zn}_1 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Молекулярный вес	1075,60
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	12,1144(4), 12,9141(3), 17,5800(6)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	69,731(1), 80,031(1), 66,176(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2358,4(1)
<i>Z</i>	2
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,515
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,018
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	1,84—25,68
Интервалы индексов отражений	$-14 < h < 13$ , $-15 < k < 15$ , $-21 < l < 21$
Число измерен. / независ. отражений / $R_{\text{int}}$	18710 / 8908 / 0,0216
Число уточняемых параметров	582
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0,0387 / 0,1173
$R_1 / wR_2$ (по всем отражениям)	0,0522 / 0,1249
GOOF	1,099
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ , е·Å <sup>-3</sup>	0,887 / -0,548
Размеры кристалла, мм	0,25×0,20×0,15
<i>T</i> , К	293

ИК ( $\omega$ , см<sup>-1</sup>): 3470  $\nu(\text{OH})$ , 1905  $\nu(\text{NO})$ , 1421, 1436  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ , 1334, 1311  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ , 1120  $\nu(\text{PO})$ , 823, 819  $\delta(\text{NO}_2)$ .

Монокристалл соединения, пригодный для анализа, получен медленной диффузией гептана в раствор комплекса в хлористом метиле. Кристаллическая структура монокристалла, отобранного для рентгеноструктурного эксперимента, идентична строению массы образца по данным порошковой дифрактограммы.

Спектры <sup>31</sup>P исследованных образцов сняты на спектрометре фирмы Bruker-MSL300 с рабочей частотой для фосфора 127,47 МГц. Использовали 90°-импульс длительностью 20 мкс и обратной развязкой от протонов. Задержка между возбуждающими импульсами равнялась 10 с, развертка — 25 кГц. Химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P измеряли относительно внешнего стандарта — 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Положительные сдвиги соответствуют смещению сигнала в слабое поле. Дифракционные измерения проводили на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex CCD при температуре 100 К (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\phi$ , $\omega$ -сканирование). Поглощение учтено с помощью комплекса программ SADABS [5]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по комплексу программ SHELXTL [5]. Положение атомов водорода вычислено геометрически и уточнено в изотропном приближении. Кристаллографические данные приведены в таблице. Структура комплекса депонирована в CCDC (№ 776165).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Диссоциация комплекса  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})_3]$ .** Независимо от концентрации в <sup>31</sup>P ЯМР спектрах растворов  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})_3]$  в хлористом метиле наблюдается один сигнал от атомов фосфора, однако положение этого сигнала (полуширина линий находится в диапазоне от 70 до 120 Гц) сдвигается в сильное поле от 35,5 до 32 м.д. при разбавлении раствора (рис. 1). В то же время в спектрах растворов чистого лиганда положение сигнала (28,7 м.д.) и полуширина линии (30 Гц) не зависят от концентрации ТФФО ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  М—0,2 М). Исходя из этого можно заключить, что изменения в спектрах растворов комплекса свидетель-

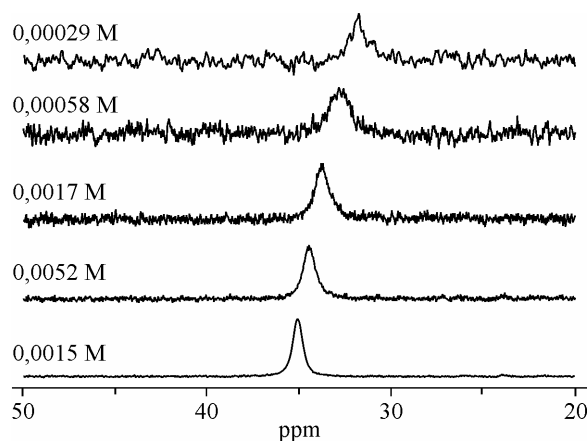


Рис. 1. Изменения в спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР в зависимости от концентрации  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_3]$

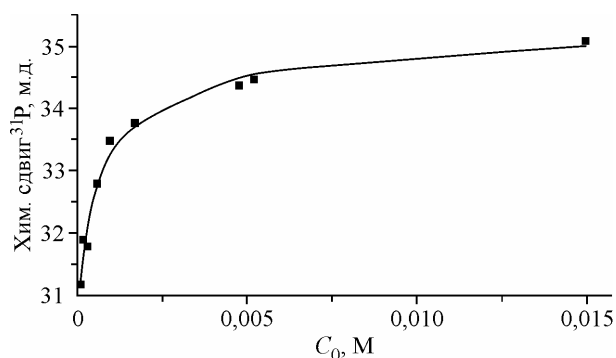


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) зависимость химического сдвига от концентрации Ru/Zn комплекса

ствуют о наличии быстрого обмена между координированными молекулами ТФФО и свободными, образующимися при диссоциации комплекса в растворе. Данный обмен может быть описан следующими уравнениями:



и



которые характеризуются концентрационными константами  $K_{1d}$  и  $K_{2d}$  соответственно.

В предположении, что химический сдвиг координированных молекул ТФФО одинаков для всех комплексных форм, его усредненное значение определяется выражением  $\delta_{\text{cp}} = \delta_{\text{к}} \cdot (1 - X_{\text{св}}) + \delta_{\text{св}} \cdot X_{\text{св}}$ , где  $\delta_{\text{к}}$  и  $\delta_{\text{св}}$  — химический сдвиг для координированной и свободной молекулы ТФФО соответственно;  $X_{\text{св}} = [\text{L}]/3C_0$  — мольная доля некоординированного ТФФО. Исходя из уравнений материального баланса по металлу (формы  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{TFFO})_n]$  обозначены как  $\text{ML}_n$ )

$$C_0 = [\text{ML}_3] + [\text{ML}_2] + [\text{ML}] = [\text{ML}_3](1 + K_{1d}/[\text{L}] + K_{1d} \cdot K_{2d}/[\text{L}]^2) \quad (3)$$

и лиганду

$$3C_0 = 3[\text{ML}_3] + 2[\text{ML}_2] + [\text{ML}] + [\text{L}] = [\text{L}] + [\text{ML}_3](3 + 2K_{1d}/[\text{L}] + K_{1d} \cdot K_{2d}/[\text{L}]^2), \quad (4)$$

равновесная концентрация  $[\text{L}]$  в неявном виде задается уравнением

$$\frac{3C_0 - [\text{L}]}{C_0} = \frac{3[\text{L}]^2 + 2K_{1d}[\text{L}] + K_{1d} \cdot K_{2d}}{[\text{L}]^2 + K_{1d}[\text{L}] + K_{1d}K_{2d}} \quad (5)$$

и зависит только от исходной концентрации  $C_0$  и констант равновесия реакций (1) и (2).

Определение  $\delta_{\text{к}}$ ,  $K_{1d}$  и  $K_{2d}$  проводили, минимизируя сумму среднеквадратичных отклонений  $(\delta_{\text{cp}}^{\text{ЯМР}} - \delta_{\text{cp}}^{\text{расч}})^2$  нелинейным МНК. В качестве начальной итерации для параметров  $\delta_{\text{к}}$  и  $K_{1d}$  были использованы величины, полученные из линейной аппроксимации  $(\delta_{\text{cp}} - \delta_{\text{св}}) = a - b/\sqrt{C_0}$ , где  $a = (\delta_{\text{к}} - \delta_{\text{св}})$ ,  $b = (\delta_{\text{к}} - \delta_{\text{св}}) \cdot \sqrt{K_{1d}}/3$ , аналогично [6] и в приближении малой степени диссоциации комплекса  $\text{ML}_3$ . Начальное значение  $K_{2d}$  принято равным начальному значению  $K_{1d}$ .

Расчитанные значения  $\delta_{\text{к}} = 35,5$  м.д.,  $K_{1d} = 4,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{2d} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  хорошо описывают зависимость  $\delta_{\text{cp}}$  от  $C_0$  — отклонения расчетных химических сдвигов от экспериментальных для всех точек не превышают 0,2 м.д. (рис. 2). Разница между величиной химического сдвига свободного лиганда и ТФФО в составе комплексов  $\text{ML}_n$  составляет 6,8 м.д., что характерно для нейтральных комплексов ТФФО с "мягкими" донорами [6—8]. Для ионных комплексов с ме-

таллами  $[\text{Zn}(\text{R}_3\text{PO})_4](\text{ClO}_4)_2$  или сильными кислотами  $\text{R}_3\text{POH}^+\text{X}^-$  изменения химического сдвига в спектрах  $^{31}\text{P}$  превышают 20 м.д. [ 6 ].

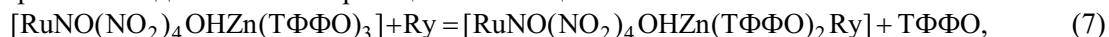
Согласно данным рентгеноструктурного анализа [ 1 ], в исходном комплексе  $\text{Zn}^{2+}$  находится в искаженно-октаэдрическом окружении атомов кислорода трех групп  $\text{PO}$ , двух  $\text{N,O}$  мостиковых групп  $\text{NO}_2$  и  $\mu_2$  мостиковой гидроксогруппы. Диссоциация с образованием форм  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})_n]$  ( $n = 1, 2$ ) должна сопровождаться понижением координационного числа  $\text{Zn}^{2+}$ . Вероятно, с этим связано увеличение последовательных констант диссоциации ( $K_{1d} < K_{2d}$ ) при образовании формы  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})]$  с координационным числом  $\text{Zn}^{2+}$ , равным 4.

Константы диссоциации для процесса



(ТОФО — триоктилфосфиноксид;  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ ), рассчитанные на основании данных [ 9 ] об экстракции гетерометаллических комплексов в гептан, находятся в диапазоне  $(1,5—2,8) \cdot 10^{-2}$ , что на два порядка выше величины  $K_{1d}$ , полученной в данной работе. Различие может быть связано как с изменением полярности растворителя, так и с изменением донорных свойств лиганда.

**Равновесия замещения лигандов в системе  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHMZn}(\text{ТФФО})_3]—[\text{RuNO} \times (\text{NO}_2)_4\text{OHZnP}_3]$ .** При добавлении пиридина в раствор  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHMZn}(\text{ТФФО})_3]$  сигнал в спектре  $^{31}\text{P}$  смещается в сторону сильного поля и при 200-кратном молярном избытке пиридина практически совпадает со спектром свободного лиганда как по положению, так и по ширине линии. По аналогии с вышеизложенным, подобное изменение ЯМР спектров может быть описано тремя последовательными реакциями замещения:



с концентрационными константами равновесия  $K_1—K_3$ . Обработку экспериментальной зависимости  $\delta_{\text{cp}}—C_{\text{Py}}$  проводили нелинейным МНК с учетом равновесий (1), (2) и величин  $\delta_{\text{к}}$ ,  $K_{1d}$ ,  $K_{2d}$ , определенных ранее. Рассчитанные значения ( $K_1 = 29,0$ ,  $K_2 = 1,1$ ,  $K_3 = 0,13$ ) описывают экспериментальную кривую с отклонениями расчетных химических сдвигов от экспериментальных не выше 0,3 м.д. (рис. 3). Вклад равновесий диссоциации (1) и (2) в материальный баланс не превышает 10 % при  $C_{\text{Py}} < 0,5C_0$ , при  $C_{\text{Py}} > C_0$  влиянием диссоциации исходного комплекса можно пренебречь. Значение общей константы замещения трех молекул ТФФО на три молекулы пиридина ( $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 4,2 > 1$ ) свидетельствует о том, что образование гетерометалличе-

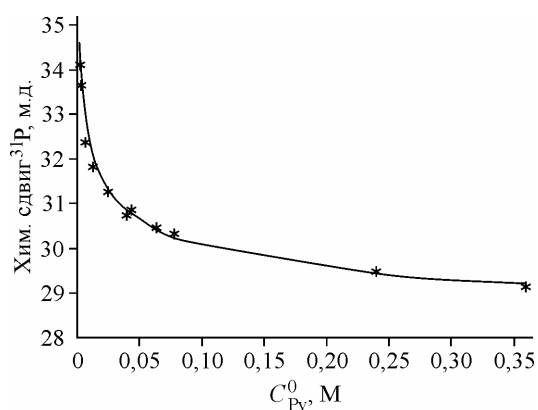


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) зависимость химического сдвига от концентрации пиридина в системе  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \times \text{OHZn}(\text{ТФФО})_3]$

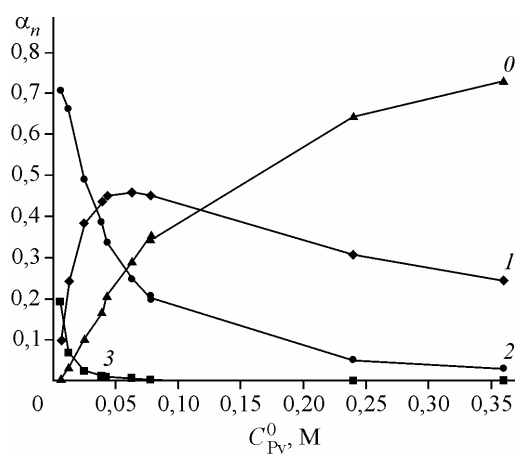
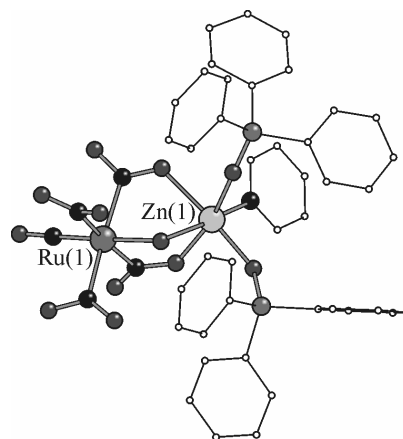


Рис. 4. Доля комплексных форм  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \times \text{OHZn}(\text{ТФФО})_n\text{Py}_{3-n}]$  ( $n = 0—3$  соответствует кривым на рисунке) в зависимости от концентрации пиридина

Рис. 5. Строение смешанно-лигандного комплекса  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \times \text{OHZn}(\text{ТФФО})_2\text{Py}]$ . Атомы водорода не показаны



ских комплексов  $\text{RuZnL}_3$  более выгодно в случае пиридина.

Наличие полного набора констант  $K_1$ — $K_3$  позволяет оценить относительную долю  $\alpha_n$  каждой из форм  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \times \text{OHZn}(\text{ТФФО})_n\text{Py}_{3-n}]$  ( $n = 0$ — $3$ ) в общей концентрации в зависимости от концентрации пиридина (рис. 4). Форма с  $n = 2$  доминирует в растворе (до 70 %) в узком интервале концентраций при  $C_{\text{Py}}/C_0 \approx 1$  и может быть выделена в виде индивидуальной твердой фазы при осаждении небольшим количеством диэтилового эфира. При 10-кратном избытке пиридина по отношению к комплексу преобладает форма  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})\text{Py}_2]$  (около 40 %), присутствующая в растворе вместе с  $[\text{RuNO} \times (\text{NO}_2)_4\text{OHZn}(\text{ТФФО})_2\text{Py}]$  и  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHZnPy}_3]$ . Однако выделить форму с  $n = 1$  в виде отдельной фазы не удалось — согласно данным элементного анализа и РФА при осаждении диэтиловым эфиром или гептаном из растворов с  $C_{\text{Py}}/C_0 = 10$ — $15$  образуется только комплекс с тремя молекулами пиридина, что может быть обусловлено его меньшей растворимостью. Вклад формы с  $n = 0$  в материальный баланс становится существенным ( $> 10$  %) при 6-кратном мольном избытке пиридина, при  $C_{\text{Py}}/C_0 > 100$  форма  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OHZnPy}_3]$  доминирует в растворе ( $> 90$  %).

**Структура смешанно-лигандного комплекса  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OHZn}(\text{ТФФО})_2\text{Py}]$ .** Согласно данным РСА (рис. 5), первая молекула пиридина замещает молекулу ТФФО, находящуюся в *транс*-положении по отношению к мостиковой гидроксо-группе. Как и в комплексах с тремя одинаковыми лигандами (ТФФО или пиридин), для цинка реализуется тип координации 4+2 с тетраэдрическим искажением полиэдра. Короткие расстояния ( $\text{Zn—N}$ ,  $\text{Zn—OH}$ ,  $\text{Zn—OP}$ ) лежат в диапазоне 2,011(2)—2,063(4) Å, длины связей  $\text{Zn—ONO}$  составляют 2,354(2) и 2,295(1) Å, центральные углы при атоме цинка  $\text{L—Zn—L}$  ( $\text{L}$  — органический лиганд) больше  $90^\circ$  (93,6(1)—98,4(1) $^\circ$ ). Длины связей  $\text{Zn—OP}$  (2,021(2) и 2,042(2) Å) несколько больше, чем в комплексе с тремя молекулами ТФФО (1,995 Å), тогда как связь  $\text{Zn—N}$  (2,063(4) Å) короче по сравнению с комплексом с тремя молекулами пиридина (2,120 Å). Расстояние  $\text{Zn—Ru}$  в смешанно-лигандном комплексе (3,378(2) Å) промежуточное между таковыми для комплексов с одинаковыми лигандами (3,383 Å для комплекса с ТФФО и 3,376(4) Å — с пиридином).

ИК спектр  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OHZn}(\text{ТФФО})_2\text{Py}]$  косвенно подтверждает его смешанно-лигандное строение. При переходе от  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OHZn}(\text{ТФФО})_3]$  к смешанно-лигандному комплексу и далее к  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OHZnPy}_3]$  частоты валентных колебаний нитрозо- (1894, 1905, 1909  $\text{cm}^{-1}$ ) и гидроксо-группы (3464, 3470, 3481  $\text{cm}^{-1}$ ) рутениевого фрагмента монотонно возрастают. В области характеристических колебаний бензольных колец в ИК спектре смешанно-лигандного комплекса присутствуют две полосы, соответствующие ТФФО (1589  $\text{cm}^{-1}$ ) и пиридину (1608  $\text{cm}^{-1}$ ), положения которых близки к таковым в спектрах фосфиноксидного (1591  $\text{cm}^{-1}$ ) и пиридинового (1609  $\text{cm}^{-1}$ ) комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kostin G., Borodin A., Emelyanov V. et al. // J. Mol. Struct. — 2007. — **837**. — P. 63.
2. Костин Г.А., Бородин А.О., Шубин Ю.В. и др. // Координац. химия. — 2009. — **35**, № 1. — С. 57.
3. Костин Г.А., Бородин А.О., Куратьева Н.В. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 3. — С. 598.
4. Звягинцев О.Е., Синицын Н.М., Пичков В.Н. // Радиохимия. — 1964. — **6**. — С. 619.
5. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. — Madison, Wisconsin, USA.
6. Zeldin M., Mehta P., Vernon V. // Inorg. Chem. — 1979. — **18**, N 2. — P. 463.
7. Grim S.O., Satek L.C., Tolman C.A., Jesson J.P. // Inorg. Chem. — 1975. — **14**. — P. 656.
8. Grim S.O., Satek L.C. // J. Coord. Chem. — 1976. — **6**. — P. 39.
9. Торгов В.Г., Шульман Р.С., Стоянов Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. — 2003. — **48**, № 6. — С. 1024.