

УДК 542.91:546.96:548.736

**СТРОЕНИЕ И СИНТЕЗ *транс*-ДИАММИНОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ  
[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] И [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O**© 2008 М.А. Ильин<sup>1,2\*</sup>, В.А. Емельянов<sup>1,2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 29 января 2008 г.

С доработки — 17 марта 2008 г.

Проведено термогравиметрическое исследование процесса термолиза (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ru(NO)Cl<sub>5</sub>] в атмосфере гелия, разработана методика синтеза *транс*-диамминокомплекса *ос*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (**I**) с выходом ~70 %. В процессе перекристаллизации **I** из водного раствора выделен *транс*-акванитрозокомплекс [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl·H<sub>2</sub>O (**II**). Строение соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа: пространственная группа *Pbcn*, *a* = 6,607(1), *b* = 11,255(2), *c* = 9,878(2) Å (**I**) и пространственная группа *Ima2*, *a* = 8,3032(3), *b* = 8,0890(2), *c* = 15,9192(5) Å (**II**).

**Ключевые слова:** рутений, нитрозокомплексы, амминокомплексы, хлорокомплексы, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Открытие физиологической роли оксида азота(II) привело к возрождению интереса исследователей к изучению нитрозокомплексов переходных металлов. Среди огромного разнообразия нитрозосоединений особое внимание привлекают нитрозоамминокомплексы рутения как наиболее устойчивые и наименее токсичные. Эти соединения и их производные уже сейчас успешно используются в качестве биологически активных препаратов [ 1—4 ].

Интенсивно развивающаяся в последние 20 лет химия фотохимических превращений также не оставила без внимания нитрозосоединения рутения [ 5—9 ], и сейчас ведутся исследования по получению и изучению свойств ион-радикальных солей, сочетающих в себе проводящие (или сверхпроводящие) свойства с фотохромными [ 10, 11 ]. Синтез и исследование солей, содержащих фотохромные и магнитные ионы, открывает возможности для создания полифункциональных фотомагнитных материалов на основе нитрозоамминокомплексов рутения [ 12—15 ]. Устойчивость нитрозоамминов рутения в водных растворах позволяет успешно использовать их в качестве прекурсоров порошков металлических сплавов [ 16 ].

В настоящее время в литературе описаны два диаммина нитрозорутения состава [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] [ 17, 18 ]. Граневой изомер, строение которого определено методом РСА [ 19 ], получается при взаимодействии *цис*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)] с соляной кислотой. Нагревание *гран*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] до 325 °С приводит к его изомеризации. Этот второй изомер является одним из наиболее устойчивых соединений рутения и образуется в качестве промежуточного продукта при термолизе целого ряда соединений: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ru(NO)Cl<sub>5</sub>] (до 330 °С) [ 17 ], [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Ru(NO)Cl<sub>5</sub>] (215 °С) [ 20 ], [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub> (260 °С) [ 21 ], [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub> (310 °С) [ 22, 23 ] [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH][MCl<sub>4</sub>] (M = Pt — 303 °С, M = Pd — 327 °С [ 16 ]). Авторы [ 17 ] выделили этот изомер в чистом виде и охарактеризовали его методами элементного и рентгенофазового анализа, ИК и электронной спектроскопии. Комплекс

\* E-mail: max\_ilyin@ngs.ru

был получен с низким выходом в ходе 10—15-минутного нагревания  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  в токе азота при 320—330 °С. На основании проведенного исследования был сделан вывод о высокой симметрии этого изомера и предложено его осевое строение (*транс*-квадрат  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ). Все же, по мнению авторов, окончательно и однозначно заключение о строении этого изомера может быть дано только на основе рентгеноструктурных данных. Авторы остальных работ не ставили целью разработку методики синтеза этого соединения, а выводы о его образовании были сделаны на основе данных по потере массы и подтверждены методами ИК спектроскопии и РФА.

Среди аквакомплексов рутения нитрозодиамминового ряда известен лишь изомер  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в котором координированные молекулы аммиака находятся в *цис*-положении друг к другу. Кристаллическая структура этого комплекса сравнительно недавно установлена методом РСА [24].

Цель настоящей работы — разработка метода синтеза термически устойчивого изомера  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  (соединение **I**) и установление его строения методом РСА, а также установление строения продукта его акватации в водном растворе (соединение **II**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный для проведения экспериментов нитрозопентахлорорутенат аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  был синтезирован с выходом ~97 % из треххлористого рутения марки "ч." с содержанием Ru 46,51 % по методике [25]. Полученный препарат растворяли в минимальном количестве воды, добавляли двукратный объем этилового спирта и отделяли переосажденный комплекс на стеклянном фильтре. Осадок промывали спиртом и ацетоном и сушили на воздухе.

Термогравиметрический анализ был выполнен на приборе Q-1000 в атмосфере гелия. Навеску вещества ~150 мг помещали в кварцевый тигель и нагревали со скоростью 8 °С/мин.

**Синтез *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$**  (комплекс **I**, *ос*-трихлородиамминнитрозорутений). Навеску  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  (~1 г) насыпали на дно кварцевой чашки равномерным слоем толщиной 1—2 мм. Чашку закрывали часовым стеклом и помещали в муфельную печь ПТ-2 с цифровым терморегулятором ВАРТА ТП 400, нагретую до 330 °С. Оптимальное время выдерживания образца в печи составляло 2,5—3 ч.

К полученному продукту, охлажденному до комнатной температуры, добавляли ~10 мл дистиллированной воды, подкисленной 2—3 каплями  $\text{HCl}_{\text{конц}}$ , и перемешивали полученную смесь в течение 10 мин. Остаток малорастворимого в воде целевого комплекса отделяли на стеклянном фильтре (16 пор), промывали 10—15 мл воды, 1—2 мл этилового спирта и 1—2 мл ацетона, после чего сушили на воздухе и взвешивали.

Для очистки ~0,5 г полученного комплекса растворяли при нагревании до ~90 °С и постоянном перемешивании в 300 мл 0,1 М раствора  $\text{HCl}$ , фильтровали горячий раствор через стеклянный фильтр и упаривали до объема ~10 мл. Полученный раствор оставляли при комнатной температуре. Из раствора медленно (в течение 2—3 суток) выделяется кирпично-красный осадок **I**. Его отделяли на стеклянном фильтре (16 пор), промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  после перекристаллизации ~70 % в расчете на исходный  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ .

**Выращивание монокристалла  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$**  (комплекс **II**, моногидрат хлорида 1-нитрозо-2,4-дихлоро-3,5-диаммин-6-акварутения(II)). Коричнево-красный маточный раствор, оставшийся после перекристаллизации **I**, концентрировали до объема ~1 мл при комнатной температуре и оставляли в стаканчике, накрытом часовым стеклом. Через неделю из раствора выделились оранжево-красные кристаллы комплекса **II**, пригодные для исследования методом РСА.

Граневой изомер  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  получали по методике [17], после чего перекристаллизовывали его из 0,01 М раствора  $\text{HCl}$ .

ИК спектры синтезированных комплексов регистрировали на Фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области 4000—375  $\text{cm}^{-1}$  и Vertex 80 в области 600—80  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы для съемки готовили по стандартной методике прессованием навесок в таблетки с KBr.

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	I	II
Температура, К	293(2)	296(2)
$a, b, c, \text{Å}$	6,607(1), 11,255(2), 9,878(2)	8,3032(3), 8,0890(2), 15,9192(5)
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>	<i>Ima2</i>
$Z$	4	4
$V, \text{Å}^3$	734,5(2)	1069,21(6)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,455	1,910
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3,142	2,184
$F(000)$	520	600
Диапазон $\theta$ , град.	3,58—24,96	4,35—30,01
Диапазон $h, k, l$	$-7 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11, -9 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 15$
Число измеренных рефлексов	1924	4577
Число независимых рефлексов [ $R(\text{int})$ ]	624 [0,0374]	1505 [0,0163]
Область съемки по $\theta$ , град.	24,96	25,00
Полнота сбора данных	96,6 %	98,5 %
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	
Число уточняемых параметров	40	66
$S$ -фактор по $F^2$	0,960	1,260
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0,0444	0,0311
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0,1047	0,0797
$R1$ (все данные)	0,0745	0,0353
$wR2$ (все данные)	0,1122	0,0907

Рентгенографические исследования соединений проведены на дифрактометре ДРОН-3М ( $R = 192$  мм,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов  $2\theta$  от  $5$  до  $50^\circ$  при комнатной температуре. Дифрактограммы всех синтезированных комплексов полностью проиндексированы по данным монокристалльных исследований, что подтверждает однофазность полученных продуктов.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при комнатной температуре на автоматических четырехкружных дифрактометрах ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) CAD-4 (для I) и Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (для II).

Обе структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для II) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [26].

Кристаллографические характеристики и основные показатели уточнения представлены в табл. 1, координаты атомов с величинами эквивалентных тепловых колебаний — в табл. 2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  и синтез  $oc$ - $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ .** Имеющиеся в литературе сведения о термоллизе  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  несколько противоречивы. В статье [27] приведена термограмма этого соединения на воздухе и утверждается, что при нагревании  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  до  $300^\circ\text{C}$  происходит потеря сразу двух молекул  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , т.е. получается, что в ходе термоллиза диамминокомплекс не образуется. Промежуточные продукты в работе не исследовали, а конечным продуктом разложения являлся диоксид рутения. В то же время авторам

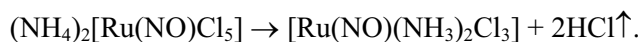
Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры ( $\text{Å}^2$ )

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}$
<i>oc</i> - $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ (I)				
Ru(1)	0,0000	0,13177(8)	0,7500	0,0250(3)
Cl(1)	0,2710(3)	0,1281(3)	0,9075(2)	0,0359(5)
Cl(2)	0,0000	-0,0758(3)	0,7500	0,0433(8)
N	0,0000	0,2956(12)	0,7500	0,034(2)
O	0,0000	0,3814(11)	0,7500	0,065(3)
N(1)	-0,2097(11)	0,1200(9)	0,9083(7)	0,0404(17)
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)				
Ru(1)	-0,2500	-0,26664(3)	-0,484450(18)	0,02383(12)
Cl(1)	0,03263(12)	-0,25229(9)	-0,49205(19)	0,0375(4)
N(1)	-0,2500	-0,0644(8)	-0,4001(4)	0,0343(13)
O(1W)	-0,2500	-0,0902(7)	-0,5757(4)	0,0323(10)
N	-0,2500	-0,4105(8)	-0,4047(4)	0,0350(13)
O	-0,2500	-0,4958(8)	-0,3492(4)	0,0671(14)
N(2)	-0,2500	-0,4409(8)	-0,5823(4)	0,0353(12)
Cl	-0,0242(3)	-0,8623(3)	-0,24520(16)	0,0465(5)
O(2W)	0,0000	-0,5000	-0,1697(3)	0,0403(8)

работы [ 17 ] нагреванием  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  в атмосфере азота при 320—330 °С в течение 10—15 мин удалось получить  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , но выход продукта в статье не указан.

Мы провели исследование процесса термолиза  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  в атмосфере гелия. Термограмма (рис. 1) в целом хорошо согласуется с приведенной в [ 27 ] для термолиза этого соединения на воздухе. Комплекс разлагается в три плохо разделенные ступени с максимумами эндотермического эффекта при 370, 394 и 414 °С. В воздушной атмосфере первые два эффекта наблюдаются при несколько более низкой температуре (на 40 и 29 °С соответственно), третий — при 420 °С, а заканчивается термолиз сильным экзотермическим эффектом при 455 °С. Мы провели исследование промежуточного продукта, полученного нагреванием  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  до 340 °С, выдерживанием при этой температуре в течение 30 мин и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в атмосфере гелия. Дифрактограмма и ИК спектр промытого водой и высушенного продукта в основном соответствуют приведенным в работах [ 17, 18 ] для *oc*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ . То есть первая ступень потери массы на термограмме  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  отвечает потере двух молекул хлороводорода и может быть описана следующим уравнением:



Поведение диаминокомплекса при дальнейшем нагревании хорошо согласуется с описанным нами в [ 23 ] для  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , образующегося в ходе детально исследованного процесса термолиза  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Различие состоит лишь в небольшом смещении максимумов двух последовательно наблюдающихся эндотермических эффектов. Для продукта, получающегося при термолизе  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ , они смещены в область более высоких температур на 27 и 13 °С соответственно. По данным [ 23 ], на первой из этих стадий происходит отщепление еще одной молекулы хлороводорода и молекулы аммиака с образованием полимерного амидохлорида нитрозорутения состава  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ . На последней стадии (максимум при 414 °С) комплекс претерпевает полное разрушение с удалением нитрозогруппы. По данным РФА, продукт, полученный в результате полного разрушения  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  в инертной атмосфере, представляет смесь металлического рутения и его диоксида. Масса остатка со-

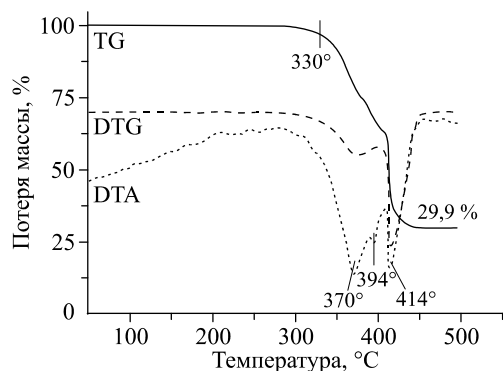


Рис. 1. Термогравиграмма  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  в атмосфере гелия

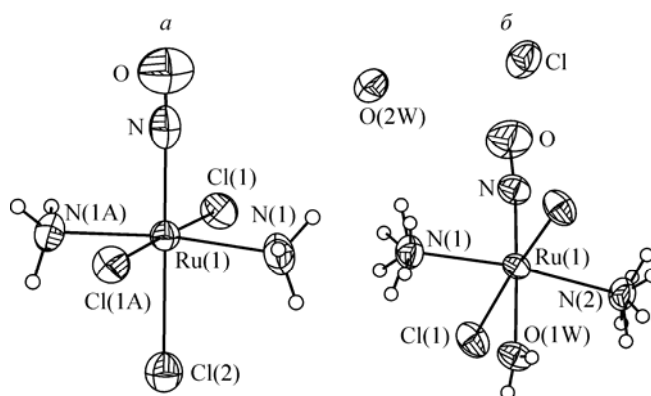


Рис. 2. Строение комплексных частиц в *транс*-диамминокомплексах нитрозорутения: *a* — I, *б* — II

ставляет 29,9 %, что несколько больше, чем рассчитано на чистый металл (29,4 %), но заметно меньше, чем требуется для эквимольной смеси  $\text{RuO}_2 + \text{Ru}$  (34,0 %), которая получается при термолитзе  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Основываясь на результатах термогравиметрического исследования, мы провели ряд экспериментов, позволивших оптимизировать условия получения  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  термическим разложением  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  на воздухе. В ходе проведенных экспериментов мы варьировали три параметра: температуру нагрева в печи, время выдерживания образца и степень открытости системы. Контроль за полнотой прохождения процесса осуществляли периодическим взвешиванием образцов (расчетная потеря массы 21,2 %).

Установлено, что для синтеза соединения I с наибольшим выходом (~70 % после перекристаллизации) нагревание  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  необходимо проводить в "полузакрытой" системе (в чашке, накрытой часовым стеклом) при температуре 330 °C в течение 2,5—3 ч. Снижение температуры требует значительного увеличения времени проведения процесса. Увеличение температуры на 5—10 °C или использование открытой системы значительно сокращает время достижения расчетной потери массы, но снижает выход целевого продукта. Получающиеся при этом образцы содержат заметные количества как исходного  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ , так и продукта разложения соединения I  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ , что установлено методами РФА, ИК и ЯМР спектроскопии. Такое влияние температуры на ход процесса не удивительно, поскольку ступени разложения  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  очень плохо разделены (рис. 1). Использование "полузакрытых" систем приводит к тому, что термолитз идет в атмосфере хлороводорода, смещающего в обратную сторону равновесие реакции разложения целевого продукта с образованием полимерного амидохлорида нитрозорутения.

**Описание кристаллических структур.** Строение комплексов I и II установлено методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура I построена из нейтральных комплексов  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , структура II — из комплексных катионов  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ , внешнесферных анионов  $\text{Cl}^-$  и молекул кристаллизационной воды. Строение комплексных частиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3. Координационный полиэдр рутения в обоих структурах — искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого попарно в *транс*-положениях находятся по два атома хлора и по два атома азота молекул аммиака. Аксиальные позиции заняты нитрозогруппой и координированными хлорид-ионом (для I) или молекулой воды (для II).

Замещение координированного хлорид-иона на воду в *транс*-положении к NO при переходе от I к II приводит к следующим изменениям в ИК спектрах (табл. 4). Максимум полосы поглощения валентных колебаний нитрозогруппы  $\nu(\text{NO})$  смещается на  $20 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область, в области валентных колебаний воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  проявляется широкая полоса с максимумом

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в **I** и **II**

Расстояние $d$	<b>I</b>	<b>II</b>	Расстояние $d$	<b>I</b>	<b>II</b>
Ru(1)—N	1,844(13)	1,722(6)	Ru(1)—Cl(1)	2,372(2)	2,353(1)
N—O	0,966(15)	1,122(7)	Ru(1)—Cl(2)	2,336(3)	
Ru(1)—N(1)	2,093(7)	2,116(7)	Ru(1)—O(1W)		2,037(5)
Ru(1)—N(2)		2,100(7)			
Угол $\omega$	<b>I</b>	<b>II</b>	Угол $\omega$	<b>I</b>	<b>II</b>
N—Ru(1)—N(1)	93,6(3)	93,2(3)	N(1)—Ru(1)—Cl(1A)	89,4(2)	
N—Ru(1)—N(2)		95,3(2)	N(2)—Ru(1)—Cl(1)		89,71(5)
N—Ru(1)—Cl(1)	91,00(8)	94,09(6)	Cl(1)—Ru(1)—Cl(2)	89,00(8)	
N—Ru(1)—Cl(2)	180		Cl(1)—Ru(1)—O(1W)		85,91(6)
N—Ru(1)—O(1W)		178,0(3)	N(1)—Ru(1)—Cl(2)	86,4(3)	
O—N—Ru(1)	180	175,4(6)	N(1)—Ru(1)—O(1W)		84,9(2)
N(1)—Ru(1)—N(1A)	172,8(6)		N(2)—Ru(1)—O(1W)		86,6(3)
N(1)—Ru(1)—N(2)		171,5(3)	Cl(1)—Ru(1)—Cl(1A)	178,00(16)	171,83(12)
N(1)—Ru(1)—Cl(1)	90,5(2)	89,68(5)			

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов Cl(1A): **I**:  $-x, y, -z+3/2$ ; **II**:  $-x-1/2, y, z$ .

мом при  $3445 \text{ см}^{-1}$ . Полоса вырожденных деформационных колебаний аммиака  $\delta_d(\text{NH}_3)$  при  $1625 \text{ см}^{-1}$  несколько уширяется и смещается на  $15 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область, что вызвано ее перекрыванием с полосой деформационных колебаний  $\delta(\text{NOH})$ . ИК спектр соединения **I** в целом согласуется со спектрами, описанными в [17, 18] для *транс*-диаммина  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , но есть небольшие отличия в положениях максимумов и числе полос. Наиболее существенным отличием выглядит отсутствие в цитируемых работах полосы  $\delta_d(\text{NH}_3)$  в области  $1620\text{—}1630 \text{ см}^{-1}$ , отчетливо проявляющейся в спектре **I**. Нет этой полосы и в описанных спектрах *цис*-диаммина  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , что удивительно, поскольку он имеет более низкую симметрию. Чтобы разрешить это противоречие, мы синтезировали граневой изомер (*цис*-диаммин)  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  и записали его ИК спектр. Как можно видеть из данных табл. 4, в этом спектре также содержится полоса  $\delta_d(\text{NH}_3)$  с максимумом при  $1630 \text{ см}^{-1}$ . В той же таблице приведены данные для продукта акватации этого комплекса, исследованного в работе [24]. Замена координированного хлорид-иона на воду в *цис*-изомере приводит к таким же изменениям в спектре, как и в случае изомера *транс*-конфигурации, а спектры *транс*-диамминов, как и ожидалось, характеризуются заметно меньшим числом полос.

В структурах комплексов **I** и **II** обе связи Ru—Cl, находящиеся в экваториальной плоскости, эквивалентны ( $2,372(2) \text{ Å}$  для **I**,  $2,353(1) \text{ Å}$  для **II**). Расстояние до атома хлора, находящегося в структуре **I** на *транс*-координате Cl(2)—Ru(1)—N(NO), несколько меньше ( $2,336(3) \text{ Å}$ ), чем расстояние Ru—Cl<sub>эkv</sub>. Это явление наблюдается для всех структурно охарактеризованных нитрозохлорокомплексов рутения, что отмечено в работе [28]. В длинноволновой области ИК спектра комплекса **II** наблюдается одна интенсивная полоса валентных колебаний Ru—Cl при  $346 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре соединения **I**, в соответствии с его строением, — две полосы (при  $330$  и  $289 \text{ см}^{-1}$ ). Более интенсивную широкую полосу ( $330 \text{ см}^{-1}$ ), смещенную относительно  $\nu(\text{Ru—Cl}_{\text{эkv}})$  в **II** на  $16 \text{ см}^{-1}$ , мы также относим к  $\nu(\text{Ru—Cl}_{\text{эkv}})$ , а полосу меньшей интенсивности, значительно смещенную в длинноволновую область (при  $289 \text{ см}^{-1}$ ), — к  $\nu(\text{Ru—Cl}_{\text{акс}})$ .

Средние расстояния Ru—N(NH<sub>3</sub>) в обеих структурах лежат в узком интервале  $2,093\text{—}2,116 \text{ Å}$ , который характерен для большинства нитрозоамминокомплексов рутения [29—32]. Расстояния Ru(1)—N и N—O в структуре **II** составляют  $1,722(6)$  и  $1,122(7) \text{ Å}$  соответственно,

Т а б л и ц а 4

Положение максимумов полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах нитрозодиамминокомплексов рутения

Соединение	$\nu$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\nu$ ( $\text{NH}_3$ )	$\nu$ ( $\text{NO}$ )	$\delta_d$ ( $\text{NH}_3$ )	$\delta_s$ ( $\text{NH}_3$ )	$\rho$ ( $\text{NH}_3$ )
<i>ос</i> -[Ru(NO)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] ( <b>I</b> )		3290 3240 3195	1882	1625 1545	1286	795 761
[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]Cl·H <sub>2</sub> O ( <b>II</b> ) ( <i>транс</i> -диаммин)	3445	3310 3260 3160	1901	1640* 1575	1300	824 784
<i>гран</i> -[Ru(NO)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]		3320 пл. 3270 3190	1884	1630 1560 1530	1322 1299 1272	813 780 пл. 720 пл.
[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]Cl·H <sub>2</sub> O ( <i>цис</i> -диаммин) [ 24 ]	3540 3365	3280 3260 3200 3140	1915 1875	1630* 1550	1335 1315	820 780 720
Соединение	$\nu$ (Ru—NO)	$\delta$ (Ru—NO)	$\omega$ (H <sub>2</sub> O)	$\nu$ (Ru—NH <sub>3</sub> )	$\nu$ (Ru—Cl <sub>эв</sub> )	$\nu$ (Ru—Cl <sub>акс</sub> )
<i>ос</i> -[Ru(NO)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] ( <b>I</b> )	606	587		484	330	289
[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]Cl·H <sub>2</sub> O ( <b>II</b> ) ( <i>транс</i> -диаммин)	603	583	522	481	346	
<i>гран</i> -[Ru(NO)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	605	590		490 пл. 477	342, 318, 310	288
[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]Cl·H <sub>2</sub> O ( <i>цис</i> -диаммин) [ 24 ]	620	610	510 460	490 пл. 480	—	—

\* Полоса перекрывается с  $\delta_d(\text{НОН})$ .

угол Ru(1)—N—O равен 175,4(6)°. Эти значения обычны для большинства нитрозокомплексов рутения. В структуре **I** фрагмент Ru(1)—N—O линейный, а атом азота смещен на ~0,1 Å в сторону атома кислорода, в результате чего расстояние Ru(1)—N (1,844(13) Å) оказалось несколько длиннее, а N—O (0,966(15) Å) — несколько короче, чем обычно. Такое явление уже отмечалось в работе [ 33 ] для некоторых нитрозокомплексов рутения и может быть связано с тепловыми колебаниями атома азота.

Валентные углы при атоме Ru(1) отклоняются от 90° на ±3,6 (для **I**) и ±5,3° (для **II**). Атом рутения в обеих структурах смещен из экваториальной плоскости в сторону нитрозогруппы на 0,07 (для **I**) и 0,16 Å (для **II**). Внешнесферный анион Cl<sup>-</sup> в структуре **II** разупорядочен по двум позициям.

Структура соединения **I** островная, 12 кратчайших расстояний Ru...Ru лежат в интервале 5,761—6,607 Å. Структурные единицы связаны водородными связями типа N—H...Cl (N...Cl 3,36—3,43 Å), образованными координированными атомами хлора Cl(1) и Cl(1A) и атомами водорода молекул аммиака N(1) и N(1A). Атомы хлора Cl(2), находящиеся в *транс*-положении к NO, не участвуют в образовании водородных связей и направлены к нитрозогруппам соседних комплексов (кратчайшее расстояние Cl(2)...O(NO) 3,33 Å). Упаковка частиц в кристалле и схема водородных связей комплекса **I** показаны на рис. 3, а.

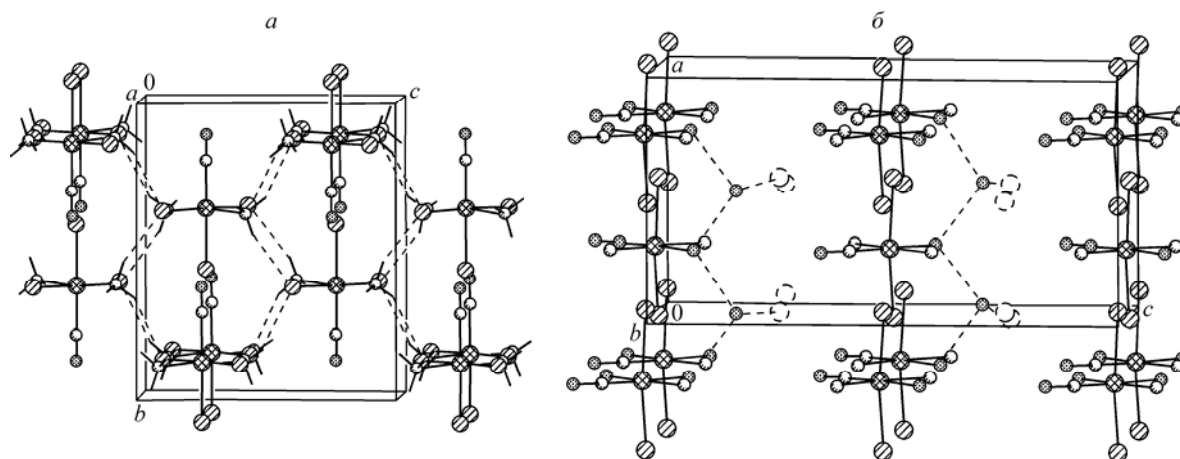


Рис. 3. Упаковка комплексов I (а) и II (б) в кристалле и схема водородных связей

На рис. 3, б приведена упаковка структуры II вдоль направления  $Y$ . Общий характер структуры II слоистый, межслоевое расстояние составляет 7,96 Å. Комплексные катионы образуют квадратные сетки в плоскости  $xz$  с расстояниями между центральными атомами Ru в слое 5,611—5,987 Å. Длина водородной связи  $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$  между молекулами координированной и кристаллизационной воды имеет оценку  $\text{O}\cdots\text{O}$  2,66 Å. Следует отметить связи  $\text{O}—\text{H}\cdots\text{Cl}$  с оценкой 3,17 Å и  $\text{N}—\text{H}\cdots\text{Cl}$  с интервалом оценок 3,39—3,57 Å.

Таким образом, в процессе термического разложения  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$  на воздухе образуется осевой изомер (*транс*-диаммин)  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , как это и предполагали авторы работы [17]. Для получения этого комплекса с высоким выходом (~70 %) термолиз необходимо проводить в "полузакрытой" системе в течение 2,5—3 ч при 330 °С. При нагревании этого соединения в подкисленном HCl водном растворе и испарении полученного раствора при комнатной температуре может быть выделен *транс*-диамминдихлорокомплекс  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \times (\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащий молекулу координированной воды в *транс*-положении к нитрозо-группе. Строение комплексов установлено методом РСА.

Авторы выражают благодарность Н.В. Куратьевой и И.В. Королькову за помощь при проведении рентгеновских исследований, Н.И. Алферовой и Л.А. Шелудяковой за регистрацию ИК спектров и П.Е. Плюснину за запись термограммы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarke M.J. // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – **232**. – P. 69.
2. Tjfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. // *Ibid.* – 2003. – **236**. – P. 57.
3. Torsoni A.S., de Barros B.F., Toledo J.C. et al. // *Nitric Oxide Biol. Chem.* – 2002. – **6**, N 3. – P. 247.
4. Zanichelli P.G., Estrela H.F.G., Spadari-Bratfisch R.C. et al. // *Ibid.* – 2007. – **16**, N 2. – P. 189.
5. Coppens P., Novozhilova I., Kovalevsky A. // *Chem. Rev.* – 2002. – **102**. – P. 861.
6. Сизова О.В., Любимова О.О., Сизов В.В. // *Журн. общ. химии.* – 2004. – **74**, № 3. – С. 353.
7. Schaniel D., Woike T., Boskovic C., Gudel H.U. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **390**, N 4-6. – P. 347.
8. Schaniel D., Woike T., Delley B. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – **7**, N 6. – P. 1164.
9. Caramori G.F., Frenking G. // *Organometallics.* – 2007. – **26**, N 24. – P. 5815.
10. Shevyakova I.Yu., Zorina L.V., Khasanov S.S. et al. // *J. Solid State Chem.* – 2002. – **168**. – P. 514.
11. Okubo M., Enomoto M., Koyama K. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2005. – **78**, N 6. – P. 1054.
12. Kusch L.A., Plotnikova L.S., Shvachko Yu.N. et al. // *J. Phys. IV France.* – 2004. – **114**. – P. 459.
13. Kusch L.A., Kurochkina L.S., Yagubskii E.B. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – **20**. – P. 4074.
14. Kusch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // *J. Cluster Sci.* – 2007. – **17**. – P. 303.
15. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // *Chem. Phys.* – 2007. – **340**, N 1-3. – P. 211.
16. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 1. – С. 114.



17. Синицын Н.М., Светлов А.А., Брыкова Н.В. // Координац. химия. – 1976. – **2**, № 5. – С. 662.
18. Светлов А.А., Синицын Н.М., Кравченко В.В. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **34**, № 4. – С. 953.
19. Саломов А.С., Партиев Н.А., Шарипов Х.Т. и др. // Там же. – 1984. – **29**, № 10. – С. 2608.
20. Кокунов В.Н., Кравченко В.В. // Координац. химия. – 1997. – **23**, № 9. – С. 686.
21. Синицын Н.М., Светлов А.А., Брыкова Н.В. // Там же. – 1977. – **3**, № 4. – С. 594.
22. Синицын Н.М., Светлов А.А. // Там же. – 1976. – **2**, № 10. – С. 1381 – 1395.
23. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 1. – С. 67.
24. Emet'yanov V.A., Baidina I.A., I'in M.A., Gromilov S.A. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 385.
25. Емельянов В.А., Храненко С.П., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 3. – С. 404.
26. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
27. Синицын Н.М., Звягинцев О.Е. // Журн. неорган. химии. – 1965. – **10**, № 11. – С. 2571.
28. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 327.
29. Bottomley F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1974. – **15**. – P. 1600.
30. Саломов А.С., Партиев Н.А., Шарипов Х.Т. и др. // Журн. неорган. химии. – 1984. – **29**, № 11. – С. 2853.
31. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1242.
32. Gorelsky S.I., Da Silva S.C., Lever A.B.P., Franco D.W. // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – **300—302**. – P. 698.
33. Емельянов В.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 48.