

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.96:546.02

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
[RuNO(NO₂)₄ОНCuPy_n]

© 2010 Г.А. Костин*, А.О. Бородин, Н.В. Куратьева

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 8 апреля 2009 г.

Впервые структурно охарактеризованы гетерометаллические комплексы [RuNO(NO₂)₄ × ОНCuPy₂(H₂O)] (I) и [RuNO(NO₂)₄ОНCuPy₃] (II). В комплексе I рутениевый анион координирован к атому меди мостиковой ОН и двумя мостиковыми нитрогруппами, в комплексе II — мостиковой ОН и одной мостиковой нитрогруппой. В кристаллической решетке комплекс II образует димеры за счет взаимодействия атома меди с нитрогруппой рутениевого аниона, находящейся в *транс*-положении по отношению к мостиковой группе NO₂.

Ключевые слова: медь, рутений, гетерометаллические комплексы, нитрозокомплексы.

Гетерометаллические комплексы нитрозорутения представляют потенциальный интерес для создания новых фотоактивных материалов, а также как прекурсоры нанопорошков металлических метастабильных сплавов. Ранее нами было показано, что анион [RuNO(NO₂)₄ОН]²⁻ может выступать как тридентатный лиганд при образовании гетерометаллических комплексов с Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, пиридином и трифенилфосфиноксидом (ТФФО) [1, 2]. Образование подобных комплексов с катионом меди и ТФФО было доказано экстракционным способом [3], однако попытки выделить их в кристаллическом виде не увенчались успехом. Целью данной работы является структурная характеристика комплексов [RuNO(NO₂)₄ОНCuPy_n].

Экспериментальная часть. Все реагенты и растворители, использованные в работе, были квалификации не ниже ХЧ. Na₂[RuNO(NO₂)₄ОН]·2H₂O синтезировали из хлорида рутения(III) согласно методике, описанной в [4]. Комплекс CuPy₄(NO₃)₂·2Py (Cu(Py)₆(NO₃)₂) получен по ранее описанной методике [5] и использовался сразу после получения.

Точные навески Na₂[RuNO(NO₂)₄ОН]·2H₂O и Cu(Py)₆(NO₃)₂ (по 1 ммоль) одновременно растворяли в минимальном количестве ацетона (2—4 мл). После перемешивания в течение 1—2 ч раствор отделяли от осадка и осаждали комплекс [RuNO(NO₂)₄ОНCuPy₂(H₂O)] (I) избытком гексана с выходом 45—55 %. Элементный анализ показал следующие результаты. Найдено, %: С 20,78, Н 2,24, N 17,03. Для I вычислено, %: С 20,97, Н 2,27, N 17,13. Монокристаллы I, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленной диффузией гексана или диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне. Рентгенофазовый анализ в сравнении с данными РСА показал, что монокристаллы идентичны основной массе комплекса.

Сравнительно низкий выход комплекса I обусловлен тем, что он не является единственным продуктом реакции. После промывки осадка хлористым метиленом был получен светло-зеленый раствор, из которого медленной диффузией гексана удалось выделить отдельные кристаллы комплекса [RuNO(NO₂)₄ОНCuPy₃] в виде сольвата с хлористым метиленом (II).

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

Кристаллографические параметры комплексов I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	C ₁₀ H ₁₃ N ₇ O ₁₁ Cu ₁ Ru ₁	C ₃₂ H ₃₆ N ₁₆ O ₂₀ Cu ₂ Ru ₂ Cl ₄
Молекулярный вес	571,87	1435,78
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8,776(1), 9,553(2), 12,851(2)	10,8221(2), 15,7340(4), 16,5909(4)
α , β , γ , град.	78,433(9), 84,797(8), 67,138(8)	β = 107,776(1)
<i>V</i> , Å ³	972,6(3)	2690,14(11)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,953	1,773
μ , мм ⁻¹	1,941	1,614
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,35—26,37	2,36—27,47
Интервалы индексов отражений	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число измерен. / независ. отражений / <i>R</i> _{int}	3937 / 3152 / 0,047	5510 / 4837 / 0,018
Число уточняемых параметров	277	338
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ)	0,0303 / 0,0595	0,0281 / 0,0799
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0,0438 / 0,0629	0,0338 / 0,0824
GOOF	0,982	1,075
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e·Å ⁻³	0,577 / -0,452	1,000 / -0,894
Размеры кристалла, мм	0,20×0,12×0,06	0,14×0,14×0,12
<i>T</i> , К	293	293

Дифракционные данные были получены на дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex CCD при 298 К (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ , ω -сканирование). Поглощение учтено с помощью программы SADABS [6]. Все структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК с использованием программы SHELXTL [6]. Положение атомов водорода вычислено геометрически. Кристаллографические данные приведены в таблице. CIF файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами 725610 и 725611.

Результаты и их обсуждение. Ранее на основании ИК спектров экстрактов [3] была высказана гипотеза, что катион меди, в отличие от Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, может образовывать два типа гетерометаллических комплексов с [RuNO(NO₂)₄OH]²⁻, отличающихся характером координации аниона-лиганда к атому меди. Строение координационного узла Ru/M в комплексе I, в целом, аналогично таковому в гетерометаллических комплексах [RuNO(NO₂)₄OHML₃], полученных ранее [1, 2] (рис. 1). Рутениевый анион координирован к атому меди тридентатно через μ_2 -мостиковую OH-группу и две мостиковые нитрогруппы N,O. В координационную сферу меди также входят два атома азота молекул пиридина и атом кислорода молекулы воды. Основные отличия строения комплекса I от ранее полученных комплексов цветных металлов обусловлены тем, что для катиона меди(II) более характерен тип координации 4+2 с квадратным окружением ближайшими атомами. Наиболее короткие связи атом меди образует с молекулами пиридина (1,983(2) и 2,019(3) Å), мостиковой гидроксогруппой (1,951(2) Å) и одной из мостиковых нитрогрупп Cu(1)—O(11) (2,069(2) Å). Искаженно-квадратное окружение (центральные углы при атоме меди варьируются от 87,16(8) до 93,6(1)°) дополняется до октаэдрического молекулой воды (Cu(1)—O(2) 2,319(2) Å) и атомом кислорода O(21) второй мостиковой нитрогруппы (Cu(1)—O(21) 2,411(2) Å).

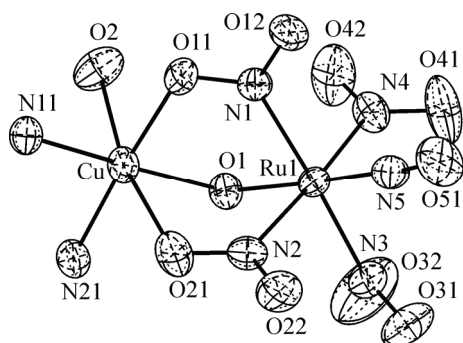


Рис. 1. Координационное окружение рутения и меди в комплексе I. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены для 50%-й вероятности

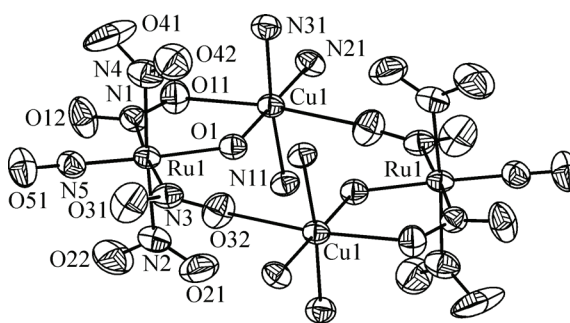


Рис. 2. Координационное окружение меди и рутения в комплексе II. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены для 50%-й вероятности

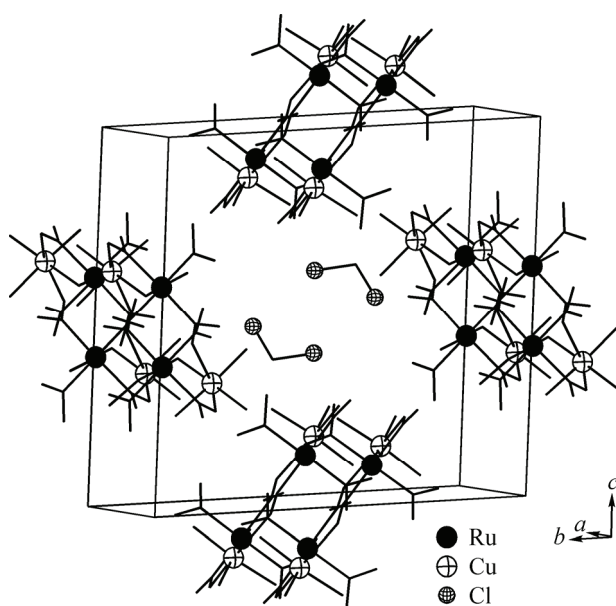


Рис. 3. Вид кристаллической ячейки комплекса II. Атомы углерода и водорода молекул пиридина не показаны

остальных атомов отклонение не превышает $0,05 \text{ \AA}$. Димеры комплекса II в кристаллической ячейке занимают позиции по серединам ребер c и b , образуя полость в середине ячейки, которая заполнена двумя молекулами хлористого метилена (рис. 3).

В молекуле комплекса II (рис. 2) впервые обнаружена бидентатная координация рутениевого аниона к атому цветного металла посредством мостиковой группы OH и одной мостиковой нитрогруппы. При этом атом кислорода гидроксогруппы O(1) и три атома азота молекул пиридина образуют квадрат вокруг Cu^{2+} (расстояния от атома меди варьируются в диапазоне $1,975(2)–2,042(2) \text{ \AA}$, а центральные углы $89,23(9)–90,65(8)^\circ$). Атом кислорода мостиковой нитрогруппы O(11) удален от атома меди на $2,307(2) \text{ \AA}$. В твердой фазе молекулы комплекса II образуют димеры за счет дополнительного взаимодействия $\text{Cu}(1)–\text{O}(32)$ ($2-x, 1-y, -z$) с длиной связи $2,735(2) \text{ \AA}$. Атомы меди и рутения, а также атомы, участвующие в образовании димера, — N(3), O(32), O(1), N(1) O(11) — лежат практически в одной плоскости. Максимальное отклонение от плоскости равно $0,16 \text{ \AA}$ (O(32) и N(3)), для

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kostin G., Borodin A., Emel'yanov V. et al. // J. Molec. Struct. – 2007. – 837. – P. 63.
2. Костин Г.А., Бородин А.О., Шубин Ю.В. и др. // Кординац. химия. – 2009. – 35, № 1. – С. 57.
3. Торгов В.Г., Шульман Р.С., Стоянов Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – 48, № 6. – С. 1024.
4. Звягинцев О.Е., Сипицын Н.М., Пичков В.Н. // Радиохимия. – 1964. – 6. – С. 619.
5. Солдатов Д.В., Липковски Я. // Журн. структур. химии. – 1995. – 36. – С. 1070.
6. 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.