

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ВОРОБЬЕВ Василий Андреевич

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ
НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Емельянов Вячеслав Алексеевич

Новосибирск – 2017

Оглавление

| | |
|---|-----------|
| Оглавление | 2 |
| Список сокращений | 5 |
| Введение | 6 |
| Глава 1. Литературный обзор..... | 16 |
| 1.1. Метастабильные состояния нитрозогруппы..... | 16 |
| 1.1.1. Нитрозокомплексы металлов и соли нитропрусида..... | 16 |
| 1.1.2. Метастабильные состояния нитрозокомплексов рутения | 20 |
| 1.2. Амминокомплексы рутения | 23 |
| 1.2.1. Пента- и <i>цис</i> -тетраамминокомплексы..... | 23 |
| 1.2.2. <i>транс</i> -Тетраамминокомплексы нитрозорутения..... | 24 |
| 1.2.3. Триаминокомплексы нитрозорутения..... | 25 |
| 1.2.4. Диамминокомплексы нитрозорутения | 27 |
| 1.2.5. Моноамминокомплексы нитрозорутения..... | 28 |
| Глава 2. Экспериментальная часть..... | 30 |
| 2.1. Оборудование и методы измерений | 30 |
| 2.2. Исходные вещества и реактивы | 32 |
| 2.3. Методики синтеза комплексов рутения | 32 |
| 2.3.1. Синтез хлорида <i>транс</i> -дихлороаквадиамминнитрозорутения(II) дигидрата | 32 |
| 2.3.2. Синтез нитрата <i>цис</i> -дигидроксоаквадиамминнитрозорутения(II)..... | 33 |
| 2.3.3. Синтез <i>цис</i> -гидроксодинитродиамииннитрозорутения(II)..... | 34 |
| 2.3.4. Синтез хлорида <i>цис</i> -дихлорогидроксодиамминнитрозорутений(II) <i>цис</i> -дихлороаквадиамминнитрозорутения(II)..... | 34 |
| 2.3.5. Синтез <i>цис</i> -тетрахлороамминнитрозорутената(II) цезия моногидрата | 35 |
| 2.3.6. Синтез гексанитрорутената(II) натрия..... | 36 |
| 2.3.7. Синтез <i>гран</i> -тринитротриамминрутената(II) натрия..... | 36 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.8. Синтез хлорида <i>гран</i> -дихлоротриамминнитрозорутения(II)..... | 37 |
| 2.3.9. Синтез <i>ос</i> -трихлородиамииннитрозорутения(II)..... | 37 |
| 2.3.10. Синтез нитрата <i>гран</i> -динитротриамминнитрозорутения(II) | 38 |
| 2.3.11. Синтез перхлората <i>гран</i> -динитротриамминнитрозорутения(II) | 39 |
| 2.3.12. Синтез моногидрата нитрата <i>гран</i> -динитратотриамминнитрозорутения(II) | 39 |
| 2.3.13. Синтез нитрата дигидроксония <i>гран</i> -динитратотриамминнитрозорутения(II) | 40 |
| 2.3.14. Синтез гидрата хлорида <i>ос</i> -дихлоротриамминнитрозорутения(II) . | 40 |
| 2.3.15. Синтез нитрата <i>ос</i> -нитроакватриамминнитрозорутения(II)..... | 41 |
| 2.4. Методики физико-химических экспериментов | 41 |
| 2.4.1. Потенциометрическое титрование | 41 |
| 2.4.2. Рентгеноструктурный анализ..... | 42 |
| 2.4.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия метастабильных состояний [,] | 43 |
| 2.4.4. Инфракрасная спектроскопия метастабильных состояний [,] | 43 |
| Глава 3. Результаты и обсуждения | 44 |
| 3.1. Метастабильные состояния известных нитрозокомплексов рутения | 44 |
| 3.2. Получение гексанитрорутената натрия | 48 |
| 3.3. Свойства тринитротриамминрутенат-аниона | 50 |
| 3.3.1. Получение и характеристика | 50 |
| 3.3.2. Взаимодействие с соляной кислотой | 62 |
| 3.3.3. Взаимодействие с хлорной кислотой..... | 67 |
| 3.3.4. Взаимодействие с азотной кислотой..... | 70 |
| 3.4. Триамминокомплексы осевого строения..... | 77 |
| 3.4.1. Дихлоротриамминнитрозорутений хлорид моногидрат | 77 |
| 3.4.2. Нитрат <i>ос</i> -нитроакватриамминнитрозорутения | 81 |
| 3.5. Диамминокомплексы нитрозорутения..... | 85 |

| | |
|--|------------|
| 3.5.1. Исследование дигидрата хлорида <i>транс</i> -дихлороаквадиамминнитрозорутения | 85 |
| 3.5.2. Хлорид <i>цис</i> -дихлорогидроксодиамминнитрозорутений <i>цис</i> -дихлороаквадиамминнитрозорутения | 91 |
| 3.5.3. Нитрат <i>цис</i> -дигидроксоаквадиамминнитрозорутения | 95 |
| 3.6. Комплексы с неэквивалентными частицами | 101 |
| 3.6.1. Фотоизомеризация <i>цис</i> -гидроксодинитродиадминнитрозорутения | 101 |
| 3.6.2. Фотоизомеризация хлорида <i>гран</i> -дихлоротриамминнитрозорутения | 110 |
| 3.6.3. Фотоизомеризация <i>транс</i> -гидроксодинитродиадминнитрозорутения | 112 |
| 3.7. ИК-спектроскопия облученных таблеток..... | 115 |
| Заключение | 118 |
| Выводы | 120 |
| Благодарности..... | 121 |
| Список литературы | 122 |

Список сокращений

GS – основное состояние нитрокомплексов с координацией нитрогруппы к атому металла через атом азота

MS1 – метастабильное состояние нитрокомплексов с координацией нитрогруппы к атому металла через атом кислорода

MS2 – метастабильное состояние нитрокомплексов с одновременным участием орбиталей атомов кислорода и азота в образовании связи с центральным атомом

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ICSD – база структурных данных неорганических веществ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РФА – рентгенофазовый анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

XAFS – рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Введение

Актуальность работы

Рутений образует множество комплексных соединений с различными лигандами. Степень окисления центрального атома, которая обуславливает физико-химические свойства таких соединений, варьируется в широких пределах (от -2 до +8). Особое место в химии рутения занимает степень окисления +2, стабилизированная в нитрозокомплексах различного состава. В водных растворах основным состоянием соединений нитрозорутения являются октаэдрические комплексы, содержащие устойчивый линейный фрагмент Ru-N-O с суммарным зарядом +3. Именно высокая устойчивость группировки $(\text{RuNO})^{3+}$ определяет повышенный интерес исследователей к данным комплексам.

Среди предложенных приложений нитрозокомплексов рутения выделяются две области, в которых применимость данного типа комплексов обусловлена превращениями нитрозогруппы с образованием метастабильных состояний или выделением молекулы оксида азота. Участие свободной и координированной частицы NO во многих физиологических процессах обуславливает интерес к биологической активности нитрозокомплексов рутения. Недавние исследования показали, что препараты на их основе являются менее токсичными и более эффективными, чем те, что используются в медицинской практике в настоящее время [1].

Другим активно развивающимся приложением является изучение метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения, которые образуются при обратимом фотоиндуцированном переходе при низких температурах. Это явление предоставляет новые возможности в области хранения информации, в области синтеза гибридных материалов, физико-химические свойства которых сочетают в себе фотоактивность с другими физическими свойствами, такими как магнетизм, особые оптические свойства или проводимость. Синергизм

таких комбинаций в одной кристаллической решетке может привести к появлению новых физических свойств и новым направлениям в молекулярной электронике.

Высокая устойчивость и малая токсичность комплексов нитрозорутения позволяет рассматривать их как наиболее привлекательных предшественников новых препаратов и материалов. Эти свойства особенно характерны для нитрозоамминокомплексов, которые уже используют для создания нанопорошков металлических сплавов [2, 3], полифункциональных фоточувствительных материалов [4] и биологически активных препаратов [5]. Разработка способов получения новых комплексов-предшественников и фундаментальная информация об их реакционной способности, строении и физико-химических свойствах позволят и в дальнейшем успешно развивать все эти направления.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44.4.7. Исследования процессов образования и превращений соединений благородных металлов и создание научных основ получения наноматериалов») в части проведения исследований по разработке и оптимизации синтетических приемов для получения новых, а также широко востребованных (известных) комплексных соединений платиновых металлов, номер гос. регистрации: 0300-2014-0006. Отдельные разделы работы были частично поддержаны грантом РФФИ 14-03-31314 «Амминокомплексы нитрозорутения, моделирующие состояние рутения в азотнокислых растворах, экстрактах и реэкстрактах отходов переработки отработанного ядерного топлива».

Степень разработанности темы исследования

Развитие исследований в области фотохимических превращений и нитрозильных комплексов рутения неразрывно связано с расширением спектра исследуемых соединений. Однако для изучения процессов образования и последующих превращений метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения чаще всего используют информацию, полученную на основе ограниченного круга веществ, которые характеризуются хорошо известными методами получения. Тем не менее, физико-химические свойства нитрозокомплексов и, как следствие, устойчивость метастабильных состояний, определяются, в том числе, химической природой комплексного соединения. В настоящее время исследования наиболее активно ведутся с целью определения взаимосвязи строения и физико-химических свойств нитрозокомплексов, что особенно важно для последующего дизайна комплексов с долгоживущими метастабильными состояниями. В таких исследованиях, как правило, речь идет не о наборе веществ с плавно изменяющейся химической природой, а о единичных представителях различных классов координационных соединений, на базе которых определение закономерностей затруднительно из-за большого различия в химической природе исследуемых объектов.

Число работ, посвященных изучению метастабильных форм нитрозокомплексов рутения, ограничено, а данные различных исследований не носят систематический характер. Безусловно, наиболее информативным подходом к определению закономерностей между химической природой комплексов и устойчивостью метастабильных состояний является исследование рядов комплексов, состав которых отличается способом координации или небольшим числом лигандов, однако проведение таких экспериментов затруднительно из-за отсутствия необходимых методов синтеза. Трудности связаны с тем, что синтез таких комплексов нитрозорутения путем прямого замещения лигандов, как правило, приводит к образованию смеси веществ, что требует разработки специальных методов разделения или методик

селективного синтеза. По этой причине авторы нередко ограничивают рамки исследований изучением небольшого числа комплексов.

Резюмируя вышесказанное можно отметить, что современное состояние дел в области систематических исследований фотохимии нитрозокомплексов рутения можно рассматривать как стадию накопления эмпирического материала. Потенциальный интерес к фотохимическим свойствам и возможности применения этих соединений в значительной степени ограничивается необходимостью систематического синтеза и исследования сопоставимых рядов нитрозокомплексов рутения.

Таким образом, развитие комплексного подхода к решению задачи, связанной с выявлением и идентификацией факторов, влияющих на физико-химические свойства метастабильных состояний нитрозокомплексов, является актуальной задачей, для решения которой представляются перспективными исследования соединений с малым отличием в химической природе. При этом наибольший интерес представляют соединения, которые характеризуются наличием двух неэквивалентных комплексных частиц одинакового состава в кристаллической структуре.

Цель работы

Целью настоящей работы являлось детектирование метастабильных состояний в известных нитрозоаминокомплексах рутения, а также разработка простых и эффективных методов синтеза новых аминокомплексов нитрозорутения, обладающих перспективной фотохимической активностью.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Выбраны методы генерирования и исследования комплексов рутения с лигандом NO, координированным через атом кислорода; установлено наличие и исследованы спектроскопические свойства метастабильных состояний для описанных ранее аминокомплексов нитрозорутения.

2. Разработан способ синтез граневых изомеров тринитрокомплексов рутения; изучена динамика изменения спектров ЯМР водных растворов тринитротриамминокомплекса с образованием нитрозокомплексов.
3. Оценены кинетические параметры процессов изомеризации метастабильных состояний нитрозогруппы в стабильные формы нитрозокомплексов рутения.
4. Исследовано влияние условий проведения синтезов хлоридных, амминных и аквакомплексов нитрозорутения на выходы целевых продуктов; оптимизированы способы получения известных и разработаны методы синтеза новых соединений; охарактеризованы состав, строение и химические свойства комплексов рутения, полученных впервые.
5. Оценены термодинамические параметры процессов депротонирования молекул координированной воды в нитрозокомплексах рутения для дальнейшего планирования стратегий синтеза акваамминокомплексов нитрозорутения, обладающих перспективной фотохимической активностью.

Научная новизна работы состоит в получении новой и систематической фундаментальной информации о метастабильных формах нитрозорутения, образующихся в результате фотохимического процесса изомеризации; о влиянии условий проведения процессов синтеза на количество, состав и строение образующихся комплексных форм с перспективным набором лигандов для образования наиболее долгоживущих метастабильных состояний.

На обширной экспериментальной базе показано наличие зависимости между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях.

Впервые зарегистрированы спектры ЯМР ^{14}N ряда комплексов рутения в системах, содержащих граневые триамминокомплексы, проведена их интерпретация и получены данные о величинах химических сдвигов для молекулы аммиака, координированной в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Проведена достоверная оценка термодинамических параметров кислотно-основных равновесий для аквакомплексов, которые образуются при акватации хлоро- и нитратокомплексов нитрозорутения.

Разработан подход к синтезу амминокомплексов нитрозорутения, содержащих *транс*-координату ON-Ru-NH_3 ; показана применимость данного синтетического подхода для получения динитро-, динитрато- и дихлоротриамминокомплексов граневого строения.

На примере вещества, содержащего два кристаллографически независимых комплекса, показано, что заселенность метастабильного Ru-ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

Методами РФА, РСА, ТГА, ИКС, ДСК, XAFS, ЯМР ^{14}N исследованы процессы образования и превращения амминокомплексов нитрозорутения различного состава. Разработаны методы синтеза 4 новых нитрозоамминокомплексов рутения, содержащих координированные молекулы воды или гидроксид-анион. Впервые установлены кристаллические структуры 9 комплексов рутения, в том числе 6 соединений, содержащих координированные молекулы аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе. Показано, что *транс*-координата ON-Ru-NH_3 неустойчива в нейтральной и щелочной средах, что приводит к замещению координированной молекулы аммиака на гидроксид-ион.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя изучение процессов образования, синтез и характеризацию комплексов нитрозорутения;

определение физико-химических свойств полученных комплексов; дизайн комплексов с многообещающей комбинацией лигандов с целью повысить устойчивость метастабильных состояний; исследование свойств метастабильных состояний.

С целью оптимизации условий синтеза и способов выделения отдельных комплексных форм реакционные растворы были исследованы методами ЯМР и потенциометрического титрования. Синтезированные соединения были охарактеризованы методами элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного и термического анализа, инфракрасной, ЯМР и XAFS спектроскопии.

Для определения физико-химических характеристик метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения, таких как устойчивость и достижимая в условиях эксперимента заселенность, использованы методы ДСК и ИК спектроскопии в изотермическом и неизотермическом режимах. Качественная оценка устойчивости метастабильных состояний получена на основе записанных ИК-спектров с образца, температура которого изменялась с температур жидкого азота до комнатной за счет теплопередачи от прибора. Количественные характеристики устойчивости получены нами на основании данных изотермической ИК спектроскопии при температурах, близких к температуре распада метастабильных состояний. Независимым методом проверки полученных значений выступал метод ДСК, применимость которого обусловлена для данных систем экзотермичностью перехода метастабильного состояния нитрозокомплексов рутения в стабильное состояние.

Практическая значимость работы состоит в получении практически важной информации о кислотно-основных свойствах аквакомплексов нитрозорутения, позволяющих прогнозировать поведение этих комплексов в процессах синтеза полифункциональных фотомагнитных материалов.

Синтезировано 10 новых соединений в ряду аминоккомплексов нитрозорутения, являющихся перспективными предшественниками полифункциональных фотоактивных материалов.

Установлена корреляция между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях нитрозокомплексов рутения, что позволяет оценивать частоту колебаний в метастабильном состоянии без проведения дополнительных экспериментов.

Накоплены новые сведения о химических сдвигах сигналов нитрозокомплексов рутения в спектрах ^{14}N ЯМР, что будет использовано для идентификации комплексных форм рутения в сложных по составу растворах. Установлено, что в спектре ЯМР ^{14}N сигналы от молекул аммиака, координированных в *транс*-положение к нитрозогруппе, смещены на 15-20 м.д. в область слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами, наблюдаемыми при *цис*-координации.

Показано, что наиболее долгоживущие метастабильные состояния в условиях проведенных экспериментов образуют нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды.

Предложен эффективный метод получения изомеров аминоккомплексов нитрозорутения с *транс*-координатой ON-Ru-NH_3 , который будет далее использован для синтеза нитрозокомплексов с различными лигандами в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Результаты рентгеноструктурного исследования новых соединений рутения включены в активно используемую научной общественностью базу данных ICSD и будут использованы другими исследователями для построения корреляций структура-свойство.

Полученные в результате работы новые данные подтвердили актуальность темы и позволили сформулировать основные ***положения, выносимые на защиту:***

– экспериментальные данные о спектроскопических характеристиках метастабильных состояний исследованных нитрозокомплексов и об их относительной устойчивости;

– разработанные способы синтеза *гран*-триаммино- и *цис*-диаммино-нитрозокомплексов рутения с *транс*-координатой ON-Ru-NH₃;

– разработанные методики синтеза аква- и аквагидроксикомплексов нитрозорутения, содержащих координированный аммиак; химические свойства и физико-химические характеристики полученных соединений;

Личный вклад автора

Весь объём экспериментальных исследований по разработке методик синтеза амминокомплексов нитрозорутения, выращиванию монокристаллов, измерения методом ДСК, запись инфракрасных спектров при комнатной температуре или охлаждении, а также интерпретация ЯМР-спектров, данных термических исследований и теоретические расчеты выполнены соискателем. Автор участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных и обсуждении результатов. Подготовка публикаций по теме диссертаций была проведена собственноручно с итоговым уточнением формулировок с соавторами и научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XLVIII, XLIX и LI МНСК (Новосибирск-2010, 2011, 2015), на XIX, XX и XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск-2010, Красноярск-2013, Екатеринбург-2016), на XVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань-2014) и на XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар-2016).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 12 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также их согласованности с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 44 рисунка и 19 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (118 наименований).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Метастабильные состояния нитрозогруппы

Автор работы [6] исследовал вопрос устойчивости метастабильных состояний в комплексах металлов с нитрозогруппой. Наблюдаемая устойчивость и скорости распада при низких температурах не соответствовали предложенной ранее модели строения этих метастабильных состояний. Вместо модели метастабильных состояний, как результата перераспределения электронной плотности в комплексе, Güdel предположил, что в результате изомеризации происходит значительное смещение поверхности потенциальной энергии метастабильного состояния по отношению к потенциальной поверхности основного состояния. И, как следует из этого предположения, геометрические характеристики минимумов на этих двух поверхностях должны значительно отличаться.

В дальнейшем было принято обозначать основное состояние нитрозокомплексов с линейной координацией нитрозогруппы к атому металла через атом азота как GS, метастабильное состояние с координацией через атом кислорода обозначать как MS1 и состояние с η^2 -координацией NO-группы отмечать как MS2.

1.1.1. Нитрозокомплексы металлов и соли нитропрусида

Впервые образование метастабильного состояния для нитрозокомплекса наблюдал в 1977 году Hauser с сотрудниками [7, 8]. Объектом их исследования являлись монокристаллы нитропрусида натрия и двух других веществ, содержащих катионы железа, в качестве сравнения: оливина $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ и стекла, допированного железом. Авторы работы наблюдали за изменениями в Мессбауровском спектре при одновременном облучении монокристалла лучом света из видимой области. Оливин и допированное стекло не показали каких-либо изменений в Мессбауровском спектре, тогда как, облучив монокристалл

$\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синезеленым светом, авторы наблюдали новый квадрупольный дублет в спектре. К тому моменту нитропруссид натрия был хорошо изученным веществом: структура этого вещества известна, определены оптические свойства, проведены исследования методом Мессбауровской спектроскопии [9]. В заключении авторы отметили несколько свойств полученного метастабильного состояния: новый дублет появляется в спектре при температуре меньшей 190К; при 100К полученное метастабильное состояние стабильно во времени; при фотоизомеризации профиль исходного сигнала не изменяется, что свидетельствует в пользу физически определенного состояния, а не комбинации форм с динамическим равновесием; свойства метастабильного состояния не зависят от направления облучения с точностью до ошибки эксперимента.

Krasser с соавторами [10, 11, 12, 13] опубликовали оптический спектр монокристалла нитропрусида натрия. В необлученном монокристалле присутствуют полосы поглощения при 386 нм и 480 нм, которые авторы работы относят к электронным переходам с *d*-орбиталей центрального атома на π^* -орбиталь NO-группы. После облучения светом с длиной волны в 457,9 нм появляется новая полоса поглощения при 680 нм в оптическом спектре. Дополнительно, монокристалл $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ исследовался методом КР-спектроскопии. Охлажденный образец не показывал новых полос поглощения при использовании лазера с 514,5 нм или 674,4 нм для генерации спектра комбинационного рассеивания по сравнению с основным состоянием вещества. КР спектр при 406,7 нм возбуждающего лазера показывает большой набор полос поглощения: полоса $\nu(\text{Fe-N})$ при 668 см^{-1} уменьшается и появляется полоса при 566 см^{-1} , полоса $\nu(\text{NO})$ при 1958 см^{-1} ослабевает, новая интенсивная полоса $\nu(\text{NO})$ появляется при 1838 см^{-1} .

Авторы работы [14] определили кинетические параметры температурного перехода метастабильных состояний в стабильное из данных ДСК. Низкотемпературный пик при 151К хорошо описывается одной кинетической

кривой распада первого порядка ($E_{\text{акт}}(\text{MS2}) = 48$ кДж/моль, $A_0 = 8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$). Для моделирования высокотемпературного пика при 195К авторы работы использовали два кинетических процесса первого порядка ($E_{\text{акт}}(\text{MS1}) = 68$ кДж/моль, $A_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $E_{\text{акт}}(\text{minor}) = 65$ кДж/моль, $A_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$).

Мориока с соавторами в работе [15] исследовал динамику изменения интенсивности полосы поглощения при 1836 см^{-1} , отвечающей валентному колебанию нитрозогруппы в MS1 состоянии, при фиксированных температурах. Активный распад MS1 наблюдали в температурном диапазоне 180-198 К, кривые в координатах относительная интенсивность $\nu(\text{NO})$ – время авторы работы моделировали кинетической кривой первого порядка с параметрами $E_{\text{акт}}(\text{MS1}) = 58$ кДж/моль, $A_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Авторы работы объяснили это отличие от результатов ДСК тем, что в последних использовалась модель с двумя процессами первого порядка для моделирования экспериментальных данных.

Влияние различных катионов в солях с нитропруссид-анионом на температуру распада метастабильного состояния исследовано в работе [16]. Монокристаллы, порошки веществ и замороженные растворы в органических растворителях исследовали методом ДСК. Исследованы соли с катионами H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , ZrO^{2+} , $(\text{CN}_3\text{H}_6)^+$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CN}_2\text{H}_3)^+$, бетаин⁺. Относительная устойчивость метастабильного состояния для этих солей определялась по максимуму пика на кривой ДСК с постоянной скоростью нагрева в 5 К/мин для всех образцов. Для некоторых веществ зафиксирован второй пик в низкотемпературной области в районе 128-151К. Максимум основного пика находится в области 181-223К. Максимальные температуры найдены для следующих солей: $\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (219К), $\text{Be}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (222К), $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (222К), $\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (223К). В случае натриевых солей нитропрусида устойчивость метастабильных состояний в дигидрате не отличается от устойчивости в безводной соли, в

случае бетаина в безводной соли максимум для метастабильного состояния оказывается ниже на 5К в сравнении с дигидратом. Авторы работы отмечают повышенную устойчивость метастабильных состояний в случае солей с высокой удельной энергией кристаллической решетки.

В первых рентгеноструктурных экспериментах по дифракции нейтронов Rüdlinger с соавторами показали заметные структурные изменения по *транс*-координате ON-Fe-CN при фотоизомеризации. Авторы сделали предположение, что изменение структурных параметров обусловлено электронным возбуждением под действием сине-зеленого лазера [17].

Carducci с соавторами в работе [18] провели рентгеноструктурное исследование монокристалла нитропруссиды натрия при охлаждении и облучении. Метастабильное состояние генерировали в камере дифрактометра при 50К при облучении аргоновым лазером с 488 нм, динамику накопления наблюдали по чувствительным к изомеризации рефлексам. Для экспериментов по рентгеноструктурному определению MS1 облученный кристалл прогревали при 165К в течение 5 минут, что соответствует термической изомеризации MS2 в GS и в исследуемом кристалле остается смесь только двух состояний – основного и метастабильного состояния первого типа. В экспериментах по определению MS2 кристалл со смесью метастабильных состояний облучали светом с длиной волны в 1064 нм. Такая операция переводила MS1 в MS2. Заселенность MS1 авторы оценили в ~37% по литературным данным ДСК, для MS2 заселенность в ~10% определили по результатам проведенного рентгеноструктурного эксперимента.

Таким образом, параметры фотоизомеризации были определены несколькими методами. Температурная устойчивость исследовалась с помощью ДСК и ИК-спектроскопии, заселенность определена из данных ДСК и рентгеноструктурным методом, кинетика насыщения исследовалась всеми вышеупомянутыми методами и методом спектрофотометрии.

Стоит отметить, что 1977 год был богатым в исследовании химии метастабильных состояний нитрозокомплексов не только железа, но и никеля. Rest с соавторами [19] независимо определили наличие фотоиндуцированных изменений в никелевом комплексе $[\text{NiNO}(\eta^5\text{-Cp})]$ в охлажденной до 20 К матрице. Авторами был сделан вывод о наличии перераспределения электрона с металла на нитрозильный лиганд. В дальнейшем для этого никелевого комплекса методом РСА в работе [20] показано наличие MS2 с содержанием в 47% в монокристалле после 458 нм облучения при 25 К.

Таким образом, наличие метастабильных состояний в нитрозокомплексах металлов является отличительным свойством именно нитрозокомплексов и возможно для разных металлов. Однако устойчивость и условия получения таких состояний зависят от строения и химической природы комплексного соединения.

1.1.2. Метастабильные состояния нитрозокомплексов рутения

Первым соединением рутения, у которого были обнаружены фотохромные свойства, оказался хорошо известный нитрозохлоридный анионный комплекс $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ [21]. Методами ДСК и КР-спектроскопии обнаружено присутствие в замороженных образцах двух метастабильных состояний: MS1 и MS2. Эти метастабильные состояния являются неустойчивыми и при повышении температуры распадаются по реакции первого порядка. Энергии активации составляют 68 и 45 кДж/моль, $\lg A_0$ 15,5 и 15,7 для первого и второго состояния соответственно. Позже, Fomitchev и Sorrens показали с помощью метода РСА [22], что монокристалл гидроксотетранитро-нитрозорутената калия, облученный соответствующим излучением, содержит именно связевый изомер нитрозокомплекса, а не электронное возбужденное и долгоживущее состояние.

Исследовано некоторое количество нитрозокомплексов рутения и определенные корреляции между природой нитрозокомплекса и устойчивостью

метастабильных состояний можно выделить на основании литературных данных (Таблица 1). Например, дизайн комплекса в работе [23] основывался на корреляции «частота колебания нитрозогруппы – устойчивость метастабильных соединений». На примере семи различных комплексов была предложена линейная корреляция между температурой распада метастабильного состояния и частотой колебания нитрозогруппы в основном состоянии, что послужило основанием для синтеза и исследования никотинамидного комплекса.

Кроме того, одни из самых высоких температур распада показывают комплексы, содержащие координированные молекулы воды и аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе (*транс*-[RuNO(en)₂(H₂O)]Cl₂, *транс*-[RuNO(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ и [RuNO(NH₃)₅]Cl₃·H₂O). Однако, на примере хлорида *транс*-акватетраамминнитрозорутения видно, что депротонирование координированной молекулы воды приводит к образованию хлорида *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения, температура распада метастабильных состояний которого на 20К ниже. Следовательно, в поиске изонитрозильных комплексов с высокой температурой распада следует учитывать возможное депротонирование перспективных аквакомплексов, для чего важно иметь информацию о константах их кислотности.

Т а б л и ц а 1

Частоты валентных колебаний нитрозогруппы и устойчивость метастабильных состояний в различных нитрозокомплексах

| Комплекс | | T _d , MS1 | T _{max} , MS1 | | T _d , MS2 | T _{max} , MS2 | | Работа |
|---|------|----------------------|------------------------|------|----------------------|------------------------|------|----------|
| Na ₂ [FeNO(CN) ₅]·2H ₂ O | 1949 | 182 | 200 | 1838 | - | 150 | | [24] |
| Na ₂ [RuNO(CN) ₅]·2H ₂ O | 1932 | - | ~230 | | - | ~240 | 1648 | [25] |
| Na ₂ [OsNO(CN) ₅]·2H ₂ O | 1897 | - | ~190 | 1790 | - | ~220 | 1546 | [26] |
| [RuNO(NH ₃) ₅]Cl ₃ ·H ₂ O | 1916 | 245 | 260 | 1798 | 212 | 225 | | [27, 28] |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ (OH)]Cl ₂ | 1849 | 258 | 272 | 1716 | 189 | 204 | | [28, 29] |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ (H ₂ O)]Cl ₃ ·H ₂ O | - | 277 | 293 | - | 211 | 223 | | [29] |
| [RuNO(NH ₃) ₅][Cr(CN) ₆] | - | - | 266 | - | - | 198 | | [30] |
| [RuNO(NH ₃) ₄ OH] ₃ [Cr(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] ₂ ·15H ₂ O | - | - | 265 | - | - | 245 | | [31] |
| K ₂ [RuNO(NO ₂) ₄ OH] | 1886 | 187 | 199 | - | 152 | 166 | | [32] |
| K ₂ [RuNOCl ₅] | 1895 | - | 216 | 1765 | - | - | 1554 | [33, 34] |
| <i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ Cl]Cl ₂ | 1878 | 246 | - | 1744 | - | - | - | [35] |
| <i>цис</i> -[RuNO(en) ₂ Cl]Cl ₂ | 1901 | 206 | - | 1775 | - | - | - | [35] |
| <i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ Br]Br ₂ | 1877 | 229 | - | 1738 | - | - | - | [35] |
| <i>цис</i> -[RuNO(en) ₂ Br]Br ₂ | 1902 | 211 | - | 1777 | - | - | - | [35] |
| <i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃ | 1904 | 267 | - | 1786 | - | - | - | [35] |
| <i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ (Hox)]Cl ₂ | 1900 | 277 | - | 1763 | - | - | - | [36] |
| <i>цис</i> -[RuNO(en) ₂ (Hox)]Cl ₂ ·EtOH | 1917 | 226 | - | 1796 | - | - | - | [36] |

1.2. Амминокомплексы рутения

1.2.1. Пента- и *цис*-тетраамминокомплексы

Синтез нитрозоамминокомплексов рутения, содержащих координированный аммиак в *транс*-положении к NO-группе, представляет определенные сложности. Простейшим представителем таких комплексов являются соли пентаамминнитрозорутения, хлоридная соль которого была структурно охарактеризована Bottomley [37]. В литературе представлено несколько методов синтеза таких нитрозосоединений в водных средах [38]. Основным подходом к синтезу является нитрозирование исходного пента- или гексаамминрутения(III) взаимодействием с нитритом натрия в кислой среде [39] либо окислением координированного аммиака в щелочной среде [40].

Однако, синтез пентаамминнитрозорутения в щелочной среде осложняется побочными реакциями. В работе [41] исследовалось поведение $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в таких условиях. Продуктом кипячения данного комплекса в среде водного раствора аммиака является хлорид *транс*-гидроксотетраамминитрозорутения. Протекание реакции замещения молекулы аммиака, находящейся в *транс*-положении к нитрозогруппе, на гидроксид-ион также объясняет присутствие *транс*-гидроксотетраамминокомплекса в качестве побочного продукта синтеза пентаамминнитрозорутения [42].

Более того, взаимодействие гидроксид-иона может непосредственно происходить с нитрозогруппой. При взаимодействии комплекса $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ с концентрированным раствором щелочи (5 М NaOH) был получен продукт состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [43, 44].

Подход к синтезу *цис*-тетраамминокомплексов заключается в вытеснении одной координированной молекулы аммиака из гидроксопентаамминрутения(II) под действием избытка насыщенного раствора щавелевой кислоты при нагревании в атмосфере аргона. Способность к бидентатной координации у оксалат-аниона является движущей силой этой реакции за счет

энтропийного фактора. На следующем шаге, обработка соответствующей концентрированной галогеноводородной кислотой приводит к образованию комплекса вида *cis*-[Ru(NH₃)₄X₂]X, который нитрозируют до нитрозокомплекса с помощью оксида азота (II) [45].

В той же работе исследовалось взаимодействие с кислотами и щелочами *cis*-тетраамминнитрозокомплексов, содержащих различные ацидолиганды. Авторы работы отметили, что выдерживание в кислоте не приводит к замещению координированного аммиака на иные лиганды даже при нагревании. Однако, реакция с разбавленными растворами щелочи (0,01 M NaOH) протекает уже при комнатной температуре, согласно данным электронной спектроскопии. В качестве продукта этой реакции были выделены соли катиона *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения.

Следовательно, при планировании синтеза нитрозокомплексов с *транс*-координатой ON-Ru-NH₃ следует избегать щелочных растворов при образовании нитрозосоединений.

1.2.2. *транс*-Тетраамминокомплексы нитрозорутения

Первым описанным нитрозоамминокомплексом рутения является дихлорид *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения. Это соединение с выходом менее 40% было получено более ста лет назад [46] воздействием концентрированного водного раствора аммиака на соли пентахлоронитрозорутенат-аниона.

В дальнейшем, схема синтеза этого вещества несколько раз модифицировалась [47], и наилучший метод синтеза с выходом 95% заключается в обработке пентахлоронитрозорутената аммония раствором карбоната аммония при 70-80 °C [48]. Ильин с соавторами отметили, что замена раствора аммиака на карбонат аммония в качестве амминирующего агента приводит к более высокому выходу продукта за счет уменьшения щелочности

реакционного раствора и, как следствие, подавления образования гидроксокомплексов.

Кислотные свойства аквакомплекса нитрозорутения состава *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ и основные свойства гидроксокомплекса *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ исследовали в работе [49]. Взаимодействие растворов этих комплексов проводили с 0,01 М NaOH или 0,01 М HCl соответственно. Значение константы кислотности для *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ определили как $\text{pK}_a = 3,1(1)$ при 0,1 М ионном фоне NaCl. Однако, в работе [48] оценили эту константу кислотности методом ЯМР ^{14}N при переменной ионной силе. Значение pK_a авторы работы оценили в 1,4(1).

Взаимодействие этого гидроксокомплекса с кислотами при нагревании приводит к образованию ацидокомплексов. Комплекс *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ получен при кипячении исходного гидроксокомплекса в 6 М соляной кислоте, комплексы *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{HSO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ и *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{PO}_4)]$ получены взаимодействием хлорида *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения с серной или фосфорной кислотами при нагревании [50, 51].

1.2.3. Триамминокомплексы нитрозорутения

Структурно охарактеризованный триамминокомплекс состава *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ с наибольшим выходом был получен в работе [52] при обработке пентахлоронитрозорутената аммония концентрированным раствором аммиака при нагревании. После упаривания и отделения побочного продукта вида *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$, осаждение целевого триамминокомплекса осуществляли добавлением концентрированного раствора соляной кислоты. Выход хлороаквакомплекса составил ~45%. В дополнение к получению этого комплекса, авторы работы предприняли попытку заместить координированную молекулу воды на хлорид-анион кипячением аквакомплекса

в 12 М HCl в течение получаса. Однако, в этих условиях комплекс состава *ос*-[Ru(NH₃)₃Cl₂]Cl получен не был.

Однако первое упоминание об этом дихлорокомплексе можно найти в работе [53]. Гидрат хлорида *ос*-дихлоротриамминнитрозорутения был получен в несколько стадий из Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O. После амминирования исходного комплекса концентрированным раствором аммиака при нагревании, смесь комплексных форм рутения перевели в хлорокомплексы, обработав их избытком концентрированного раствора соляной кислоты с выпариванием досуха. Сухой остаток растворили, а образующиеся при амминировании диамминокомплексы в виде малорастворимого *гран*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃] отделили фильтрованием от раствора целевого продукта. Полученный раствор смеси триамминокомплексов *ос*-[RuNO(NH₃)₃Cl(H₂O)]Cl₂ и *ос*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl без примеси диамминокомплексов вновь упарили. Выбранный авторами работы способ перевода аквакомплекса в дихлорокомплекс заключался в термической обработке смеси при 215°C в атмосфере азота. Дополнительно очищенный перекристаллизацией в 1 М HCl *ос*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl исследовали методами элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. Электропроводность раствора согласуется с предположением о двухионной природе этого вещества.

В качестве промежуточного продукта в реакции нитрозотетранитрокомплекса с аммиаком в работе [53] предполагается наличие нитрокомплекса [RuNO(NH₃)₃(NO₂)OH]⁺, который преобразуют в целевой хлорокомплекс обработкой избытком соляной кислоты. Однако, это вещество можно выделить в чистом виде, как было показано в работе [54]. При нагревании исходного гидроксотетранитронитрозорутената натрия в смешанном растворе аммиака и хлорида аммония образуется, аналогично работе Синицина с соавторами [53], смесь *цис*-ди- и *ос*-триамминокомплексов. Разделение этой смеси авторы работы провели, используя малую растворимость гидроксодинитродиамиинитрозорутения, который

отфильтровали перед выделением целевого $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}]\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Затем раствор триамминокомплекса упарили до минимального объема и целевой комплекс был получен с выходом 20-30%.

В этой же работе был предложен другой способ синтеза, заключающийся в замещении координированного хлорид-аниона на нитрогруппу в ранее полученном хлориде *ос*-хлороакватриамминнитрозорутении. Эту реакцию проводили при продолжительном нагревании смеси растворов рутениевого комплекса с нитритом натрия, после чего упаривали раствор и выделяли нитротриамминнитрозокомплекс. После пересаживания из водного раствора спиртом выход целевого продукта составил 50-60%.

В работе [55] предприняли попытку получить комплекс с протонированной гидроксогруппой, однако, аквакомплекс желаемого состава $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ получен не был. При нагревании на водяной бане раствора исходного нитрокомплекса в 3 М HNO_3 произошло взаимодействие кислоты с нитрогруппой с ее протонированием и элиминированием из реакционной смеси. Полученный продукт, а именно $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, является примером того, что наличие хлорид-анионов в разбавленных азотнокислых растворах нитрозокомплексов приводит к замещению нитрогрупп на хлорид-анион во внутренней сфере комплексов.

1.2.4. Диамминокомплексы нитрозорутения

Комплекс *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ был получен по реакции, аналогичной амминированию пентахлоронитрозорутената. Исходным веществом был *транс*-гидроксотетранитронитрозорутенат натрия и, за счет сильного *транс*-влияния координированных нитрогрупп [56, 57], замещению на аммиак подверглись только две координированные нитрогруппы.

К сожалению, в исходной работе [58] не был приведен выход данного вещества и не были исследованы свойства метастабильных состояний.

Подробный инфракрасный спектр этого вещества был опубликован позже в работе [54].

В работе [59] при взаимодействии *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] с концентрированной соляной кислотой получен *гран*-трихлородиамминнитрозорутений; приведены данные ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа этого комплекса.

Комплекс *цис*-[Ru(NO)(NH₃)₂(H₂O)Cl₂]Cl·H₂O, содержащий молекулу воды в *транс*-положении к нитрозогруппе, был получен в работе [60] при испарении маточного раствора от получения *гран*-[Ru(NO)(NH₃)₂Cl₃]. Приведены данные ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Методы синтеза изомерных *транс*-комплексов были приведены в работах [61, 62]. С целью селективности получения *транс*-диамминокомплексов, серия нитрокомплексы – хлорокомплексы была пройдена в обратном направлении в сравнении с *цис*-комплексами.

Следует отметить, что оба изомера аквадиамминокомплексов состава [Ru(NO)(NH₃)₂(H₂O)Cl₂]Cl были получены с очень низким выходом.

1.2.5. Моноамминокомплексы нитрозорутения

Кристаллическая структура комплекса, содержащего тетрахлоораамминнитрозорутенат-ион, приведена в работе [63]. [RuNO(NH₃)₃(H₂O)Cl][RuNO(NH₃)₃(OH)Cl][RuNO(NH₃)Cl₄]₂Cl·2H₂O, кроме моноамминокомплекса, содержит триамминокомплекс. Данное соединение получается при обработке соляной кислотой продуктов реакции пентахлоронитрозорутената аммония с малыми количествами ацетата аммония.

Еще одним моноамминокомплексом нитрозорутения, исследованным методом РСА, является *транс*-PPh₄[RuNO(S₄)₂(NH₃)], синтезированный в работе [64] в неводной среде. Методика синтеза заключалась в обработке нитрозотрихлорида рутения раствором полисульфида тетрафенилфосфония в ацетонитриле, который предварительно был насыщен аммиаком.

Таким образом, в литературе представлены синтетические подходы к получению разнообразных нитрозокомплексов рутения, но метастабильные состояния исследованы только для узкого набора соединений. Кроме того, отсутствуют эффективные способы получения наиболее перспективных с точки зрения фотоизомеризации веществ, а именно *транс*-акванитрозо- и *транс*-амминонитрозокомплексов, содержащих менее четырех координированных молекул аммиака.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование и методы измерений

Комплексы рутения, полученные в работе, были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеновской абсорбционной (XAFS) спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), элементным (ЭА), рентгенофазовым (РФА), рентгеноструктурным (РСА) и термическим (ТГА) методами анализа. Водные растворы комплексов исследовали методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

ИК спектры поликристаллических образцов в таблетках KBr регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (4000–375 cm^{-1}). Отнесение полос ИК-спектров проводили путем сравнения с данными оригинальных статей и с результатами теоретических расчетов.

XAFS-спектры Ru K-края комплексов рутения сняты по методике на прохождении на XAFS-станции 7C Поханговского синхротронного центра при Поханговском университете науки и технологии (PAL PUST, Республика Корея). Обработка EXAFS-спектров проводилась по стандартной процедуре с помощью программ «Афина» и «Артемиды» [65, 66]. Фурье преобразование EXAFS-функций осуществлялось в интервале волновых чисел от 2,6 до 12,7 \AA^{-1} . Для определения параметров локальной структуры Ru проводилось уточнение в интервале r 1,0–2,0 \AA с учетом вкладов от второй координационной сферы.

Спектры ЯМР растворов комплексов на ядрах ^{14}N регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker MSL-400 на частоте $\sim 28,9$ МГц. Полученные спектры ЯМР обрабатывали с помощью пакета программ Nuts Pro 6,0 [67]. Химические сдвиги (ХС) в шкале δ (м.д.) отсчитывали от линий внешнего эталонного 1 М раствора NaNO_3 . Погрешность определения δ зависит от ширины линии и составляет не более 2 м.д. Спектры записывали при $T_{\text{комн}}$ (293 ± 3 К).

При отнесении линий в спектрах ЯМР к конкретным химическим формам мы руководствовались положением линий реперных веществ, последовательностью появления сигналов в ходе процесса, принципом смещения положения равновесия и однозначной связью интегральной интенсивности сигналов индивидуальных форм с их концентрацией, а также гипотезой о близком положении линий ЯМР ядер азота на одинаковых *транс*-координатах в разных комплексах [68, 69].

Рентгенографические исследования соединений при комнатной температуре проведены на дифрактометре ДРОН_3М (R = 192 мм, CuK_α-излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 60°. Образцы наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы. Полученные дифрактограммы полностью проиндцированы по данным монокристалльных исследований, что подтверждает однофазность полученных продуктов.

Термический анализ полученных соединений осуществляли на дериватографе Paulic-Erdey Q-1000. Масса навесок составляла 10-200 мг при точности определения массы 0,1 мг. Потерю массы, зафиксированную термовесами, контролировали дополнительными взвешиваниями на аналитических весах (точность 0,1 мг) до и после нагревания. Разложение проводили в токе гелия (скорость потока 2 мл/с) в открытом кварцевом тигле при скоростях нагрева 5-10°C/мин. В качестве стандарта на термопаре сравнения применяли прокаленный до 1000°C Al₂O₃.

Операции взвешивания проводили на весах OHAUS AR-3130 (±0,1 мг).

Элементный CHN-анализ проводили на автоматизированном элементном анализаторе Euro EA 3000. При проведении анализа на азот образцы предварительно смешивали с глюкозой [70].

2.2. Исходные вещества и реактивы

В качестве исходного рутенийсодержащего препарата в работе был использован раствор 0,4 М RuCl_3 в 0,5 М HCl , приготовленный из треххлористого рутения (производство ОАО "Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова") марки "ч." с содержанием Ru 46,51%. Раствор готовили по следующей методике: навеску RuCl_3 растворяли в 0,5 HCl и кипятили под часовым стеклом до растворения осадка. Полученный раствор использовали для получения пентахлоронитрозорутената калия или аммония по описанной методике [71]. Помимо этого, в экспериментах использовали *транс*- $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [72] и *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ [73] синтезированные по стандартным методикам, описанным в литературе.

Все использованные в работе комплексы рутения, синтез которых описан в настоящем разделе, были идентифицированы методами РФА и ИКС. Дифрактограммы полученных препаратов полностью совпадали с приведенными в порошковой базе данных [74] или с рассчитанными по данным РСА, ИК-спектры по положению полос и их интенсивностям хорошо согласовывались с опубликованными в оригинальных работах.

2.3. Методики синтеза комплексов рутения

2.3.1. Синтез хлорида *транс*-дихлороаквадямминнитрозорутения(II) дигидрата [75, 76]

Навеску ~1 г (3,7 ммоль) *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ помещали в стакан объемом 500 мл и добавляли 200 мл дистиллированной воды. К полученной взвеси рыжего цвета добавляли 18 мл 0,1 М NaOH . Стакан, накрытый часовым стеклом, нагревали на плитке до растворения большей части осадка. Затем фильтровали в горячем виде через стеклянный фильтр (40 пор) и упаривали образовавшийся красный раствор до начала образования осадка *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ (объем раствора ~5 мл).

После охлаждения раствора выпавший рыжий осадок исходного комплекса отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор).

К маточному раствору добавляли ~0,2 мл HCl (конц.) и осаждали целевой комплекс *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)Cl₂]Cl·2H₂O пятикратным объемом ацетона.

Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор). Осадок промывали 5 мл ацетона и сушили на воздухе в течение 20-30 мин.

Выход хлорида *транс*-дихлороаквадиамминнитрозорутения дигидрата составляет ~55% (~0,7 г или 2,0 ммоль). ИК-спектры и дифрактограммы полученного продукта соответствуют опубликованным в работе [61]. Данные элементного анализа, найдено, %: N – 12,84, H – 3,93; вычислено для *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·2H₂O, %: N – 12,91, H – 3,72.

2.3.2. Синтез нитрата *цис*-дигидроксоаквадиамминнитрозорутения(II) [77]

Навеску ~0,3 г (0,9 ммоль) *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] помещали в стакан объемом 50 мл и добавляли 20 мл 2 М раствора нитрата натрия. Полученную взвесь желто-оранжевого цвета нагревали на кипящей водяной бане 20 минут. В процессе нагревания осадок исходного комплекса растворялся. После растворения осадка нагрев производили ещё 10 минут.

После охлаждения раствора добавляли 18 мл 0,1 М NaOH и оставляли на 2 суток. Образовавшийся осадок отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор), промывали 1-2 мл водного раствора этилового спирта (85-90%), 1-2 мл 96% спирта и 2 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили на воздухе в течение 20-30 мин.

Выход нитрата *цис*-дигидроксоаквадиамминнитрозорутения(II) составляет ~10% (~1,3 г или 2,2 ммоль).

2.3.3. Синтез *цис*-гидроксодинитродиаминанитрозорутения(II) [78]

Навеску 0,44 г (1,1 ммоль) $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 2,0 мл воды, после чего добавляли к полученному раствору 0,25 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (2,6 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение двух суток, при этом наблюдалось слабое газовыделение.

Желто-оранжевые кристаллы продукта отфильтровывали, промывали водой, спиртом, эфиром и сушили под вакуумом. Выход *цис*-гидроксодинитродиаминанитрозорутения(II) составляет ~80% (0,24 г или 0,88 ммоль).

2.3.4. Синтез хлорида *цис*-дихлорогидроксодиаминанитрозорутений(II) *цис*-дихлороаквадиаминанитрозорутения(II) [75, 76, 79, 80]

Навеску 0,50 г (1,8 ммоль) *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ поместили в 10 мл стакан и добавили 4,5 мл 1 М раствора HCl (4,5 ммоль). Полученную взвесь желтого цвета перемешивали на магнитной мешалке до растворения исходного рутениевого комплекса. В течении трех суток при комнатной температуре из полученного красного раствора сформировался осадок целевого комплекса *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{OH}]\text{Cl}$.

Осадок отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор), промывали 1-2 мл водного раствора этилового спирта (85-90%), 1-2 мл 96% спирта и 2 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили на воздухе в течение 20-30 мин.

Выход хлорида *цис*-дихлорогидроксодиаминанитрозорутений *цис*-дихлороаквадиаминанитрозорутения составляет 80% (0,39 г или 1,4 ммоль). Данные элементного анализа, найдено, %: Cl – 32,5(2), N – 15,5(2), H – 2,9(3); вычислено для *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{OH}]\text{Cl}$, %: Cl – 32,67, N – 15,49, H – 2,79.

2.3.5. Синтез *цис*-тетрахлороамминнитрозорутената(II) цезия моногидрата

Навеску 1,00 г (3,9 ммоль) *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃] помещали в круглодонную колбу объемом 50 мл и добавляли 15 мл 16 М азотной кислоты (240 ммоль). Полученную взвесь красно-коричневого цвета кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. После кипячения раствор из колбы перенесли в стакан и упарили на водяной бане. К образовавшейся вязкой массе добавили 10 мл 12 М HCl и вновь упарили полученный раствор на водяной бане.

Полученный остаток коричневого цвета частично растворили в 10 мл воды, отфильтровали нерастворимый исходный трихлорокомплекс (0,054 г, 0,2 ммоль, 5%) и промыли осадок небольшим количеством воды. Фильтрат перенесли в 50 мл стакан и кипятили под часовым стеклом в течение 10 минут. Для отделения пентахлоронитрозорутенат-аниона к полученному раствору добавили 0,70 г хлорида цезия (4,2 ммоль) и упарили на водяной бане с 1 мл 12 М соляной кислоты.

Осадок коричневого цвета, содержащий различные соли цезия, частично растворили в 5 мл воды и профильтровали через стеклянный фильтр при обычном давлении. Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой до бесцветного фильтрата. Выход Cs₂RuNOCl₅ составляет 20% (0,45 г, 0,78 ммоль). Собранный фильтрат упарили на водяной бане с 1 мл 12 М HCl до минимального объема.

Красно-коричневый осадок Cs[RuNO(NH₃)Cl₄]·H₂O отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор), промывали 1-2 мл водного раствора этилового спирта (85-90%), 1-2 мл 96% спирта и 2 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили на воздухе в течение 20-30 мин.

Выход тетрахлороамминнитрозорутената(II) цезия моногидрата составляет 75% (1,28 г или 2,9 ммоль). Пригодные для РСТА кристаллы получали перекристаллизацией из 1 М HCl.

2.3.6. Синтез гексанитрорутената(II) натрия [81, 82, 83, 84]

Смесь 1 г (15 ммоль) NaNO_2 и 2,5 г (6 ммоль) $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поместили в грушевидную колбу на 25 мл и нагревали на песчаной бане с температурой 160-170 °С. К нагретой смеси порциями добавляли по 0,2-0,5 мл водного раствора 1,2 М NaOH (всего 5 мл, 6 ммоль) после каждого высыхания до сухих солей. После добавления всего раствора щелочи к смеси добавляли пять порций дистиллированной воды по 0,2-0,4 мл с высушиванием после каждой порции.

Полученную твердую смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли к ней 2,5 мл воды и тщательно перемешивали для растворения части солей. Затем добавляли к смеси 2,5 мл этилового спирта и снова тщательно перемешивали, получая гетерогенную желтую смесь раствора с осадком.

Желтый осадок целевого продукта отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор), промывали 2 мл 50% этанола, 1 мл 96% этанола, 1-2 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили на воздухе в течение 20-30 мин.

Выход комплекса гидрата гексанитрорутената(II) натрия составляет ~85% (2,5 г, 5 ммоль).

2.3.7. Синтез *гран*-тринитротриамминрутената(II) натрия [81, 84]

В стаканчик, содержащий 10 мл концентрированного раствора аммиака, вносили 1,9 г (3,8 ммоль) $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 1,5 ч (до образования мутноватого раствора). Затем плотно закрывали стаканчик пленкой Parafilm и оставляли на трое суток при комнатной температуре.

В течение этого времени из раствора выделялись желто-оранжевые кристаллы целевого комплекса, которые отфильтровывали при пониженном давлении на предварительно взвешенном стеклянном фильтре (40 пор), промывали 1-2 мл водного раствора этилового спирта (85-90%), 1-2 мл 96%

спирта и 2 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили на воздухе в течение 20-30 мин.

Выход тригидрата *гран*-тринитротриамминрутената натрия составляет ~95% (1,3 г, 3,6 ммоль).

2.3.8. Синтез хлорида *гран*-дихлоротриамминнитрозорутения(II) [81, 84]

Навеску 0,47 г (1,3 ммоль) $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ помещали в стакан на 50 мл, заливали 20 мл 6 М HCl , накрывали часовым стеклом и нагревали на водяной бане до прекращения выделения газов (в течение ~2 ч). В ходе реакции из раствора выделялись оксиды азота, а ярко-желтый цвет раствора сменялся на красно-коричневый. Полученный раствор упарили до минимального объема (~3 мл) и охладили.

Образовавшийся красно-бордовый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали 80%, затем 96% этанолом, диэтиловым эфиром и сушили в токе воздуха. Выход комплекса составляет ~95% (0,36 г, 1,2 ммоль). Элементный анализ: найдено, %: Cl – 36,9, N – 19,4, H – 3,3; для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ вычислено, %: Cl – 36,86, N – 19,42, H – 3,14. Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 6 М HCl .

2.3.9. Синтез *ос*-трихлородиамииннитрозорутения(II) [85]

В стаканчик, содержащий 10 мл концентрированного раствора аммиака, вносили 1,9 г (3,8 ммоль) $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 5 ч. Затем образовавшиеся нитроамминокомплексы рутения осаждали из раствора добавлением трехкратного объема ацетона. Выделившуюся массу лимонно-желтого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и высушили в токе воздуха. После этого, полученную массу перенесли в 25 мл стакан, добавили 10 мл 3 М соляной кислоты и осторожно нагрели под часовым стеклом на

плитке. При нагревании цвет раствора изменялся с желтого на красно-коричневый. После прекращения выделения оксидов азота полученный раствор упарили до минимального объема (~3 мл) и охладили.

Образовавшийся красно-бордовый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой для отделения растворимого *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, затем 80% и 96% этанолом, диэтиловым эфиром и сушили в токе воздуха. Выход *ос*-трихлородиамиинитрозорутения составил ~50% (0,52 г, 1,9 ммоль). Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением раствора осадка комплексов рутения, полученных осаждением ацетоном, в 6 М HCl.

2.3.10. Синтез нитрата *гран*-динитротриамминитрозорутения(II) [82, 83, 85]

Навеску 0,50 г (1,4 ммоль) $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ помещали в стакан на 10 мл и добавляли 5 мл 0,55 М HNO₃ (2,8 ммоль). Сыпучий желтый порошок при добавлении кислоты образовывал несколько крупных агломератов, которые медленно растворялись при перемешивании на магнитной мешалке. Полученный раствор испаряли при комнатной температуре до минимального объема.

Образовавшийся оранжевый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды (0,5 мл), затем 80% и 96% этанолом, диэтиловым эфиром и сушили в токе воздуха. Выход комплекса составляет ~70% (0,32 г, 1 ммоль). Анализ: найдено, %: N – 29,4, H – 2,9; для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ вычислено, %: N – 29,17, H – 2,70. Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,15 г) в 2 эквивалентах 0,120 М HNO₃.

2.3.11. Синтез перхлората *гран*-динитротриамминнитрозорутения(II) [83, 85]

Навеску 0,30 г (0,82 ммоль) $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ поместили в стакан на 10 мл и добавили 1,1 мл 1,48 М HClO_4 (1,62 ммоль). Полученную смесь испарили при комнатной температуре до минимального объема. Состав и строение полученного оранжевого кристаллического порошка определили методом рентгеноструктурного анализа. Выход комплекса составляет ~50% (0,15 г, 0,41 ммоль).

2.3.12. Синтез моногидрата нитрата *гран*-динитратотриамминнитрозорутения(II) [82, 83, 85]

Навеску 1,0 г $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,7 ммоль) растворяли в ~10 мл 3 М HNO_3 в 50 мл стакане. При нагревании под часовым стеклом, раствор интенсивно пенится и приобрел оранжевый оттенок. Затем выделение оксидов азота продолжилось и цвет раствора изменился на красно-бурый. Спустя 30 минут нагревания под часовым стеклом выделение газов прекратилось. Полученный раствор испарили до минимального объема и охладили.

Образовавшийся красный кристаллический осадок отфильтровали при пониженном давлении, промыли водой, 80% раствором этанола, ацетоном и сушили в токе воздуха. Выход $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 84% (0,88 г, 2,3 ммоль). Анализ: найдено, %: N – 25,8(4), H – 2,9(5); для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: N – 25,4, H – 2,9. Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,30 г) в 3 мл 8 М HNO_3 .

2.3.13. Синтез нитрата дигидроксония

гран-динитратотриамминнитрозорутения(II) [82, 83, 85]

Навеску 0,5 г $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,4 ммоль) залили ~5 мл 100% HNO_3 в 25 мл стакане. Раствор приобрел оранжево-красный оттенок. При выдерживании данной смеси в темноте при комнатной температуре в течении недели цвет раствора изменился на красно-бурый. Раствор был испарен до минимального объема при комнатной температуре.

Образовавшийся красный кристаллический осадок отфильтровали при пониженном давлении и сушили в токе воздуха. Промывка водой либо органическими растворителями приводит к потере сольватированной молекулы азотной кислоты. Выход $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ составляет ~80% (1,1 ммоль). Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,27 г) в 3 мл 16 М HNO_3 .

2.3.14. Синтез гидрата хлорида *ос*-дихлоротриамминнитрозорутения(II) [84]

Навеску 0,67 г (2,2 ммоль) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, заливали 40 мл 6 М HCl и кипятили полученную смесь на плитке в течение 5 часов. В ходе реакции раствор приобретает кирпично-красный цвет, интенсивность которого со временем увеличивается. Полученный после кипячения красно-коричневый раствор с красно-оранжевым осадком упаривали на водяной бане до минимального объема (2 мл) и охлаждали. Образовавшийся осадок целевого продукта отфильтровывали, промывали 80%, затем 96% этанолом, диэтиловым эфиром и сушили в токе воздуха. Выход комплекса составляет ~89% (0,59 г, 1,9 ммоль). Анализ: найдено, %: Cl – 34,7, N – 18,5, H – 3,6; для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Cl – 34,70, N – 18,28, H – 3,62.

2.3.15. Синтез нитрата *ос*-нитроакватриамминнитрозорутения(II) [86]

Навеску 0,4 г (1,5 ммоль) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}]\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ помещали в 25 мл стакан, заливали 5 мл 16 М HNO_3 и перемешивали полученную смесь при комнатной температуре в течение 2 часов. Полученный красный раствор охлаждали на ледяной бане и образовавшийся осадок целевого продукта отфильтровывали, промывали 80%, затем 96% этанолом, диэтиловым эфиром и сушили в токе воздуха. Выход комплекса составляет ~89% (0,59 г, 1,9 ммоль). Анализ: найдено, %: N – 26,4(3), H – 3,3(5); для $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ вычислено, %: N – 26,5, H – 3,0.

2.4. Методики физико-химических экспериментов

2.4.1. Потенциометрическое титрование

Значения pH водных растворов измерены с помощью pH-метра / иономера Анион 4100 со стандартным набором электродов (электрод сравнения – хлорсеребряный электрод ЭССР 10101, ионселективный электрод – стеклянный электрод ЭСЛ 4307). Калибровку проводили по стандартным буферным растворам, абсолютная погрешность при измерении pH $\pm 0,03$ ед. Для титрования использовали микробюретку "Contiburette μ 10" (точность измерения объема ± 10 мкл). Ионный фон раствора задавали добавлением необходимого количества нитрата или перхлората натрия. При титровании разбавленных растворов без добавления ионного фона вклад ионной силы учитывали пересчетом коэффициентов активностей по второму приближению теории Дебая-Хюккеля.

Растворы комплексов рутения для потенциометрического титрования готовили из известной навески растворимого комплекса в отмеренном объеме воды, либо растворением комплекса рутения в воде при нагревании, после которого суммарный объем раствора доводили до необходимого значения добавлением воды.

2.4.2. Рентгеноструктурный анализ

Определение параметров элементарных ячеек и получение набора экспериментальных интенсивностей для расшифровки кристаллических структур полученных комплексов проведено на автоматическом дифрактометре Bruker APEX X8 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении, атомы водорода были заданы геометрически. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [87]. Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Данные рентгеноструктурного анализа нитрозоаминокомплексов рутения

| Соединение | Пр. гр. | a, Å α , ° | b, Å β , ° | c, Å γ , ° | R-фактор [I>2 σ (I)] |
|--|--------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₂)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ | P2 ₁ /n | 7,6313(2) | 12,1712(3) 99,9080(1) | 11,8256(3) | 0,0226 |
| <i>гран</i> -Na[Ru(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃ ·3H ₂ O | P2 ₁ /n | 6,0824(2) | 19,4031(4) 94,655(1) | 9,9788(2) | 0,0173 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂]Cl | P2 ₁ /n | 6,5439(2) | 22,3364(6) 99,265(1) | 11,5706(3) | 0,0186 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₂](H ₃ O ₂) ₂ Cl | P2 ₁ /n | 15,0651(5) | 6,3624(2) 94,9690(10) | 15,3813(6) | 0,0185 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ OH] | P2 ₁ /c | 10,4523(6) | 12,7956(7) 95,702(2) | 11,1058(6) | 0,0250 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (H ₂ O)(OH) ₂]NO ₃ | P2 ₁ /c | 8,4652(4) | 7,2343(4) 96,926(2) | 12,4504(6) | 0,0251 |
| <i>цис</i> -Cs[RuNO(NH ₃)Cl ₄]·H ₂ O | P2 ₁ /n | 12,1184(12) | 6,9977(6) 109,907(3) | 12,2676(12) | 0,0772 |
| <i>ос(цис)</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₃] | P2 ₁ /c | 6,6617(8) | 9,6053(12) 103,600(3) | 11,5682(14) | 0,0247 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₂]NO ₃ | P-1 | 6,2211(6) 88,529(4) | 7,1388(7) 86,773(4) | 11,2678(8) 76,092(4) | 0,0190 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₂]ClO ₄ | Pbca | 12,8087(15) | 11,1237(13) | 15,490(2) | 0,0260 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₂]NO ₃ ·H ₂ O | F-43m | 10,527(12) | | | |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₂]NO ₃ · ·HNO ₃ ·2H ₂ O | Pna2 ₁ | 12,336(3) | 7,1745(14) | 16,167(3) | 0,0260 |

2.4.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия метастабильных состояний [88, 89]

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix, выпускаемом с прилагаемым пакетом программ по обработке результатов, среди которых для расчета тепловых эффектов и анализа калориметрических данных нами была использована программа Proteus analysis [90]. Масса облученных навесок составляла ~1-4 мг. Измерения проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева (6, 9, 12 и 15 К/мин) в закрытом алюминиевом тигле в токе аргона 25 мл/мин.

2.4.4. Инфракрасная спектроскопия метастабильных состояний [91, 92]

Генерацию метастабильных состояний осуществляли с помощью полупроводникового светодиода с генерируемой длиной волны в 443 нм и интенсивностью излучения на уровне 100 мВт/см². Прессованные таблетки KBr с небольшим количеством нитрозокомплекса (1-2 мг на 100 мг бромида калия) облучали от десяти до шестидесяти минут в сосуде Дьюара с жидким азотом. Зеркальная поверхность сосуда, на которой находился исследуемый образец, служила дополнительным рефлектором, который отражал пройденный через таблетку луч обратно в таблетку.

Затем исследуемый образец, содержащий комплексы в метастабильных состояниях, быстро переносили из жидкого азота в спектрометр с комнатной температурой. Постепенное нагревание таблетки от температуры жидкого азота до комнатной за счет теплопередачи от спектрометра позволило зарегистрировать инфракрасные спектры образцов в широком диапазоне температур.

Глава 3. Результаты и обсуждения

3.1. Метастабильные состояния известных нитрозокомплексов рутения

При большом имеющемся многообразии нитрозокомплексов рутения, наличие метастабильных состояний для этих комплексных соединений определено только для небольшого числа веществ. Наиболее достоверным методом является рентгеноструктурный анализ, но у этого метода есть некоторые ограничения. Геометрические параметры атомов и их природа с хорошей точностью определены для веществ с высокой долей метастабильного состояния в кристалле: в монокристалле $[\text{RuNO}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зафиксирована 92% заселенность MS1 [93], в случае $[\text{RuNO}(\text{py})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ доля Ru-ON в кристалле доходит до 66% [94], что является неопровержимым доказательством наличия метастабильных состояний в данных образцах. Кроме рентгеноструктурного анализа, эти соединения исследовались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии. Результаты ДСК измерений позволяют определить кинетические параметры устойчивости метастабильных состояний. В случае наложения экзотермического эффекта на иной эффект, связанный с фазовым переходом самого вещества или присутствующим в системе льдом, точное определение границ эффекта, отвечающего именно за распад метастабильного состояния, затруднено.

Более надежным свидетельством наличия метастабильного состояния является валентное колебание изонитрозогруппы в ИК-спектре. Мы синтезировали 11 известных ранее нитрозосоединений рутения и облучили таблетки с веществом излучением с длиной волны 443 нм. Новые полосы поглощения в области от 1700 до 1800 cm^{-1} зафиксированы нами в ИК спектрах всех 11 исследованных соединений (таблица 3).

**Спектроскопические характеристики ряда нитрозокомплексов рутения
и их метастабильных форм**

| Формула комплекса | $\nu(\text{NO})$ GS, см^{-1} | $\nu(\text{NO})$ MS1, см^{-1} |
|---|--|---|
| <i>гран</i> - $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$ | 1900 | 1774 |
| <i>ос(транс)</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ | 1884 | 1756 |
| <i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ | 1879 | 1756 |
| | 1859 | 1736 |
| <i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1923 | 1790 |
| <i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1903 | 1770 |
| <i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ | 1884 | 1758 |
| <i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ | 1907 | 1781 |
| | 1882 | 1760 |
| <i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ | 1938 | 1813 |
| <i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1888 | 1755 |
| <i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ | 1923 | 1781 |
| $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1911 | 1799 |

Эти полосы поглощения являются ключевым сигналом для детектирования метастабильных состояний в нитрозокомплексах. Ранее в литературе было замечено, что частота валентного колебания нитрозогруппы определяется природой комплексного соединения. Как видно из табл. 3, аналогичное поведение наблюдается и для частоты валентного колебания изонитрозогруппы в метастабильном состоянии.

Мы построили график зависимости частоты валентного колебания нитрозогруппы в метастабильном состоянии от той же частоты в основном состоянии (рис. 1). Оказалось, что эта зависимость вполне удовлетворительно описывается уравнением прямой.

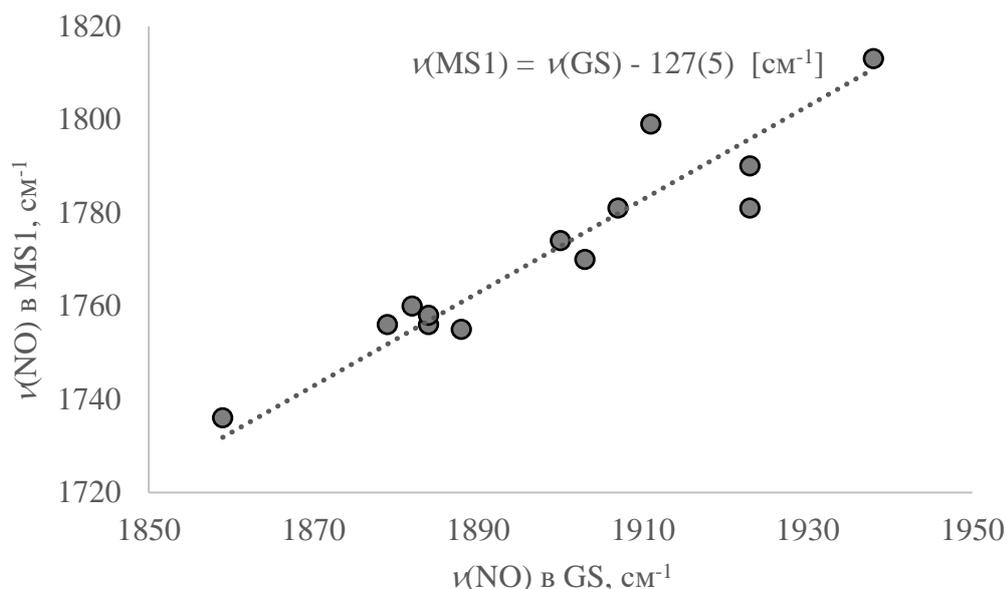


Рис. 1. Зависимость волнового числа валентного колебания изонитрозогруппы в MS1 от волнового числа колебания нитрозогруппы в GS

В количественном выражении, волновое число валентного колебания изонитрозогруппы имеет величину на $127(5) \text{ см}^{-1}$ меньше, чем для валентного колебания нитрозогруппы основного состояния при прочих равных условиях.

Метастабильность данных состояний подтверждается тем, что в условиях эксперимента (держатель для образца специально не охлаждался) полоса поглощения изонитрозогруппы уменьшается во времени и за определенное время полностью исчезает. Такой экспресс-метод позволяет определить наличие метастабильных состояний и приблизительно оценить их заселенность и устойчивость.

Например, в инфракрасном спектре калиевой соли *гран*-динитротрихлоронитрозорутенат-иона после облучения образца светом с длиной волны в 443 нм образуются дополнительные полосы поглощения в области колебаний нитрозогруппы. На рис. 2 показано отличие в ИК-спектрах образца до и после облучения. Видно, что появляется новая полоса поглощения при 1774 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию изонитрозогруппы в MS1 для соединения *гран*- $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$. Со временем температура образца

становится близкой к комнатной за счет теплопередачи от спектрометра, и полоса валентного колебания, относящаяся к рассматриваемому MS1, исчезает.

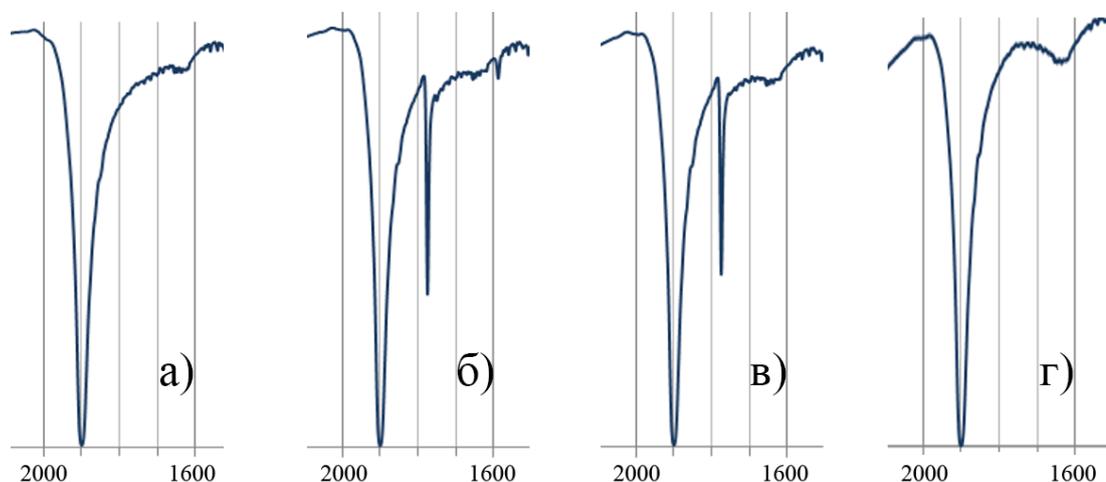


Рис. 2. Инфракрасный спектр *гран*- $K_2[RuNO(NO_2)_2Cl_3]$ в области колебаний нитрозогрупп (2000 – 1600 cm^{-1}). Спектр а) записывали при комнатной температуре, спектр б) – через 30 секунд после переноса образца из жидкого азота в спектрометр, спектр в) – через 60 секунд после переноса, спектр г) – через 90 секунд после переноса

Количественное определение кинетических параметров, характеризующих устойчивость метастабильных состояний, возможно при использовании метода дифференциальной сканирующей калориметрии для определения теплового потока из образца, в котором протекает превращение метастабильного состояния в стабильное. Такое превращение сопровождается выделением энергии, которое фиксируется прибором по разности в температурах образца и образца-сравнения. На рис. 3 приведена серия кривых ДСК, записанных нами для комплекса *гран*- $K_2[RuNO(NO_2)_2Cl_3]$. Кинетические параметры, рассчитанные нами по экспериментальным данным, составили: $E_{акт} = 62,9(4)$ кДж/моль, $lgA_0 = 14,1(3)$ s^{-1} , $T_d = 193(2)$ К.

Таким образом нами показано, что комплексный подход к изучению метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения с использованием методов ИК спектроскопии и ДСК позволяет определять наличие метастабильных состояний, оценивать их заселенность и устойчивость, а

методом ДСК получать количественные характеристики, описывающие устойчивость полученных метастабильных состояний. Методы, продемонстрированные нами на примере *гран*- $K_2[RuNO(NO_2)_2Cl_3]$ будут применены для изучения метастабильных состояний новых нитрозокомплексов рутения.

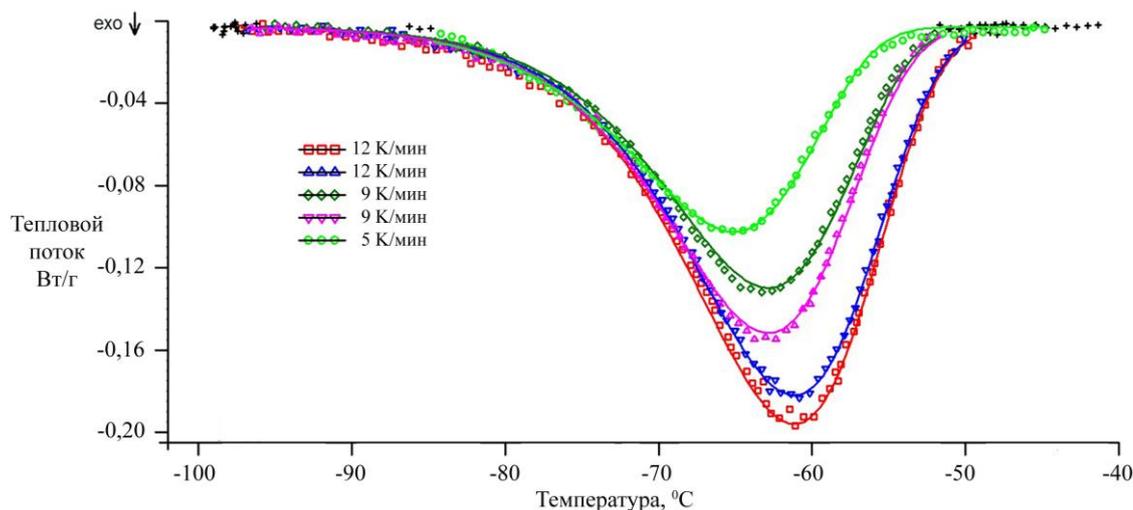


Рис. 3. Серия кривых ДСК для комплекса *гран*- $K_2[RuNO(NO_2)_2Cl_3]$.

Экспериментальные точки показаны маркерами, сплошными линиями показаны модельные кривые, соответствующие реакции первого порядка.

3.2. Получение гексанитрорутената натрия

Описанный в литературе подход к синтезу амминокомплексов с *транс*-координатой $ON-Ru-NH_3$ приводит к пентааммино- или тетраамминокомплексам, но метод получения таких триамминокомплексов до сих пор предложен не был. Поэтому перед нами стояла задача разработать метод получения граневых изомеров триамминокомплексов нитрозорутения с различными ацидолигандами.

Планируя синтез *гран*-триамминокомплекса нитрозорутения, мы решили сократить число операций, используя информацию о том, что нитрокомплексы рутения в кислой среде превращаются в нитрозокомплексы

[95, 96], а также тот факт, что нитрогруппы в комплексах рутения обладают сильным кинетическим *транс*-влиянием [56, 57]. Исходя из этих предпосылок, взаимодействие гексанитрокомплекса рутения $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ с аммиаком должно приводить к образованию граневого изомера $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^-$, который может быть легко превращен в комплексы вида *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2]^+$ с различными ацидолигандами в реакции с соответствующей кислотой.

Исходный рутенийсодержащий комплекс, гексанитрорутенат-анион, представлен в литературе в виде нерастворимой калиевой соли и хорошо растворимой натриевой соли.

Гетерогенная реакция калиевой соли с раствором аммиака протекает медленно. Повышение температуры реакции, а именно, кипячение раствора аммиака с возвратом отгона в реакционную смесь, приводит к растворению исходного вещества и образованию аминокомплекса рутения. Однако, дифрактограмма комплекса, полученного таким методом, соответствует известному *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$. В работе [59] данное вещество было получено взаимодействием аммиака с гидроксотетранитронитрозорутенатом натрия при нагревании. Логично предположить, что из-за обратимости нитро-нитрозо превращения, первичное растворение исходной калиевой соли происходит за счет образования нитрозокомплекса, который далее реагирует с аммиаком по реакции, аналогичной уже описанной. Следовательно, калиевая соль гексанитрорутената не подходит в качестве исходного вещества из-за медленной скорости реакции, а повышение температуры приводит к побочным продуктам.

Для получения гексанитрорутената натрия мы взяли за основу методику, опубликованную в работе [96], однако несколько изменили ее с целью повышения выхода целевого продукта. Происходящий при синтезе гексанитрорутената натрия процесс описывается следующим уравнением [97]:
$$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} + (3-x)\text{H}_2\text{O}.$$

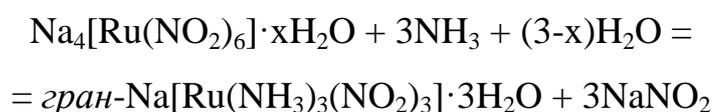
Это обратимый равновесный процесс [98, 99], причем равновесие в водном растворе заметно смещено в сторону нитрозотетранитрокомплекса. Для того, чтобы обеспечить смещение равновесия в нужную сторону, в своей методике мы использовали добавки гидроксида натрия и проводили реакцию в минимальном количестве воды. В результате нам удалось увеличить выход гексанитрорутената натрия с 60 [96] до 86%.

По данным РФА, полученное вещество является смесью двух кристаллических фаз: моногидрата $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и дигидрата $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, структурные характеристики которых приведены в работах [97] и [100]. Для получения однофазного препарата смесь фаз $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном объеме 0,01 М NaOH и добавляли этанол до 70% содержания. Выделившийся желтый осадок отфильтровывали, промывали этанолом, затем эфиром и сушили в токе воздуха. В ходе перекристаллизации с 98% выходом образуется однофазный продукт, дифрактограмма которого соответствует дигидрату $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тем не менее, различное содержание кристаллизационной воды в образце гексанитрорутената натрия не оказывает существенного влияния на химические свойства данного комплекса, поэтому в дальнейших опытах мы использовали смесь фаз $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Свойства тринитротриамминрутенат-аниона

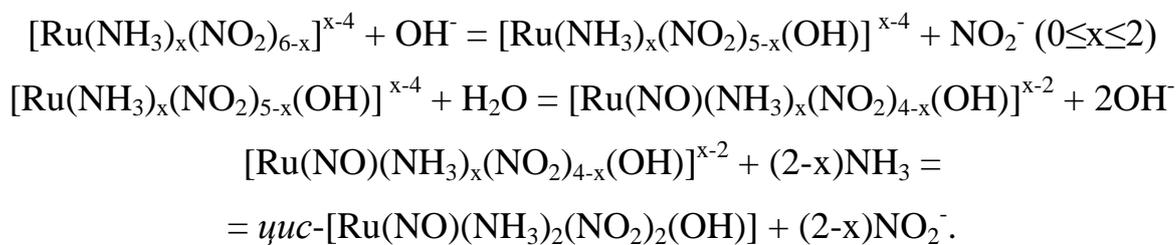
3.3.1. Получение и характеристика

При взаимодействии гексанитрорутената натрия с концентрированным водным раствором аммиака при комнатной температуре происходит замещение трех координированных нитрогрупп на молекулы NH_3 с образованием граневого изомера тринитротриамминокомплекса рутения:



Выдерживание желто-оранжевого раствора в течение трех суток приводит к выделению из раствора желтого порошка и крупных оранжевых кристаллов *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с выходом, близким к количественному.

Если проводить взаимодействие натриевой соли гексанитрорутенат-аниона с раствором аммиака при нагревании, то из раствора кристаллизуется известный комплекс *цис*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$, что установлено методами РФА и ИК спектроскопии. Образование этого комплекса является следствием замещения в щелочном водном растворе одной из координированных нитрогрупп на OH^- , сопровождающимся нитро-нитрозопревращением в *транс*-положении к координированной гидроксогруппе:



Тринитротриамминрутенат натрия тригидрат кристаллизуется в виде хорошо ограненных вытянутых оранжевых призм, принадлежащих к моноклинной сингонии. Структура построена из комплексных анионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^-$, катионов Na^+ и молекул кристаллизационной воды. Атом Ru координирует три атома N, принадлежащие трем NH_3 -группам, и три атома N, принадлежащие трем NO_2^- -группам (рис. 4). Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 4. Координационный полиэдр Ru – слабо искаженный октаэдр $[\text{RuN}_6]$, являющийся граневым изомером. Разница средних значений длин связей Ru- NO_2 (1,997 Å) и Ru- NH_3 (2,145 Å) составляет 0,148 Å. Валентные углы N-Ru-N отличаются от идеальных 90° не более чем на $4,9^\circ$. В нитрогруппах комплексного аниона связи N-O меняются в интервале 1,239 – 1,282 (ср. 1,252) Å, среднее значение валентных углов O-N-O составляет $115,2^\circ$. Угол между плоскостями двух треугольных граней октаэдра, образованных атомами азота групп NO_2 и NH_3 , составляет $2,4^\circ$. Плоскости двух

нитрогрупп развернуты относительно плоскости грани, образованной атомами азота нитрогрупп, на углы 97,0 и 85,9°, а плоскость третьей группы – на угол 34,1°.

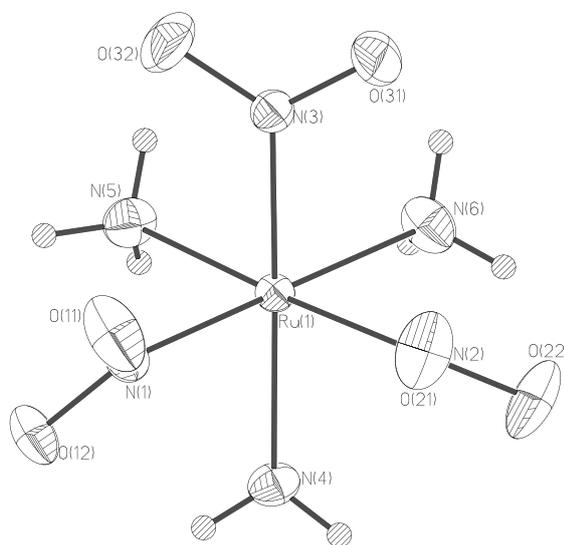


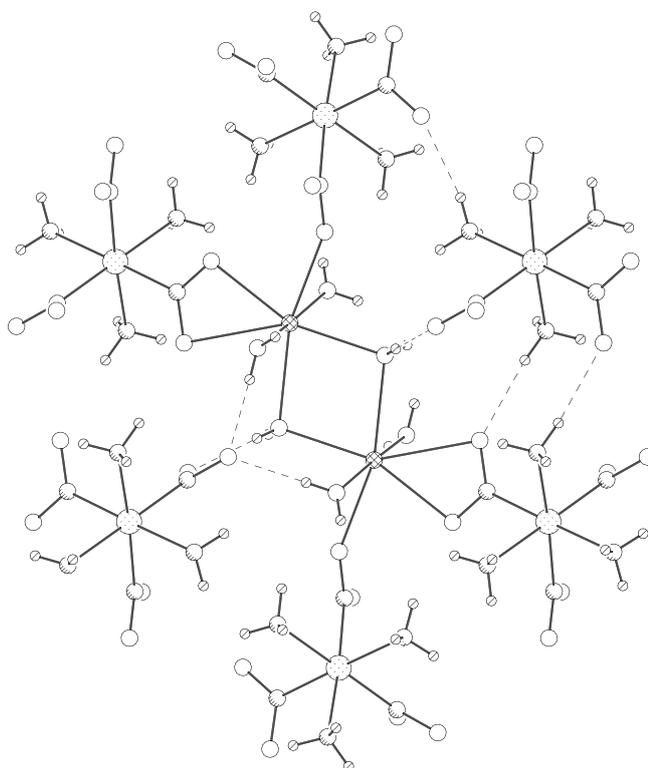
Рис. 4. Строение комплексного аниона в структуре тригидрата натриевой соли тринитротриамминурената

Катион натрия в структуре имеет окружение (6+1), образованное четырьмя атомами кислорода молекул воды и тремя атомами кислорода двух нитрогрупп. Расстояния Na-O лежат в интервале 2,343 – 2,772 Å (сумма ионных радиусов Na и O 2,37 Å). В структуре Na-полиэдры имеют общее ребро и образуют димеры, в которых расстояние Na...Na равно 3,836 Å (рис. 5). Две молекулы воды, входящие в координационные полиэдры Na, выполняют в структуре роль мостиков между катионами натрия. Атомы кислорода, принадлежащие нитрогруппам комплексного аниона Ru, выполняют в структуре роль мостиков между катионами и анионами.

В кристалле катионы и комплексные анионы дополнительно объединены системой Н-связей. Донорами выступают атомы водорода лигандов NH₃ и молекул воды, роль акцепторов играют атомы кислорода нитрогрупп. Расстояния O...N и O...O_w, характеризующие водородные связи, имеют оценки в интервалах 2,88...3,14 и 2,81...2,97 соответственно.

Основные межзатомные расстояния и валентные углы в *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

| Расстояние | $d, \text{Å}$ | Расстояние | $d, \text{Å}$ | Расстояние | $d, \text{Å}$ |
|--------------|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|
| Ru-N(1) | 1,9766(13) | N(1)-O(11) | 1,2460(18) | Na-O(3W) | 2,3427(17) |
| Ru-N(2) | 2,0201(13) | N(1)-O(12) | 1,2816(18) | Na-O(2W) | 2,4393(16) |
| Ru-N(3) | 2,0131(13) | N(2)-O(21) | 1,2561(18) | Na-O(1W) | 2,4489(16) |
| Ru-N(4) | 2,1390(14) | N(2)-O(22) | 1,2406(18) | Na-O(22) | 2,4672(15) |
| Ru-N(5) | 2,1419(15) | N(3)-O(31) | 1,2508(19) | Na-O(31) | 2,4716(16) |
| Ru-N(6) | 2,1534(15) | N(3)-O(32) | 1,2386(19) | Na-O(1W) | 2,5348(16) |
| | | | | Na-O(32) | 2,7718(17) |
| | | | | Na-Na | 3,8362(14) |
| Угол | $\omega, ^\circ$ | Угол | $\omega, ^\circ$ | Угол | $\omega, ^\circ$ |
| N(1)-Ru-N(2) | 94,90(6) | N(3)-Ru-N(4) | 178,56(6) | O(11)-N(1)-O(12) | 115,07(13) |
| N(1)-Ru-N(3) | 91,45(6) | N(3)-Ru-N(5) | 90,01(6) | O(11)-N(1)-Ru | 125,53(11) |
| N(1)-Ru-N(4) | 88,53(6) | N(3)-Ru-N(6) | 90,87(6) | O(12)-N(1)-Ru | 119,40(10) |
| N(1)-Ru-N(5) | 90,79(6) | N(4)-Ru-N(5) | 88,55(6) | O(22)-N(2)-O(21) | 115,58(14) |
| N(1)-Ru-N(6) | 176,40(6) | N(4)-Ru-N(6) | 89,08(7) | O(22)-N(2)-Ru | 119,46(11) |
| N(2)-Ru-N(3) | 90,93(5) | N(5)-Ru-N(6) | 86,45(7) | O(21)-N(2)-Ru | 124,93(11) |
| N(2)-Ru-N(4) | 90,51(6) | | | O(32)-N(3)-O(31) | 114,96(14) |
| N(2)-Ru-N(5) | 174,21(6) | | | O(32)-N(3)-Ru | 122,37(11) |
| N(2)-Ru-N(6) | 87,82(7) | | | O(31)-N(3)-Ru | 122,66(11) |

Рис. 5. Окружение катионов Na^+ в структуре $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Все обнаруженные рефлексы на дифрактограммах выделенного из раствора комплекса были проиндексированы по данным монокристалльного исследования *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что подтверждает его однофазность. Однако при хранении полученного кристаллического продукта при комнатной температуре, на дифрактограммах появляется ряд дополнительных линий, что свидетельствует о том, что это соединение со временем претерпевает фазовое превращение.

По данным ТГА $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 20-140°C теряет три молекулы кристаллизационной воды (потеря массы 14,34%, рассчитано на $3\text{H}_2\text{O}$ 14,70%, рис. 6) . Удаление воды происходит в две плохо разделенные ступени с максимумами эндотермических эффектов при 60°C и 105°C. Первая ступень отвечает удалению одной молекулы H_2O (потеря массы 4,73%, рассчитано 4,90%), вторая – двух оставшихся (потеря массы 9,46%, рассчитано 9,80%). Следовательно, тригидрат натриевой соли теряет одну молекулу кристаллизационной воды с заметной скоростью уже при комнатной температуре, превращаясь в дигидрат $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рентгено-фазовый анализ продукта, полученного нагреванием $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 40°C в течение 100 мин (потеря массы 4,80%), показал, что «лишние» линии на дифрактограммах полученного соединения принадлежат дигидрату $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Интересно отметить, что переосаждение двухфазных образцов $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($2 < y < 3$) из водно-спиртовой смеси по методике, описанной для $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, приводит к получению однофазного дигидрата $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По данным ТГА (рис. 7) удаление двух молекул кристаллизационной воды из дигидрата натриевой соли тринитротриамминрутенат-аниона происходит в одну ступень в температурном интервале 60-120°C (максимум эндотермического эффекта при 99°C, потеря массы 10,33%, рассчитано на $2\text{H}_2\text{O}$ 10,32%).

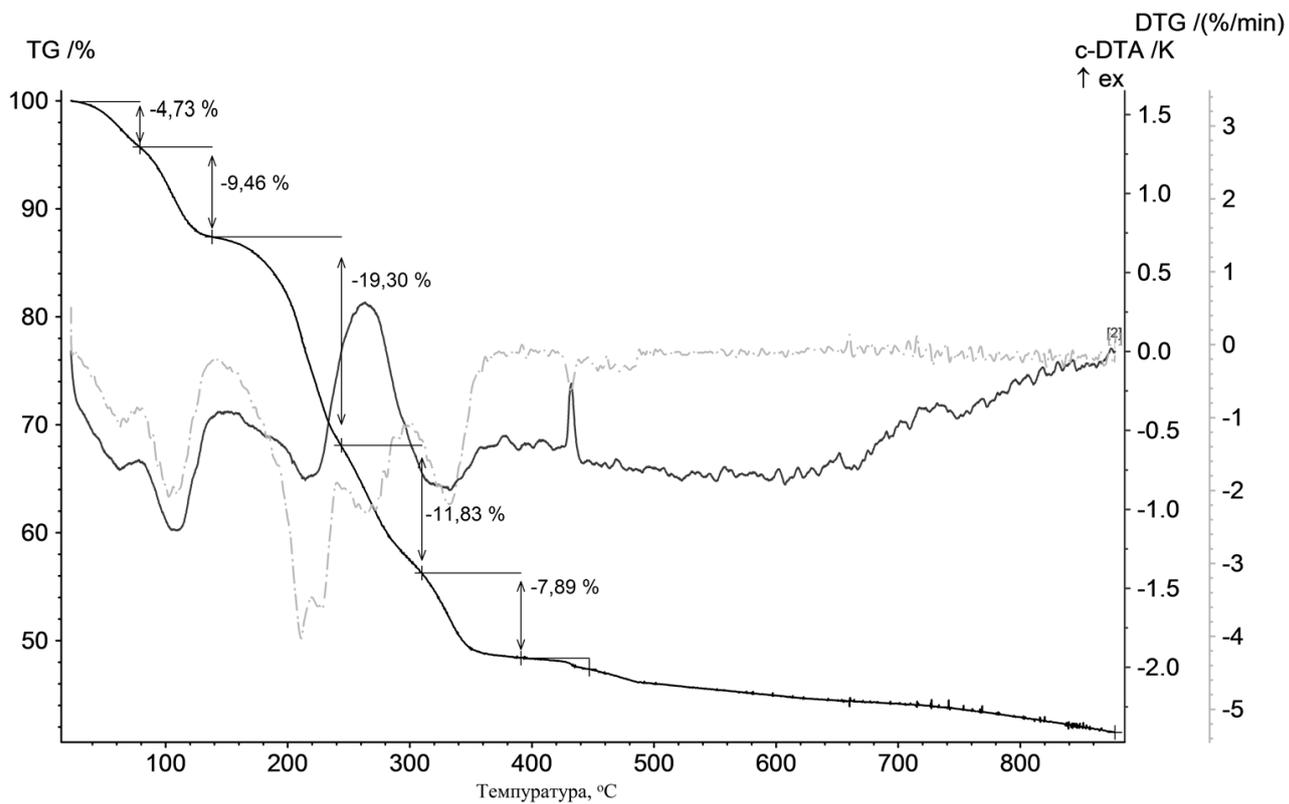


Рис. 6. Результаты ТГА для *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия

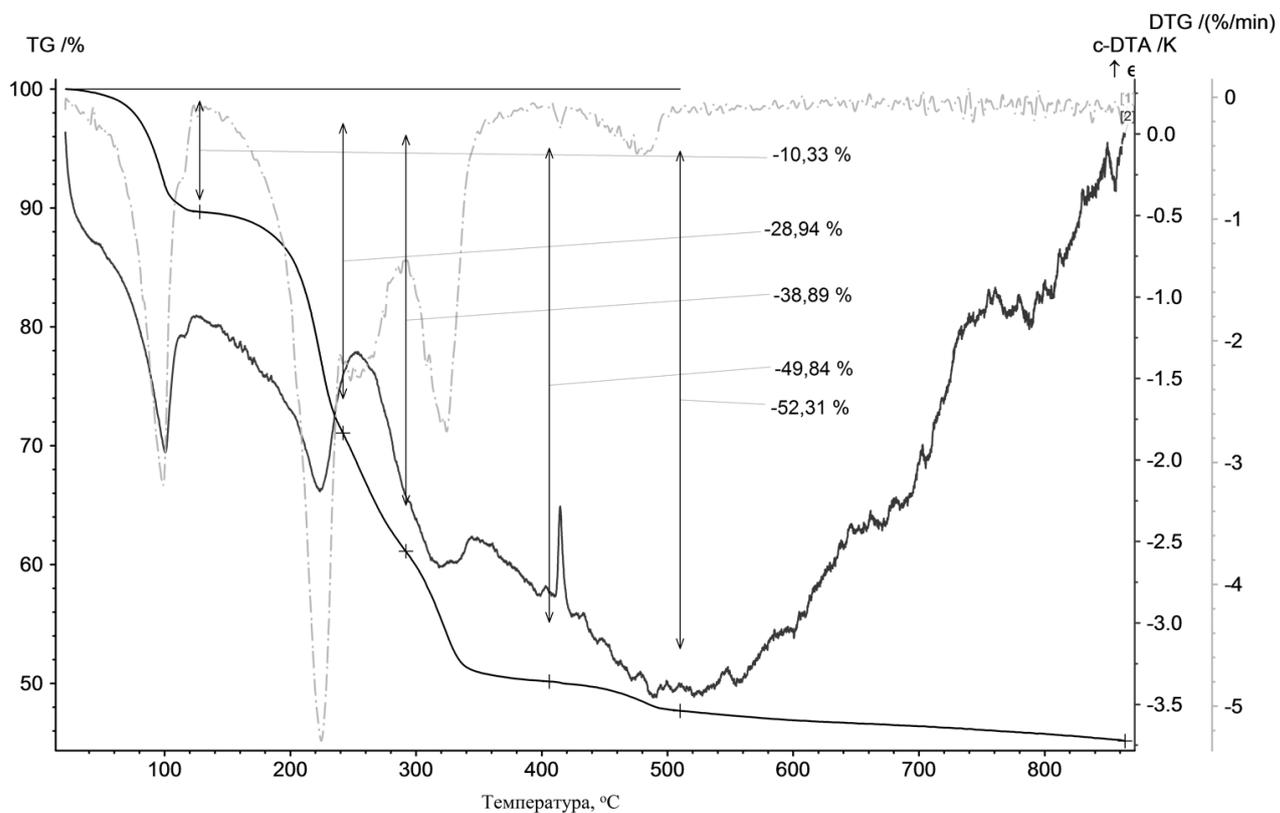


Рис. 7. Результаты ТГА для *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия

В инфракрасном спектре тригидрата *гран*-тринитротриамминрутената натрия присутствуют следующие полосы поглощения: 3635 cm^{-1} , 3496 cm^{-1} , 3413 cm^{-1} ($\nu\text{H}_2\text{O}$) 3345 cm^{-1} , 3324 cm^{-1} , 3259 cm^{-1} , 3193 cm^{-1} (νNH_3), 1666 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$), 1629 cm^{-1} ($\delta_d\text{NH}_3$), 1340 cm^{-1} , 1304 cm^{-1} ($\nu_{\text{асим}}\text{NO}_2$), 1260 cm^{-1} , 12050 cm^{-1} ($\nu_{\text{сим}}\text{NO}_2$), 1199 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} ($\delta_d\text{NH}_3$), 831 cm^{-1} , 779 cm^{-1} ($\delta_s\text{NO}_2$), 723 cm^{-1} , 699 cm^{-1} ($\rho_r\text{NH}_3$, $\rho\text{H}_2\text{O}$), 646 cm^{-1} , 609 cm^{-1} ($\rho_w\text{NO}_2$), 524 cm^{-1} , 448 cm^{-1} ($\omega\text{H}_2\text{O}$), 391 cm^{-1} ($\nu\text{Ru-NH}_3$). Отнесение полос поглощения проведено на основании ИК-спектров полученного нами ранее гексанитрорутената натрия и известных амминокомплексов рутения.

Спектр свежеприготовленного раствора комплекса *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8а) содержит две интенсивных линии с соотношением интенсивностей $\sim 1:1$. Узкая линия с $\delta = -404$ м.д. принадлежит молекулам координированного аммиака [48, 101]. Широкая линия с $\delta = 142$ м.д. лежит в диапазоне химических сдвигов нитролигандов в комплексах рутения(II), не содержащих координированных нитрозогрупп [96, 98, 102]. Таким образом, спектр показывает, что тринитротриамминрутенат-анион содержит координированные молекулы аммиака и нитрит-ионы в соотношении 1:1. Однако в спектре также содержатся две линии с очень низкой интенсивностью. Одна из них лежит в диапазоне химических сдвигов координированных нитрозогрупп, вторая – координированных молекул аммиака. Это может означать либо то, что комплексное соединение содержит незначительное количество примесей, либо то, что в водном растворе медленно протекает превращение в другой комплекс.

Нитрокомплексы рутения превращаются в нитрозокомплексы в кислых, слабокислых и нейтральных условиях [96, 98]. Для проверки устойчивости водного раствора комплекса II мы исследовали динамику изменения его спектров ЯМР ^{14}N (рис. 8). Спектр, записанный спустя 12 часов после приготовления, похож на спектр свежеприготовленного раствора. Однако можно видеть, что за это время заметно упала относительная интенсивность и

появилось плечо в области координированных нитрогрупп, смещенное в сильное поле, а также выросли относительные интенсивности слабых линий.

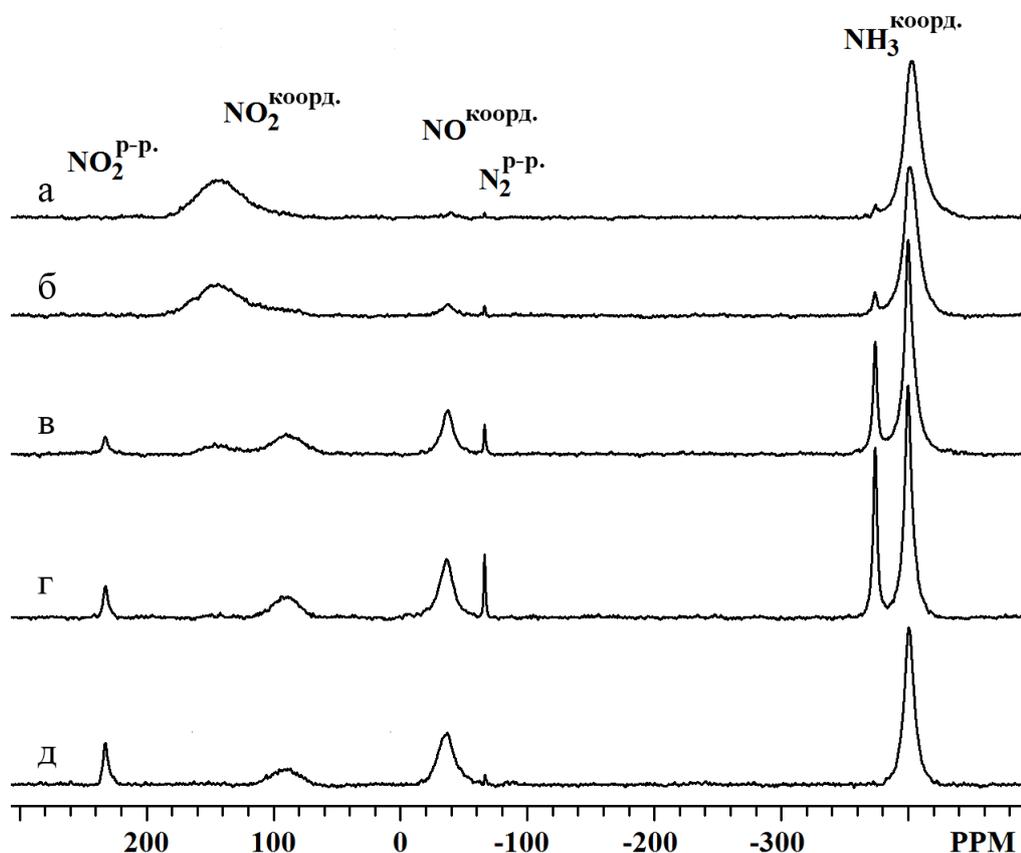
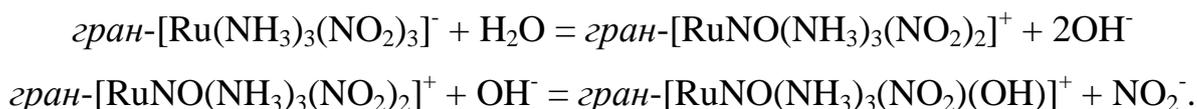


Рис. 8. Динамика изменения спектров ЯМР ^{14}N водного раствора *транс*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре: а) свежеприготовленный раствор; б) через 12 ч; в) через 3 суток; г) через 7 суток; д) раствор твердого остатка, полученного испарением исходного раствора при комнатной температуре

Спектры раствора, записанные спустя 3 и 7 суток после его приготовления, показывают, что в растворе осуществляется процесс нитро-нитрозопревращения, причем за 3 суток эта реакция не заканчивается. Процесс сопровождается смещением линии координированных нитрогрупп на 51 м.д. в сильное поле, в диапазон химических сдвигов, характерный для нитронитрозокомплексов рутения [96, 101, 104]. Появляется малоинтенсивная линия свободного нитрит-иона ($\delta = 232,5$ м.д. [98]), сильно растет относительная интенсивность линий координированных нитрозогрупп ($\delta = -$

35,8 м.д.) и молекул аммиака на *транс*-координате ON-Ru-NH₃ ($\delta = -374,5$ м.д.). Число, положение и соотношение интенсивностей представленных на спектре рис. 8d линий позволяют утверждать, что в растворе доминируют динитротриамминнитрозо- и нитрогидроксотриамминнитрозокомплексы рутения. Таким образом, при выдерживании водного раствора *гран*-тринитротриамминокомплекса в течение 7 суток при комнатной температуре он полностью превращается в нитрозонитрокомплексы:

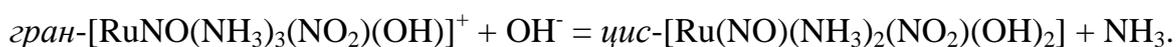
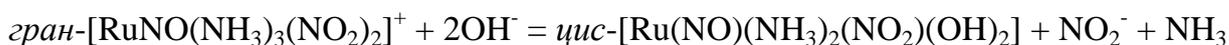


Т а б л и ц а 5

Химические сдвиги (ХС) в шкале δ (м.д.) и отнесение линий в спектрах ЯМР ¹⁴N водных растворов комплексов рутения

| Комплекс | ХС линии соответствующего лиганда, м.д. (в скобках – относительная интегральная интенсивность линии) | | | |
|---|--|----------|---|--|
| | NO ₂ | NO | NH ₃ : <i>транс</i> - к NO | NH ₃ : <i>транс</i> - к NH ₃ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ |
| [Ru(NO ₂) ₆] ⁴⁺ [96, 98] | 146 | | | |
| [Ru(NH ₃) _x (NO ₂) _{5-x} OH] ^(x-4) [102] | 145÷165 | | | |
| <i>гран</i> -[Ru(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃] ⁻ | 142(1) | | | -404(1) |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂] ⁺ | | -24,4(1) | -364,9(1) | -405,0(2) |
| [RuNO(NH ₃) ₅] ³⁺ | | -26,0(1) | -369,0(1) | -401,0(4) |
| раствор Na[Ru(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃ ·3H ₂ O спустя 7 сут., <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₂) _x (OH) _{2-x}] ⁺ | 91(1) | -35,8(1) | -374,5(1) | -400,4(2) |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ (OH)] [101] | 94(2) | -35,0(1) | | -399,0(2) |
| раствор твердого остатка после испарения раствора комплекса, <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂)(OH) ₂] | 90,2(1) | -36,8(1) | | -400,6(2) |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ³⁺ [48] | | -24,3(1) | | -400,0(4) |
| <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (H ₂ O)Cl] ²⁺ | | -22,3(1) | | -397,7(2), -401,5(1) |
| <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂] ⁺ | | -40,1(1) | | -400,4(2), -404,0(1) |

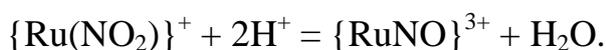
На рис. 8е приведен спектр раствора твердого остатка, полученного испарением водного раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{yH}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Отсутствие сигналов в диапазоне $-365 \div -375$ м.д. показывает, что молекула аммиака на *транс*-координате ON-Ru-NH_3 со временем подвергается замещению. Положение линий в спектре и их относительные интенсивности (табл. 5) позволяют предположить, что доминирующей формой рутения в этом растворе является комплекс *цис*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{OH})_2]$, образовавшийся в ходе следующих превращений:



Однако взаимодействие гексанитрорутениат-аниона с раствором аммиака является ступенчатым процессом. Промежуточный диамминокомплекс, в виде *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, в котором напротив нитрозогруппы расположена координированная молекула аммиака, можно выделить из раствора путем осаждения ацетоном комплексных форм рутения спустя некоторое время после растворения стартового соединения. Таким образом нами была получена смесь нитроамминокомплексов рутения лимонно-желтого цвета в твердом виде:



На следующем этапе мы обработали эту смесь комплексов соляной кислотой, что привело к образованию нитрозокомплексов:



Разделение смеси диаммино- и триамминокомплексов мы осуществили, основываясь на малой растворимости диамминокомплекса в сравнении с триамминокомплексом. Хорошо известная малая растворимость изомерных трихлородиамминокомплексов [59, 61] (*гран*- и *ос*-изомеров с *транс*-координатой ON-Ru-Cl) оказалась характерна и для нового изомера, синтезированного нами. Условия получения нового комплекса, а именно, концентрация соляной кислоты и температурный режим, аналогичен условиям, в которых осуществляли перекристаллизацию изомерных комплексов.

Следовательно, диамминокомплекс с *транс*-координатой ON-Ru-NH₃ как комплексная форма образовался в результате взаимодействия нитрокомплекса с кислотой, а не как результат изомеризации иного нитрозодиамминокомплекса.

В октаэдрическом тетранитродиаминарутенат-анионе присутствуют два неэквивалентных класса нитрогрупп, различающиеся *транс*-партнером: O₂N-Ru-NH₃ и O₂N-Ru-NO₂. Оказалось, что в результате проведенной реакции селективно образуется продукт протонирования нитрогруппы, находящийся на *транс*-координате O₂N-Ru-NH₃, что подтверждается рентгенофазовым анализом и ИК спектроскопией. Следовых количеств продукта протонирования нитрогруппы на *транс*-координате O₂N-Ru-NO₂, что привело бы к известному изомеру *гран*-трихлородиамминнитрозорутения, нами не было обнаружено. Этот результат имеет важнейшее значение для последующего планирования синтезов изомеров с необходимой *транс*-координатой X-Ru-NO.

Монокристаллы комплекса *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃], пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены медленным испарением смеси амминонитрокомплексов рутения из 6 М соляной кислоты. Целевой комплекс кристаллизуется в виде красных пластинок, принадлежащих моноклинной сингонии. Структура соединения состоит из изолированных нейтральных комплексных частиц [RuNO(NH₃)₂Cl₃]. Строение и нумерация атомов показаны на рис. 9. Межатомные расстояния и валентные углы в соединении *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃] приведены в табл. 6.

Незаряженная комплексная частица, являющаяся *ос*-изомером, представляет собой искаженный октаэдр [RuN₃Cl₃]. В экваториальной плоскости октаэдра расположены три атома хлора и молекула аммиака, в *транс*-позиции к нитрозогруппе находится вторая молекула аммиака. Валентные углы в октаэдре отклоняются от идеальных 90° в пределах 4,9°. Атом металла смещен из экваториальной плоскости Cl₃N в направлении нитрозогруппы на ~ 0,11 Å. Среднее значение длин связей Ru-Cl составляет 2,369 Å. Расстояния Ru-NH₃ лежат в интервале 2,105 – 2,115 Å. Фрагмент

RuNO близок к линейному и имеет обычные параметры – 1,776, 1,113 Å и угол Ru-N-O 176,6°.

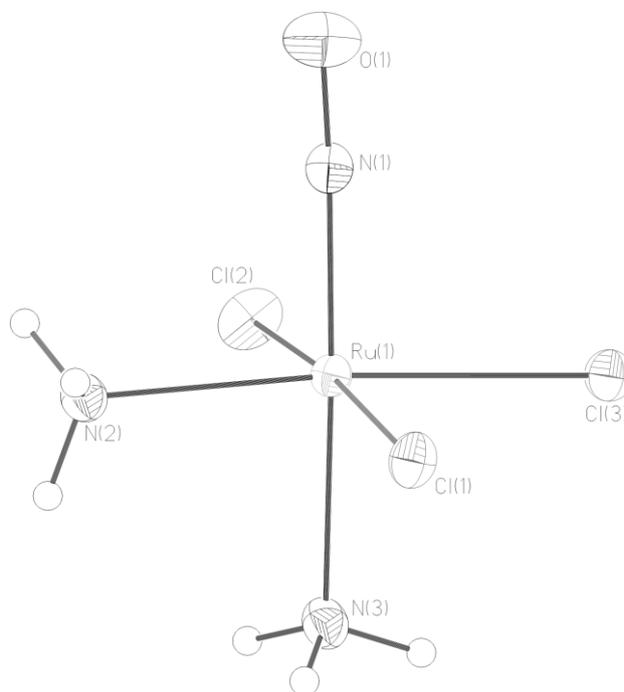


Рис. 9. Строение комплексных частиц в структуре ос-трихлордиамминнитрозорутения

Т а б л и ц а 6

Межатомные расстояния и валентные углы в соединении *гран*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|------------------|--------------|------------------|--------------|-------------------|--------------|
| Ru(1)-N(1) | 1,776(2) | Ru(1)-N(2) | 2,115(2) | Ru(1)-Cl(1) | 2,3620(6) |
| O(1)-N(1) | 1,113(3) | Ru(1)-N(3) | 2,105(2) | Ru(1)-Cl(2) | 2,3628(6) |
| | | | | Ru(1)-Cl(3) | 2,3808(7) |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N(1)-Ru(1)-N(2) | 90,12(9) | N(2)-Ru(1)-Cl(1) | 89,89(6) | Cl(1)-Ru(1)-Cl(2) | 174,11(2) |
| N(1)-Ru(1)-N(3) | 177,35(9) | N(2)-Ru(1)-Cl(2) | 90,15(6) | Cl(1)-Ru(1)-Cl(3) | 89,82(2) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(1) | 92,57(6) | N(2)-Ru(1)-Cl(3) | 174,94(6) | Cl(2)-Ru(1)-Cl(3) | 89,63(2) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(2) | 93,32(6) | N(3)-Ru(1)-Cl(1) | 86,16(6) | O(1)-N(1)-Ru(1) | 176,6(2) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(3) | 94,94(7) | N(3)-Ru(1)-Cl(2) | 87,97(6) | | |
| N(2)-Ru(1)-N(3) | 87,56(8) | N(3)-Ru(1)-Cl(3) | 87,38(6) | | |

Упаковка структурных единиц в структуре вдоль направления X показана на рис. 10. Структура имеет слоистый характер, комплексные частицы упакованы в слои, перпендикулярные оси Z с $d_{002} = 5,78$ Å. Кратчайшее расстояние Ru...Ru в структуре составляет 5,757 Å. Незаряженные молекулы

объединены слабыми водородными связями N-H...Cl. Расстояния N...Cl, характеризующие водородные связи, имеют оценки в интервале 3,38 – 3,47 Å.

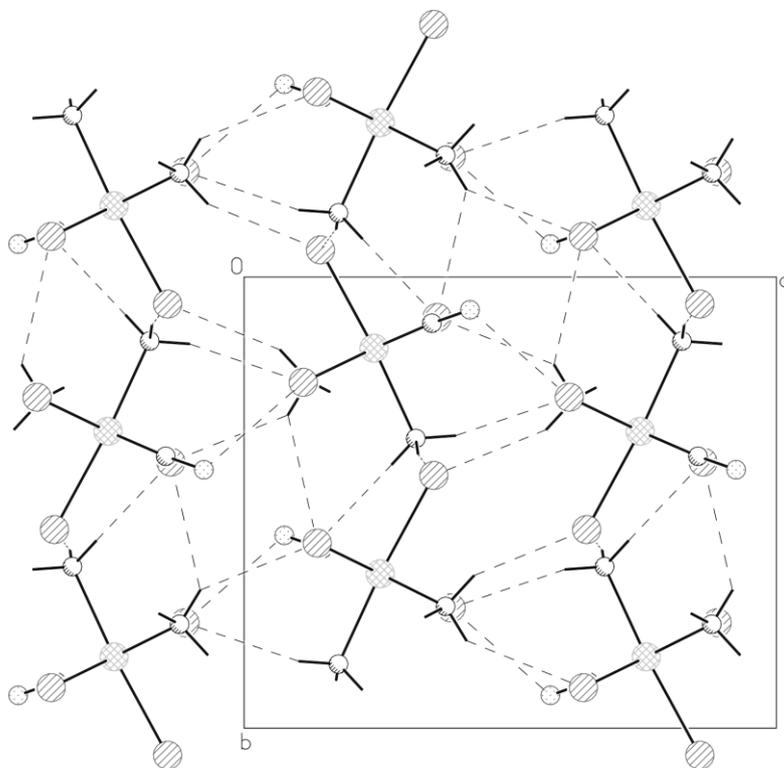
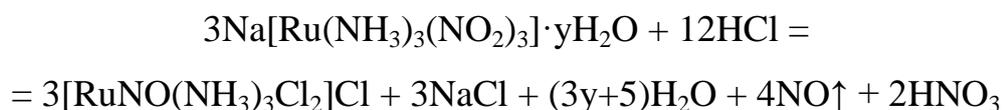


Рис. 10. Проекция кристаллической структуры вдоль направления X в соединении *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃]

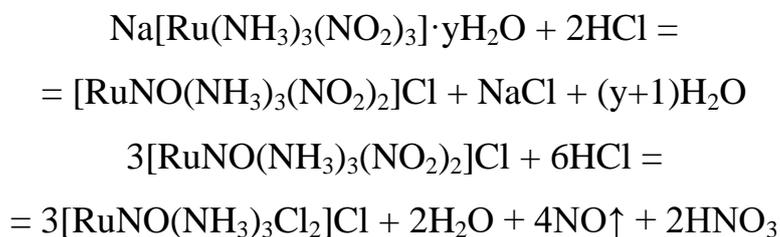
Атом кислорода нитрозогруппы имеет межмолекулярные контакты с атомами хлора соседних комплексных частиц на расстоянии ~ 3,02 и 3,22 Å, расстояние между атомами кислорода нитрозогрупп двух комплексных частиц имеет оценку 2,95 Å.

3.3.2. Взаимодействие с соляной кислотой

Взаимодействие Na[Ru(NH₃)₃(NO₂)₃]·*y*H₂O с соляной кислотой при нагревании приводит к образованию [RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl в соответствии с уравнением реакции:



Устойчивость *цис*-динитронитрозо- и мононитронитрозокомплексов рутения в кислой среде [102, 103, 104] позволяет предложить ступенчатый механизм протекания процесса:



Протонирование одной из координированных нитрогрупп приводит к ее превращению в координированную нитрозогруппу, причем это превращение легко осуществляется уже при комнатной температуре [96, 98]. Для замещения двух оставшихся нитрогрупп в *гран*-динитронитрозокомплексе рутения требуется удаление из системы азотистой кислоты [103, 104], например, за счет диспропорционирования при продолжительном нагревании.

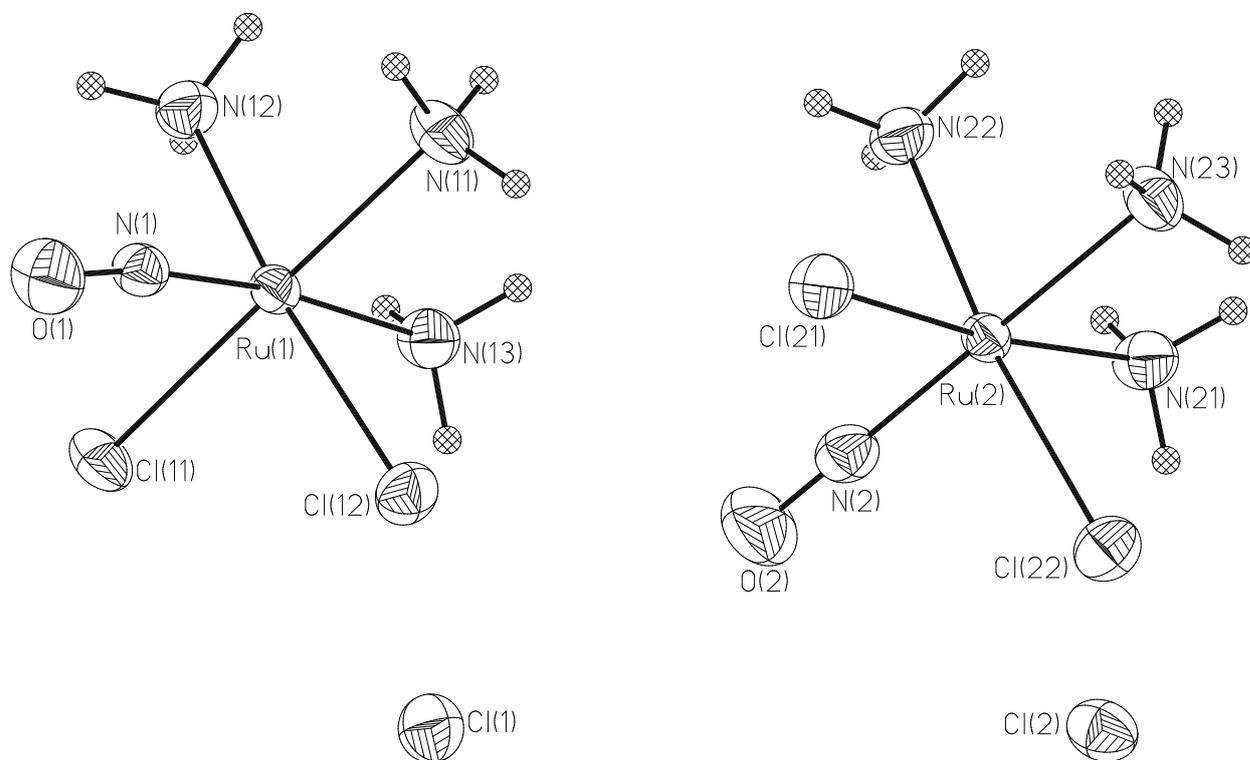


Рис. 11. Строение комплексных частиц в структуре хлорида *гран*-дихлоротриамминнитрозорутения

Однако, наличие такого медленного процесса, как замещение нитрогрупп на хлорид-анионы в среде соляной кислоты, является благоприятным для образования монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного исследования. Хлорид дихлоротриамминнитрозорутения кристаллизуется в виде красных призм, принадлежащих к моноклинной сингонии. Структура соединения состоит из изолированных комплексных катионов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+$ и анионов Cl^- . В структуре содержатся по два кристаллографически независимых катиона и аниона. Комплексные катионы рутения имеют близкое строение (рис. 11), но по-разному ориентированы в элементарной ячейке. Межатомные расстояния и валентные углы в соединении *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ приведены в табл. 7. Комплексный катион $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+$, являющийся *гран*-изомером, представляет собой искаженный октаэдр $[\text{RuN}_4\text{Cl}_2]$. В экваториальной плоскости октаэдра расположены два атома хлора и две молекулы аммиака, занимающие *цис*-положения. В *транс*-позиции к нитрогруппе находится третья молекула аммиака. Валентные углы в октаэдре отклоняются от идеальных 90° в пределах $6,9^\circ$. Атомы металла смещены из экваториальных плоскостей Cl_2N_2 в направлении нитрогруппы на $\sim 0,13 \text{ \AA}$. Среднее значение длин связей Ru-Cl составляет $2,378 \text{ \AA}$. Расстояния Ru-NH₃ лежат в интервале $2,092 - 2,110 \text{ \AA}$. Фрагменты RuNO близки к линейным и имеют обычные параметры (ср) – $1,752, 1,118 \text{ \AA}$, для катиона Ru(1) угол Ru-N-O уменьшен до $171,2^\circ$ против $179,1^\circ$ у катиона Ru(2).

Упаковка структурных единиц в структуре вдоль направления Y показана на рис. 12. Структура имеет слоистый характер, комплексные катионы упакованы в слои, перпендикулярные оси Z с $d_{002} = 5,73 \text{ \AA}$. Кратчайшее расстояние Ru...Ru в структуре составляет $5,509 \text{ \AA}$. Два неэквивалентных аниона хлора связаны с комплексными катионами водородными связями N-H...Cl. Расстояния N...Cl, характеризующие водородные связи, имеют оценки в интервале $3,22 - 3,49 \text{ \AA}$.

Межатомные расстояния и валентные углы в соединении *гран*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|--------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
| Ru(1)-N(1) | 1,7514(19) | Ru(1)-Cl(12) | 2,3771(6) | Ru(2)-Cl(21) | 2,3809(6) |
| Ru(1)-N(13) | 2,0969(19) | Ru(2)-N(2) | 1,753(2) | Ru(2)-Cl(22) | 2,3820(6) |
| Ru(1)-N(12) | 2,1012(19) | Ru(2)-N(23) | 2,1030(19) | O(1)-N(1) | 1,140(2) |
| Ru(1)-N(11) | 2,1097(19) | Ru(2)-N(22) | 2,0916(19) | O(2)-N(2) | 1,097(3) |
| Ru(1)-Cl(11) | 2,3732(6) | Ru(2)-N(21) | 2,1002(19) | | |
| Угол | ω , ° | Угол | ω , ° | Угол | ω , ° |
| N(1)-Ru(1)-N(11) | 96,90(9) | N(12)-Ru(1)-Cl(12) | 171,52(6) | N(21)-Ru(2)-Cl(21) | 173,61(6) |
| N(1)-Ru(1)-N(12) | 96,47(8) | N(13)-Ru(1)-Cl(11) | 85,43(6) | N(21)-Ru(2)-Cl(22) | 89,97(6) |
| N(1)-Ru(1)-N(13) | 173,60(8) | N(13)-Ru(1)-Cl(12) | 84,66(6) | N(22)-Ru(2)-N(23) | 87,47(9) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(11) | 89,39(6) | Cl(11)-Ru(1)-Cl(12) | 93,30(2) | N(22)-Ru(2)-Cl(21) | 88,55(6) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(12) | 91,90(6) | N(2)-Ru(2)-N(21) | 92,55(9) | N(22)-Ru(2)-Cl(22) | 173,13(6) |
| N(11)-Ru(1)-N(12) | 88,31(8) | N(2)-Ru(2)-N(22) | 92,55(9) | N(23)-Ru(2)-Cl(21) | 86,65(6) |
| N(11)-Ru(1)-N(13) | 88,48(8) | N(2)-Ru(2)-N(23) | 179,94(11) | N(23)-Ru(2)-Cl(22) | 85,71(6) |
| N(11)-Ru(1)-Cl(11) | 173,09(6) | N(2)-Ru(2)-Cl(21) | 93,41(7) | Cl(21)-Ru(2)-Cl(22) | 91,90(2) |
| N(11)-Ru(1)-Cl(12) | 89,36(6) | N(2)-Ru(2)-Cl(22) | 94,26(7) | O(1)-N(1)-Ru(1) | 171,23(19) |
| N(12)-Ru(1)-N(13) | 87,13(8) | N(21)-Ru(2)-N(22) | 88,88(8) | O(2)-N(2)-Ru(2) | 179,1(2) |
| N(12)-Ru(1)-Cl(11) | 88,14(6) | N(21)-Ru(2)-N(23) | 87,39(8) | | |

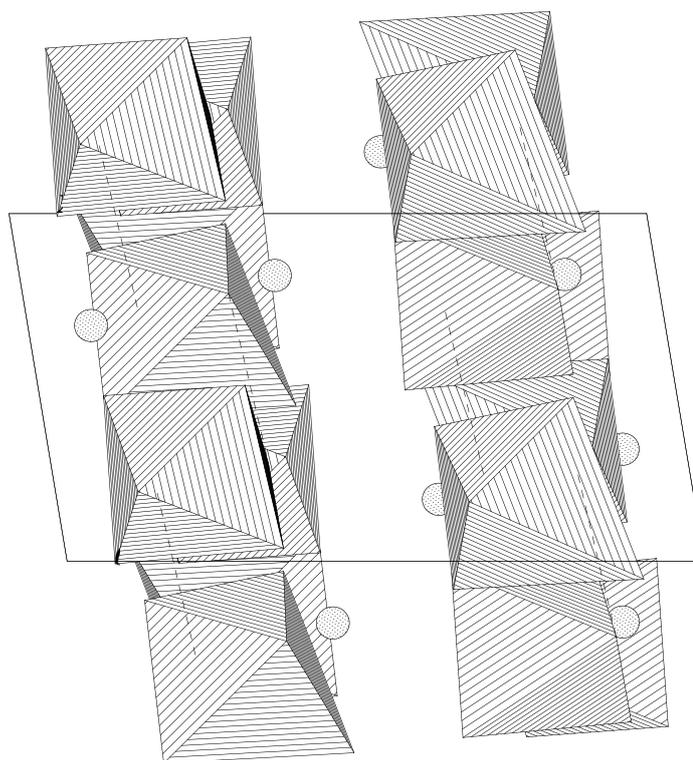


Рис. 12. Проекция кристаллической структуры вдоль направления *Y* в соединении *гран*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl.

Атом кислорода O(1) нитрозогруппы имеет ближайший межмолекулярный контакт с атомом хлора соседнего комплексного катиона на расстоянии $\sim 3,22 \text{ \AA}$, расстояние между атомами кислорода нитрозогрупп из двух комплексных частиц второго типа O(2)...O(2) имеет оценку $2,77 \text{ \AA}$.

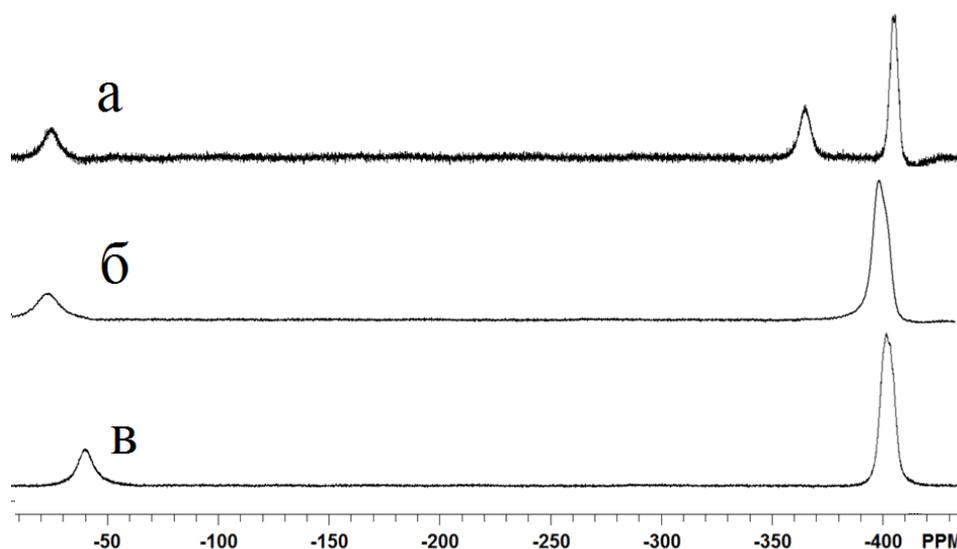


Рис. 13. ЯМР ^{14}N спектры водных растворов соединений а) *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$; б) *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$; в) *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

ЯМР-спектр раствора *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, приведенный на рисунке 13, состоит из трех линий, две из которых легко идентифицируются как относящиеся к координированным NO-группам ($\delta = -24,4$ м.д.) и молекулам аммиака ($\delta = -405,0$ м.д.). Третья линия ($\delta = -364,9$ м.д.) не попадает в интервал $-394\div-479$ м.д., в котором находятся химические сдвиги всех аминоккомплексов переходных металлов, охарактеризованных методом ЯМР на ядрах азота [68]. Однако в обзоре [68] показано, что химический сдвиг донорного атома в координационном соединении в первую очередь зависит от лиганда, находящегося к этому атому в *транс*-положении. Иначе говоря, химический сдвиг донорного атома на определенной *транс*-координате комплексной частицы является характеристикой этой *транс*-координаты. Благодаря этой закономерности, появляется возможность из данных по ЯМР

спектроскопии растворов комплексных соединений платиновых металлов выявлять присутствующие в них *транс*-координаты, а часто и идентифицировать структуру комплексной частицы. Заметим, что среди большого массива данных по амминокомплексам переходных металлов, приведенных в работе [68], нет ни одного комплекса, содержащего *транс*-координату ON-M-NH₃. Это дает нам возможность предположить, что линия с $\delta = -364,9$ м.д. относится к молекулам аммиака, координированного в *транс*-положении к NO-группе. Для проверки этой гипотезы мы синтезировали комплекс [RuNO(NH₃)₅]Cl₃·H₂O и записали спектр ЯМР ¹⁴N его водного раствора. Этот спектр также содержит три линии (табл. 5), причем химические сдвиги этих линий близки к таковым для хлорида *ос*-дихлоротриамминнитрозорутения моногидрата. Исходя из строения этого комплекса и соотношения интенсивностей линий, можно утверждать, что линии с $\delta \approx -360 \div -370$ м.д. принадлежат молекулам аммиака на *транс*-координате ON-Ru-NH₃.

В инфракрасном спектре хлорида *гран*-дихлоротриамминнитрозорутения присутствуют следующие полосы поглощения: 3264 с, 3222 с, 3150 с, 3084 с, 3055 с (ν NH₃), 1916 ос, 1880 ос (ν NO), 1619 ср, 1586 ср, 1551 с, 1340 сл, 1328 ср, 1306 ср, 1296 ср (δ NH₃), 869 сл, 848 ср, 814 ср, 783 сл (ρ_r NH), 613 сл (ν Ru-NO), 598 ср, 579 сл (δ Ru-NO), 511 сл, 490 ср, 475 ср (ν Ru-NH₃). Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных для веществ, *цис*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃] и *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃] [54, 61], которые содержат похожие полосы поглощения, отличающиеся интенсивностью.

3.3.3. Взаимодействие с хлорной кислотой

Как было показано в работе [55], изомер триамминокомплекса осевого строения, [RuNO(NH₃)₃(NO₂)OH]Cl·0,5H₂O, реагирует с азотной кислотой с образованием хлорокомплекса. Присутствие хлорид-анионов в реакционном растворе приводит к замещению координированных нитрогрупп на хлорид-

анион, следовательно, для получения промежуточного динитротриаммино-комплекса рутения следует использовать некомплексообразующие кислоты. В качестве такого реагента нами была выбрана хлорная кислота.

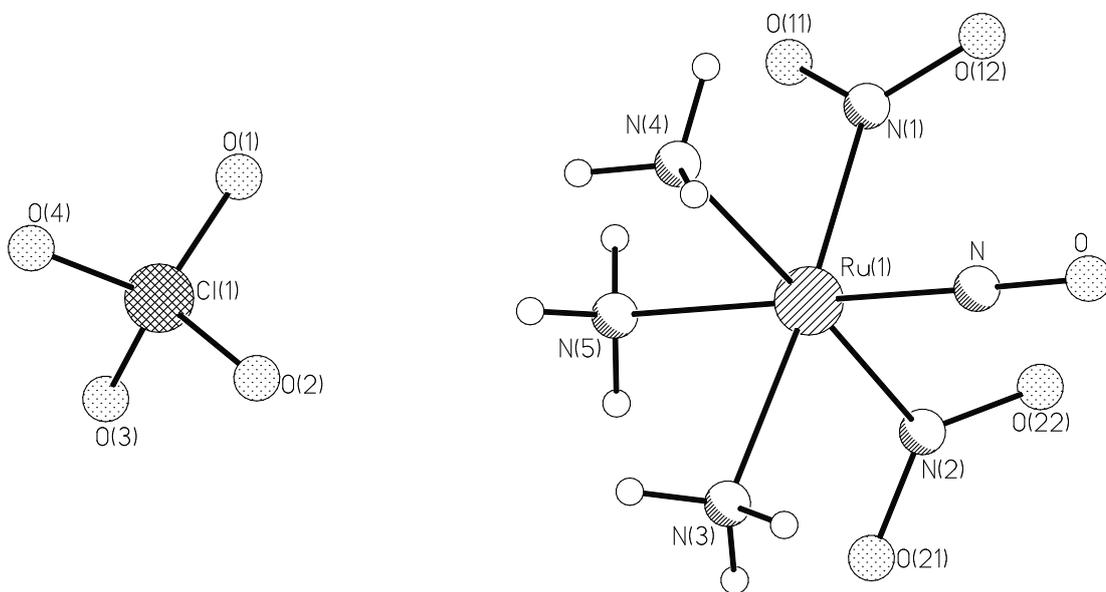


Рис. 14. Строение комплексной частицы и противоиона в структуре перхлората *ос*-динитротриамминнитрозорутения

В реакции взаимодействия *гран*-тринитротриамминрутената с кислотами, для образования нитрозокомплекса требуется два эквивалента кислоты по отношению к исходному рутениевому комплексу. Медленное испарение раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в разбавленном растворе хлорной кислоты с соотношением $\text{Ru}:\text{H}^+ = 1:2$ при комнатной температуре приводит к образованию монокристаллов соединения *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2](\text{ClO}_4)$. Комплекс кристаллизуется в виде оранжевых призм, принадлежащих ромбической сингонии. Структура соединения построена из изолированных комплексных катионов и анионов. Строение частиц и нумерация атомов показана на рис. 14. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 8. Комплексный катион $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]^+$, является *гран*-изомером и представляет собой искаженный октаэдр $[\text{RuN}_6]$. В экваториальной плоскости расположены две нитрогруппы и две молекулы аммиака, занимающие *цис*-

положение. В *транс*-позиции к нитрогруппе находится третья молекула аммиака. Валентные углы в октаэдре близки к идеальным 90° с максимальным отклонением в 5,5°. Центральный атом рутения смещен в направлении нитрогруппы из экваториальной плоскости на ~ 0,10 Å. Среднее значение длин связей Ru-NO₂ составляет 2,066 Å, расстояние Ru-NH₃ находится в интервале 2,088 – 2,120 Å. Расстояния во фрагменте RuNO не отличаются от обычных: Ru-N составляет 1,756 Å, N-O – 1,127 Å. Угол Ru-N-O близок к линейному и составляет 176,8(2)°.

Т а б л и ц а 8

Межатомные расстояния и валентные углы в *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)₂]ClO₄

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|-----------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Ru(1)-N | 1,756(2) | Ru(1)-N(4) | 2,120(2) | N(2)-O(22) | 1,221(3) |
| N-O | 1,127(3) | Ru(1)-N(5) | 2,088(2) | Cl(1)-O(1) | 1,401(2) |
| Ru(1)-N(1) | 2,067(2) | N(1)-O(11) | 1,217(3) | Cl(1)-O(2) | 1,420(2) |
| Ru(1)-N(2) | 2,065(2) | N(1)-O(12) | 1,212(3) | Cl(1)-O(3) | 1,429(2) |
| Ru(1)-N(3) | 2,1118(18) | N(2)-O(21) | 1,226(3) | Cl(1)-O(4) | 1,411(3) |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N-Ru(1)-N(1) | 91,49(10) | N(2)-Ru(1)-N(4) | 175,39(8) | O(22)-N(2)-Ru(1) | 121,34(17) |
| N-Ru(1)-N(2) | 90,58(9) | N(2)-Ru(1)-N(5) | 87,31(8) | O(21)-N(2)-O(22) | 119,3(2) |
| N-Ru(1)-N(3) | 95,53(9) | N(3)-Ru(1)-N(4) | 91,89(8) | O(1)-Cl(1)-O(2) | 110,30(18) |
| N-Ru(1)-N(4) | 93,90(9) | N(3)-Ru(1)-N(5) | 85,81(8) | O(1)-Cl(1)-O(3) | 109,15(16) |
| N-Ru(1)-N(5) | 177,47(9) | N(4)-Ru(1)-N(5) | 88,19(9) | O(1)-Cl(1)-O(4) | 112,2(2) |
| N(1)-Ru(1)-N(2) | 89,89(8) | O-N-Ru(1) | 176,8(2) | O(2)-Cl(1)-O(3) | 109,97(17) |
| N(1)-Ru(1)-N(3) | 172,87(9) | O(11)-N(1)-Ru(1) | 121,05(18) | O(2)-Cl(1)-O(4) | 106,74(17) |
| N(1)-Ru(1)-N(4) | 88,89(8) | O(12)-N(1)-Ru(1) | 119,4(2) | O(3)-Cl(1)-O(4) | 108,41(19) |
| N(1)-Ru(1)-N(5) | 87,13(9) | O(11)-N(1)-O(12) | 119,5(2) | | |
| N(2)-Ru(1)-N(3) | 88,79(7) | O(21)-N(2)-Ru(1) | 119,33(16) | | |

Упаковка структурных единиц в структуре вдоль направления *Z* показана на рис. 15. В структуре можно выделить условные чередующиеся слои из катионов и анионов. Слои перпендикулярны оси *Z* с *d*₀₀₂ = 7,75 Å, кратчайшее расстояние Ru...Ru составляет 6,742 Å. Комплексные катионы связаны в слое водородными связями между молекулами координированного аммиака и нитрогруппами. Характеризующие такие водородные связи расстояния N...O имеют оценки в интервале 2,88...2,94 Å. Внешнесферные перхлорат-анионы также участвуют в образовании водородных связей, расстояния между

молекулами координированного аммиака и кислородными атомами перхлорат-иона варьируются в диапазоне от 2,92 до 3,20 Å.

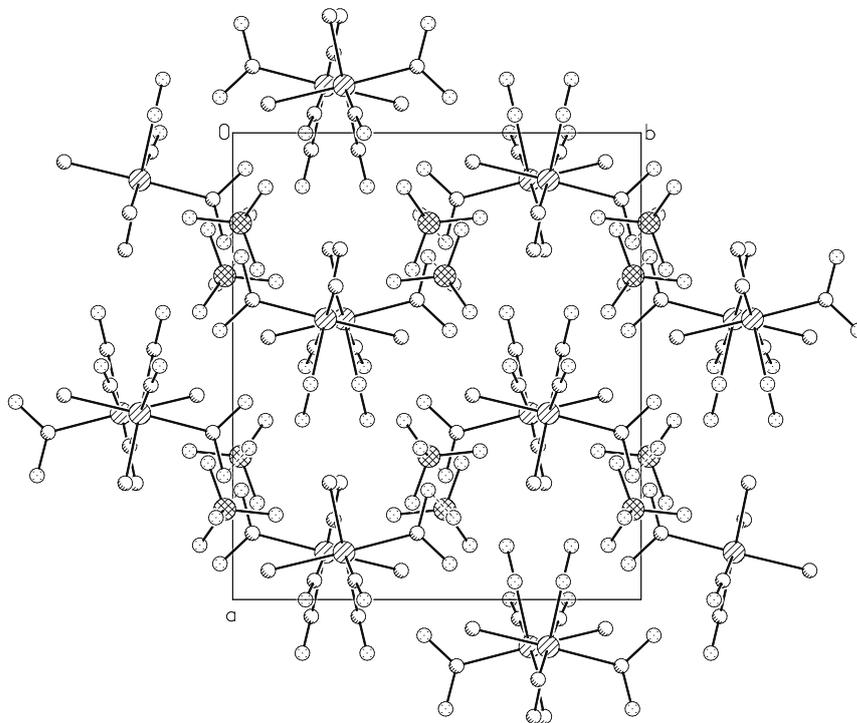


Рис. 15. Проекция кристаллической структуры вдоль направления Z для *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)₂](ClO₄)

3.3.4. Взаимодействие с азотной кислотой

Натриевая соль тринитротриамминрутенат-аниона реагирует с азотной кислотой схожим образом. При упаривании раствора исходного комплекса с двумя эквивалентами азотной кислоты при комнатной температуре образуется нитрат *гран*-динитротриамминнитрозорутения. Комплекс кристаллизуется в виде оранжевых пластинок, принадлежащих триклинной сингонии. Параметры комплексного катиона аналогичны перхлоратной соли (рис. 16). Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 9. Валентные углы в октаэдре [RuN₆] отклоняются от идеальных 90° не более чем на 5,0°. Среднее значение длин связей Ru-NO₂ составляет 2,078 Å, расстояние Ru-NH₃ находится в интервале 2,089 – 2,126 Å. Расстояния во фрагменте RuNO в нитратной соли

динитротриамминнитрозорутения немного больше расстояний в перхлоратной соли: Ru-N составляет 1,7605(14), N-O – 1,1316(19) Å. Угол Ru-N-O близок к линейному и составляет 177,30(5)°.

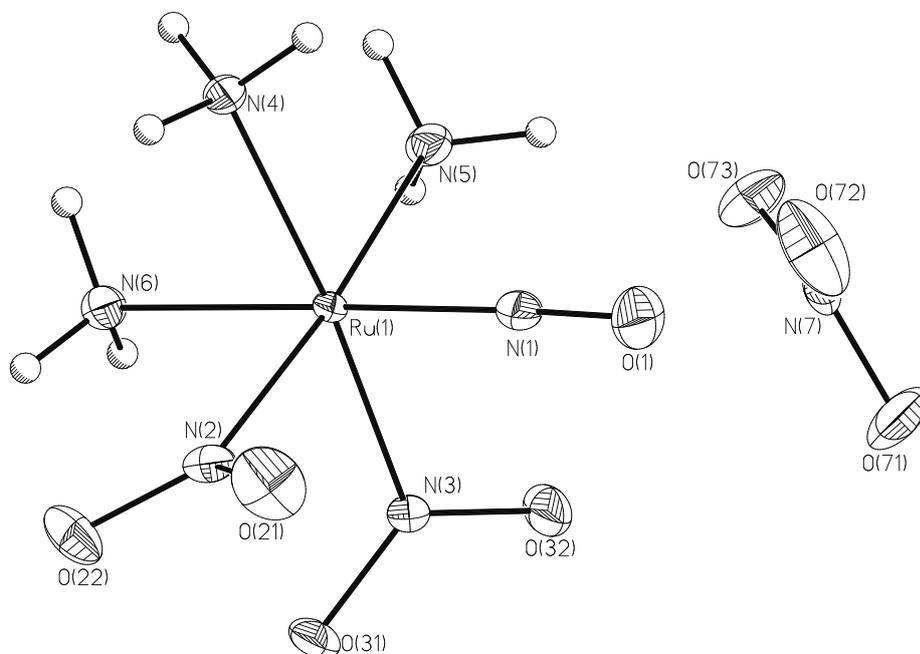


Рис. 16. Строение комплексной частицы и нитрат-аниона в структуре нитрата *гран*-динитротриамминнитрозорутения

Т а б л и ц а 9

Межатомные расстояния и валентные углы в *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)₂]NO₃

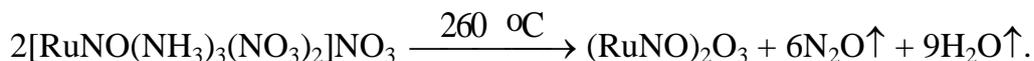
| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|-----------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Ru(1)-N(1) | 1,7605(14) | Ru(1)-N(5) | 2,1119(13) | O(32)-N(3) | 1,2293(18) |
| O(1)-N(1) | 1,1316(19) | Ru(1)-N(6) | 2,0886(14) | O(71)-N(7) | 1,248(2) |
| Ru(1)-N(2) | 2,0745(13) | O(21)-N(2) | 1,2314(19) | O(72)-N(7) | 1,242(2) |
| Ru(1)-N(3) | 2,0807(13) | O(22)-N(2) | 1,246(2) | O(73)-N(7) | 1,2476(18) |
| Ru(1)-N(4) | 2,1257(13) | O(31)-N(3) | 1,2355(17) | | |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N(1)-Ru(1)-N(2) | 91,24(6) | N(3)-Ru(1)-N(4) | 173,30(5) | O(21)-N(2)-O(22) | 119,37(14) |
| N(1)-Ru(1)-N(3) | 91,73(6) | N(3)-Ru(1)-N(5) | 89,15(5) | O(31)-N(3)-Ru(1) | 119,57(10) |
| N(1)-Ru(1)-N(4) | 94,95(6) | N(3)-Ru(1)-N(6) | 87,89(5) | O(32)-N(3)-Ru(1) | 119,78(11) |
| N(1)-Ru(1)-N(5) | 94,49(6) | N(4)-Ru(1)-N(5) | 89,86(5) | O(31)-N(3)-O(32) | 120,64(13) |
| N(1)-Ru(1)-N(6) | 178,62(5) | N(4)-Ru(1)-N(6) | 85,44(5) | O(71)-N(7)-O(72) | 121,07(16) |
| N(2)-Ru(1)-N(3) | 91,27(5) | N(5)-Ru(1)-N(6) | 86,84(6) | O(71)-N(7)-O(73) | 118,69(15) |
| N(2)-Ru(1)-N(4) | 89,06(5) | O(1)-N(1)-Ru(1) | 177,25(13) | O(72)-N(7)-O(73) | 120,23(16) |
| N(2)-Ru(1)-N(5) | 174,24(5) | O(21)-N(2)-Ru(1) | 120,43(12) | | |
| N(2)-Ru(1)-N(6) | 87,44(6) | O(22)-N(2)-Ru(1) | 120,16(11) | | |

При взаимодействии *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с избытком разбавленного раствора азотной кислоты при нагревании протекает элиминирование координированных нитрогрупп с их замещением на координированные молекулы воды. Это подтверждается выделением из раствора видимого продукта, бурого газа, по мере протекания первой стадии реакции. На втором этапе, при концентрировании раствора, из хорошо растворимого *гран*-диаквадриамминнитрозокомплекса образуется малорастворимый в этих условиях моногидрат нитрата *гран*-динитратотриамминнитрозорутения, который выделяется с выходом 84% при упаривании раствора до минимального объема.

В результате рентгеноструктурного исследования установлено, что соединение образует кристаллическую структуру в высокосимметричной пространственной группе $F-43m$, где все комплексы разупорядочены. К сожалению, определить достоверно характерные расстояния между атомами в исследуемом веществе не удалось; определяется только присутствие одной молекулы кристаллизационной воды и одного внешнесферного нитрат-аниона. Состав комплекса подтверждается данными элементного анализа: найдено, %: N – 25,8(4), H – 2,9(5); для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: N – 25,4, H – 2,9.

Результаты термогравиметрического анализа (рис. 17) косвенно свидетельствуют о природе молекулы воды как о сольватной молекуле, а не координированной к центральному атому. Комплекс устойчив до 80°C , в интервале $80-136^\circ\text{C}$ наблюдается ступень с потерей массы в 4,7% от исходной навески. Рассчитанное уменьшение массы комплекса при потере кристаллизационной молекулы воды составляет 4,7%. В интервале $200-300^\circ\text{C}$, с максимумом при 260°C , наблюдается сильный экзотермический эффект. По всей видимости, происходит окисление координированного аммиака координированным и внешнесферным нитрат-ионом. Потеря массы образцом

на этой ступени составляет 58,9%, что позволяет удовлетворительно описать происходящие процессы следующим уравнением (расчетная потеря массы 59,8%):



На следующей стадии потери массы (300–400°C) присутствует небольшой экзотермический эффект (максимум при 416°C). По данным [105], экзотермический эффект при температуре ~ 400°C, отвечает распаду группировки RuNO^{3+} с образованием RuO_2 . Масса остатка 35,6%, рассчитано на RuO_2 34,5%.

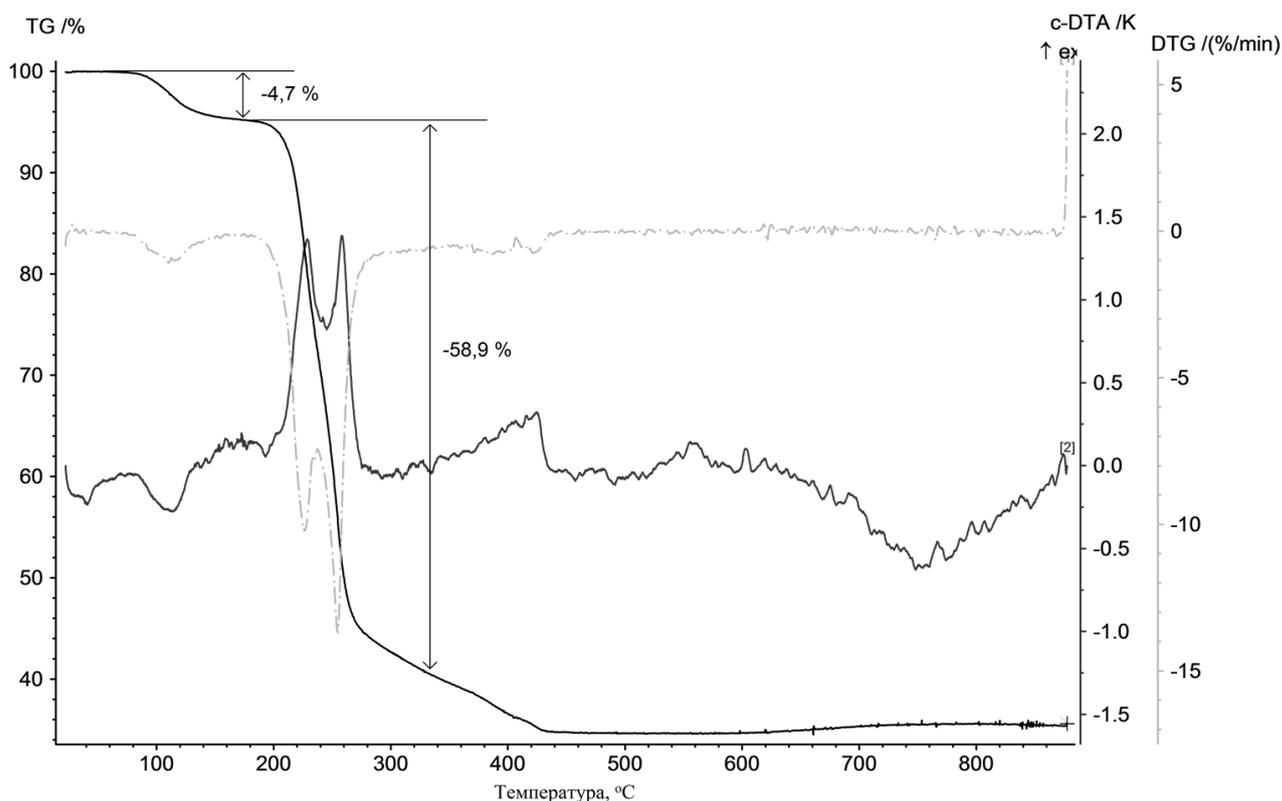


Рис. 17. Результаты ТГА для *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия

В инфракрасном спектре моногидрата нитрата *гран*-динитратотриамминнитрозорутения присутствуют следующие полосы поглощения: 3272 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} (νNH , $\nu\text{H}_2\text{O}$, νOH), 1935 cm^{-1} (νNO), 1603 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$),

1578 см⁻¹, 1310 см⁻¹, 1294 см⁻¹ (δNH), 1505 см⁻¹, 996 см⁻¹, 871 см⁻¹, 758 см⁻¹ (νNO_3 , коорд), 1398 см⁻¹, 1046 см⁻¹, 822 см⁻¹, 719 см⁻¹ (νNO_3 , анион), 791 см⁻¹ (ρrNH), 601 см⁻¹ ($\nu\text{Ru-NO}$), 585 см⁻¹ ($\delta\text{Ru-NO}$), 511 см⁻¹, 461 см⁻¹ ($\nu\text{Ru-NH}_3$). Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных по динитратокомплексам нитрозорутения [62].

При проведении взаимодействия тригидрата тринитротриамминрутената натрия с безводной азотной кислотой при комнатной температуре образуется соединение, включающее сольватную молекулу азотной кислоты. Комплекс кристаллизуется в виде красных пластинок, принадлежащих ромбической сингонии. Структура соединения состоит из изолированных комплексных катионов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]^+$, анионов NO_3^- , молекул воды и моногидратов азотной кислоты (рис. 18). Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 10. Комплексный катион, являющийся *гран*-изомером, представляет собой искаженный октаэдр $[\text{RuN}_4\text{Cl}_2]$. В экваториальной плоскости октаэдра расположены два атома кислорода координированных нитрат-анионов и две молекулы аммиака, занимающие *цис*-положения.

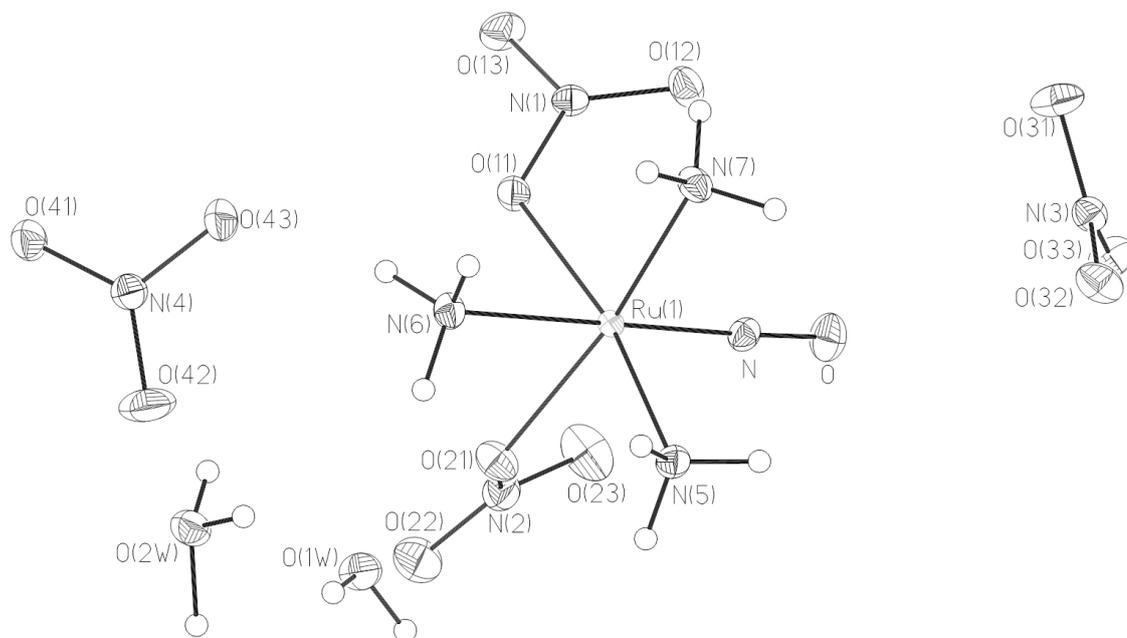


Рис. 18. Структура комплексной частицы, анионов и молекул воды в структуре $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$.

В *транс*-позиции к нитрозогруппе находится третья молекула аммиака. Валентные углы в октаэдре отклоняются от идеальных 90° в пределах $11,3^\circ$. Атомы металла смещены из экваториальных плоскостей O_2N_2 в направлении нитрозогруппы на $\sim 0,21$ Å. Среднее значение длин связей Ru-O составляет 2,066 Å. Расстояния Ru-NH₃ лежат в интервале 2,080 – 2,096 Å. Плоскости нитратогрупп развернуты относительно экваториальной плоскости на углы 42,2 и $69,1^\circ$. Фрагмент RuNO близок к линейному: угол Ru-N-O составляет $177,42(14)^\circ$, длины связей Ru-N и N-O составляют 1,7620(14) и 1,1269(18) Å.

Т а б л и ц а 1 0

Межатомные расстояния и валентные углы в *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₃)₂]NO₃·2H₂O·HNO₃

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|-------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Ru(1)-N | 1,7620(14) | N(1)-O(11) | 1,312(2) | N(2)-O(22) | 1,217(2) |
| N-O | 1,1269(18) | N(1)-O(12) | 1,2329(18) | N(2)-O(23) | 1,204(2) |
| Ru(1)-O(11) | 2,0694(10) | N(1)-O(13) | 1,2259(18) | N(4)-O(41) | 1,2385(19) |
| Ru(1)-O(21) | 2,0624(12) | N(3)-O(31) | 1,264(3) | N(4)-O(42) | 1,217(2) |
| Ru(1)-N(5) | 2,0800(14) | N(3)-O(32) | 1,2510(18) | N(4)-O(43) | 1,3088(19) |
| Ru(1)-N(6) | 2,0962(15) | N(3)-O(33) | 1,2536(19) | | |
| Ru(1)-N(7) | 2,0896(14) | N(2)-O(21) | 1,298(2) | | |
| Угол | ω , ° | Угол | ω , ° | Угол | ω , ° |
| N-Ru(1)-O(11) | 95,89(6) | O(21)-Ru(1)-N(6) | 78,70(6) | N(2)-O(21)-Ru(1) | 122,74(11) |
| N-Ru(1)-O(21) | 100,25(6) | O(21)-Ru(1)-N(7) | 166,81(5) | O(21)-N(2)-O(22) | 116,99(17) |
| N-Ru(1)-N(5) | 95,03(6) | N(5)-Ru(1)-N(6) | 86,09(6) | O(21)-N(2)-O(23) | 119,52(18) |
| N-Ru(1)-N(6) | 178,43(6) | N(5)-Ru(1)-N(7) | 90,26(6) | O(22)-N(2)-O(23) | 123,48(19) |
| N-Ru(1)-N(7) | 92,77(6) | N(6)-Ru(1)-N(7) | 88,33(6) | O(31)-N(3)-O(32) | 119,81(15) |
| O(11)-Ru(1)-O(21) | 87,79(5) | O-N-Ru(1) | 177,42(14) | O(31)-N(3)-O(33) | 119,56(14) |
| O(11)-Ru(1)-N(5) | 168,43(6) | N(1)-O(11)-Ru(1) | 122,85(11) | O(32)-N(3)-O(33) | 120,63(15) |
| O(11)-Ru(1)-N(6) | 82,92(6) | O(11)-N(1)-O(12) | 119,51(13) | O(41)-N(4)-O(42) | 124,00(17) |
| O(11)-Ru(1)-N(7) | 93,01(6) | O(11)-N(1)-O(13) | 116,45(14) | O(41)-N(4)-O(43) | 118,00(14) |
| O(21)-Ru(1)-N(5) | 86,53(5) | O(12)-N(1)-O(13) | 124,04(14) | O(42)-N(4)-O(43) | 118,00(17) |

Молекулярные фрагменты в кристаллической структуре данного вещества связаны водородными связями. Расстояния между атомами азота и кислорода во внешнесферном нитрат-анионе варьируются в диапазоне 1,264 – 1,251 Å. В молекуле азотной кислоты расстояния N-O варьируются от 1,217 – 1,239 Å для терминальных атомов кислорода, до 1,309 Å для атома кислорода, связанного короткой водородной связью с молекулой воды (O₂NO...H...OH₂,

расстояние O-O составляет 2,468 Å). В свою очередь, упомянутая молекула воды образует водородные связи со второй молекулой воды и внешнесферным нитрат анионом (2,691 и 2,732 Å соответственно). Упаковка структурных единиц в структуре вдоль направления *Y* показана на рис. 19.

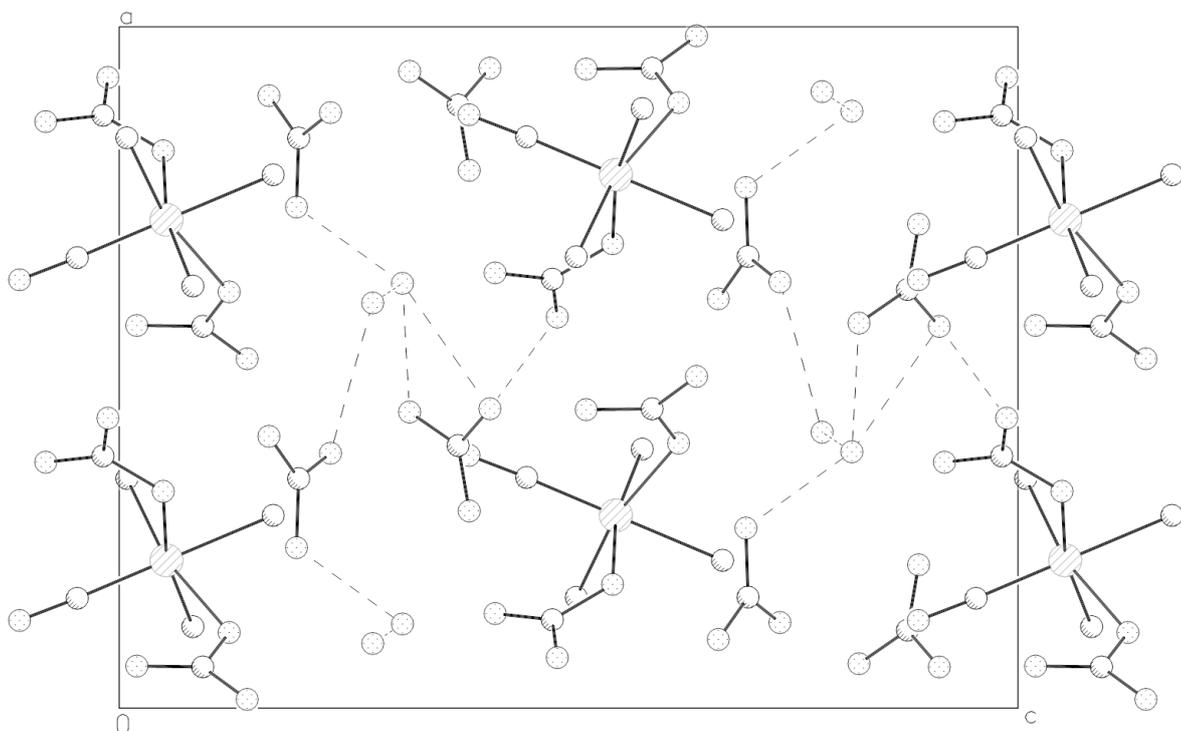


Рис. 19. Проекция кристаллической структуры вдоль направления *Y* в соединении *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₃)₂]NO₃·2H₂O·HNO₃.

В инфракрасном спектре дигидрата нитрата *гран*-динитрато-триамминнитрозорутения содержащего сольватную молекулу азотной кислоты присутствуют следующие полосы поглощения: 3506 *ср*, 3422 *ср*, 3292 *ос*, 3207 *с*, 3103 *пл* (ν NH, ν H₂O, ν OH), 1951 *ос* (ν NO), 1627 *ср* (δ H₂O), 1570 *сл*, 1330 *с*, 1284 *сл* (δ NH), 1505 *с*, 1013 *сл*, 992 *ср*, 758 *сл* (ν NO₃, *коорд*), 1384 *ос*, 1358 *ос*, 1049 *ср*, 836 *сл*, 824 *сл* (ν NO₃, *анион*), 793 *ср* (ρ_r NH), 598 *сл* (ν Ru–NO), 497 *ср*, 473 *сл* (ν Ru–NH₃). Отнесение полос поглощения проведено на основании данных инфракрасной спектроскопии соединения *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₃)₂]NO₃·H₂O. Валентные колебания сольватных молекул воды и колебания нитрат-анионов

представлены большим набором полос поглощения. Валентное колебание нитрозогруппы составляет 1951 см^{-1} и смещено относительно соединения с идентичным составом комплексной частицы, но с различием в составе сольватирующих молекул, на 15 см^{-1} .

3.4. Триамминокомплексы осевого строения

3.4.1. Дихлоротриамминитрозорутений хлорид моногидрат

Авторы [52] в своей работе отметили устойчивость *транс*-координаты $\text{H}_2\text{O-Ru-NO}$ в *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ к замещению на хлорид-ион, указав, что нагревание этого комплекса в концентрированной соляной кислоте в течение 30 мин не приводит к образованию *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Однако, осуществление аналогичной реакции для комплекса *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ с получением хлоротетраамминокомплекса не вызывает проблем [42, 48]. Мы снизили концентрацию соляной кислоты до 6 М (это позволило поднять температуру раствора до 109°C) и увеличили время нагревания до пяти часов, в результате чего нам удалось получить целевой комплекс с выходом 89%.

Спектры ЯМР ^{14}N водных растворов *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ и *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ очень похожи (табл. 5, рис. 13): оба содержат по одной симметричной линии в диапазоне химических сдвигов координированных нитрозогрупп и по одной широкой асимметричной линии в диапазоне химических сдвигов координированных молекул аммиака. Каждая из этих двух асимметричных линий представляет собой суперпозицию двух линий на *транс*-координатах $\text{H}_3\text{N-Ru-NH}_3$ и Cl-Ru-NH_3 с соотношением интенсивностей 2:1. Тем не менее, положения линий координированных нитрозогрупп в этих спектрах заметно различаются (17,8 м.д.). Линия с $\delta = -22,3$ м.д. лежит в диапазоне химических сдвигов нитрозогрупп на *транс*-координате $\text{H}_2\text{O-Ru-NO}$ [42, 106], а линия с $\delta = -40,1$ м.д. – в диапазоне химических сдвигов на *транс*-координате Cl-Ru-NO [101, 106]. Более того, по данным [106],

замещение в нитрозохлорокомплексах рутения координированного хлорид-иона на воду в *транс*-положении к NO смещает сигнал NO в спектре азота приблизительно на 18 м.д. в слабое поле, что мы и наблюдаем в нашем случае.

В инфракрасном спектре хлорида *ос*-дихлоротриамминнитрозорутения, содержащего сольватную молекулу воды, присутствуют следующие полосы поглощения: 3584 cm^{-1} , 3491 cm^{-1} , 3260 cm^{-1} , 3153 cm^{-1} (νNH , $\nu\text{H}_2\text{O}$), 1884 cm^{-1} (νNO), 1601 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$), 1546 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} (δNH_3), 848 cm^{-1} ($\rho\text{H}_2\text{O}$, $\rho_r\text{NH}_3$), 611 cm^{-1} ($\nu\text{Ru}-\text{NO}$), 496 cm^{-1} , 483 cm^{-1} ($\nu\text{Ru}-\text{NH}_3$). Отнесение полос поглощения проведено на основании данных инфракрасной спектроскопии соединения *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Существенным отличием является присутствие полос поглощения, характерных для сольватной молекулы воды, которая отсутствует в граневом изомере, и положение частоты валентного колебания нитрозогруппы. В случае граневого изомера валентные колебания нитрозогрупп на *транс*-координате вида ON-Ru-NH₃ характеризуются в ИК-спектре полосами поглощения при 1916 и 1880 cm^{-1} , а в рассматриваемом осевом изомере наличие *транс*-координаты вида ON-Ru-Cl приводит к немного меньшему волновому числу валентного колебания (1884 cm^{-1}).

Строение соединения дополнительно подтверждено методом XAFS. На рис. 20 представлены XANES спектры Ru-краев для исследованного комплекса *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и комплекса-стандарта *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, строение которого установлено нами методом PCA. Приведенные спектры соединений аналогичны друг другу.

Модули Фурье преобразований (МФП) EXAFS-функций исследуемых комплексов (рис. 21) не показывают заметные отличия в амплитудах и положениях пиков. Согласно структурным данным для соединения-стандарта, основной пик МФП при 1,6 Å относится к координационной сфере, состоящей из четырех атомов азота и двух атомов хлора. Расстояния между этими атомами и поглощающим атомом Ru лежат в интервале от 1,72 до 2,32 Å. Второй пик МФП также относится к атомам азота и хлора, а также атомам водорода,

вкладом которых можно пренебречь из-за малой амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны на них. В табл. 11 представлены результаты подгонки и EXAFS-параметры для исследуемых комплексов.

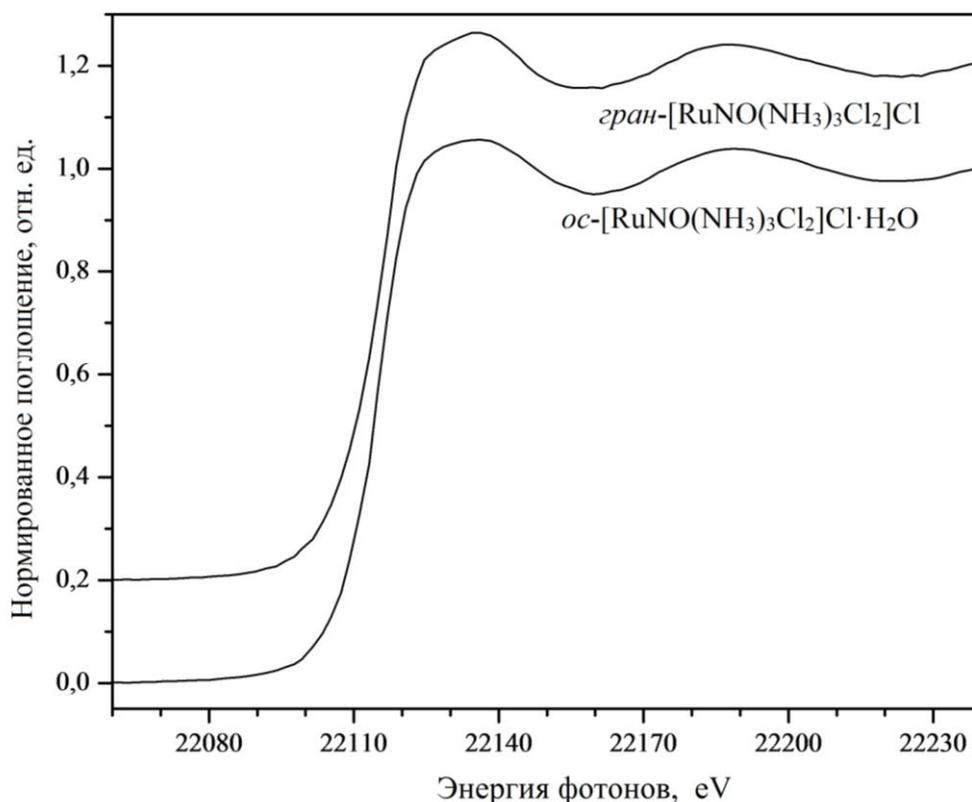


Рис. 20. Нормированные XANES спектры Ru К-края исследуемого комплекса $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl \cdot H_2O$ и комплекса-стандарта $гран-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl$

Из проведенного анализа XAFS-данных следует, что локальная структура Ru в исследуемом образце комплекса $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl \cdot H_2O$ близка к таковой в граневом изомере. Длина связей Ru–Cl для хлорид-ионов, координированных в *цис*-положении к нитрозогруппе (2,398 Å) в обоих комплексах оказалась одинаковой, а это же значение для хлорид-иона в *транс*-положении к NO несколько меньшим (2,394 Å), как это обычно бывает для нитрозохлорокомплексов рутения [57].

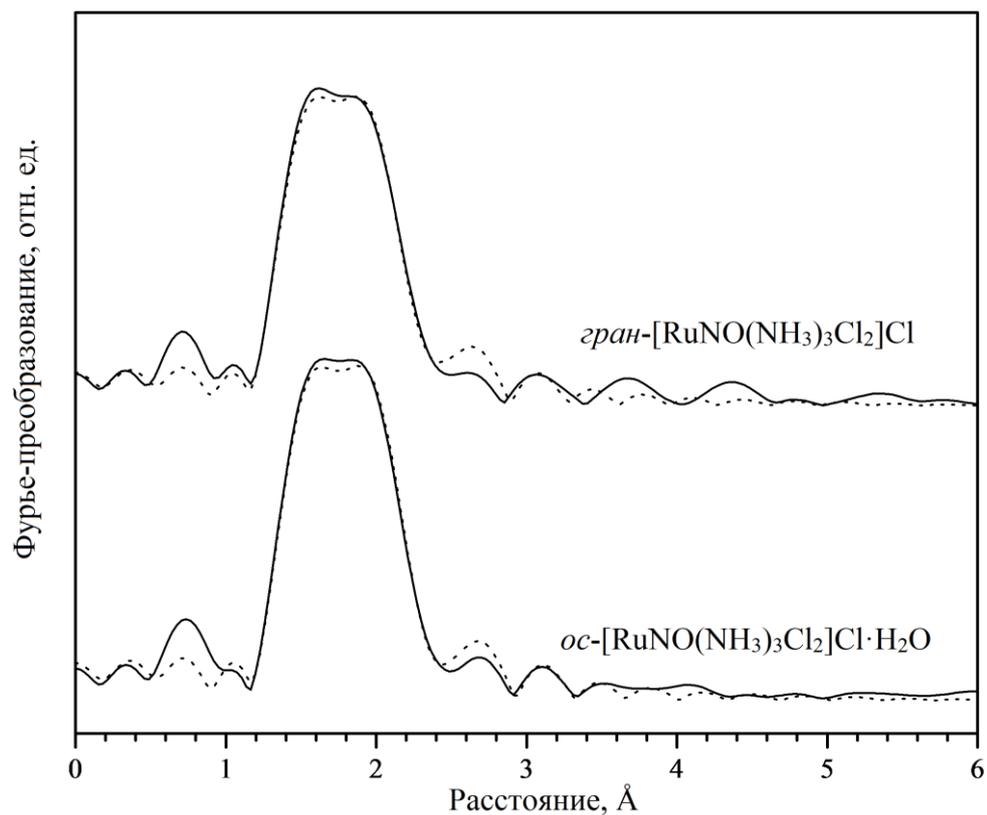


Рис. 21. Модули Фурье-преобразований экспериментальных (непрерывная линия) и рассчитанных (пунктирная линия) EXAFS Ru К-краев исследованных комплексов

Т а б л и ц а 1 1

**Межатомные расстояния R исследованных комплексах
ос-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl·H₂O и *гран*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl**

| Образец | <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂]Cl | | <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂]Cl·H ₂ O |
|----------------------------|---|-------|--|
| Метод | PCA | EXAFS | EXAFS |
| Ru-NO, Å | 1,752 | 1,768 | 1,767 |
| Ru-N _{eq} , Å | 2,101 | 2,125 | 2,120 |
| Ru-N _{trans} , Å | 2,100 | 2,117 | |
| Ru-Cl _{eq} , Å | 2,378 | 2,398 | 2,398 |
| Ru-Cl _{trans} , Å | | | 2,394 |

Таким образом, анализ данных порошковой EXAFS-спектроскопии и спектра ЯМР ¹⁴N раствора *ос*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl·H₂O показывает, что в состав

этого соединения входят комплексные частицы $oc\text{-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+$, в которых один из координированных хлорид-ионов находится в *транс*-положении к нитрогруппе.

3.4.2. Нитрат *ос*-нитроакватриамминнитрозорутения

Исследованный в работе [55] процесс взаимодействия катиона *ос*-нитрогидроксотриамминнитрозорутения с такой сильной кислотой, как 8 М HNO_3 , проводимый при нагревании раствора, приводит к замещению нитрогруппы на внешнесферный хлорид-анион. Этот процесс сопровождается протонированием гидроксогруппы с образованием молекулы координированной воды. При комнатной температуре в среде крепкой азотной кислоты возможно существование аквакомплекса нитрозорутения с координированной нитрогруппой: в работе [104] зафиксированы методом ^{14}N ЯМР комплексные формы, охарактеризованные авторами как смешанные акванитрокомплексы нитрозорутения.

Таким образом, проведенная нами реакция взаимодействия исходного $oc\text{-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре приводит к протонированию координированного гидроксид-аниона при сохранении координированного нитрит-иона во внутренней сфере. Дифрактограмма комплекса $oc\text{-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, выделенного нами с выходом 90%, совпадает с теоретической дифрактограммой, основанной на данных монокристалльного исследования, что свидетельствует об однофазности продукта.

Перекристаллизация мелкокристаллического продукта из 0,001 М азотной кислоты приводит к образованию монокристаллов, принадлежащих к моноклинной сингонии, пригодных для рентгеноструктурного исследования. Проведенное исследование показало, что в состав соединения входит комплексный катион $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и два внешнесферных нитрат-

иона. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 22. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 12.

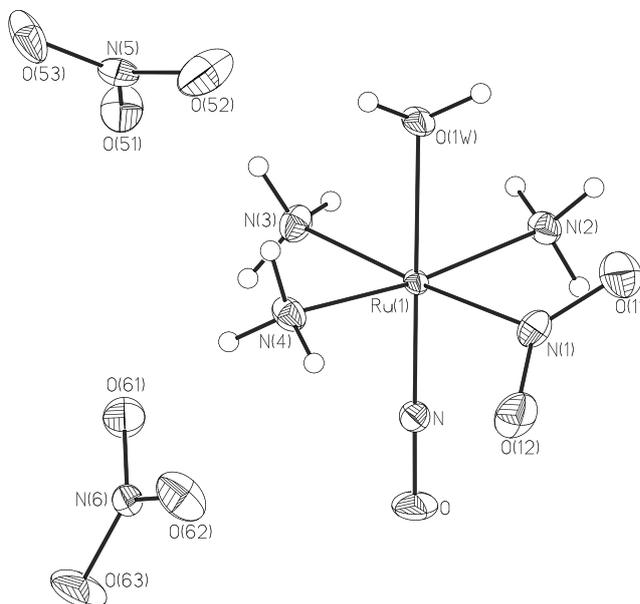


Рис. 22. Нумерация атомов комплексного катиона и нитрат-анионов в структуре соединения *oc*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(H₂O)](NO₃)₂

Т а б л и ц а 1 2

Межатомные расстояния и валентные углы в *oc*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(H₂O)](NO₃)₂

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Ru(1)-N | 1,7309(16) | Ru(1)-N(3) | 2,1070(17) | N(5)-O(52) | 1,255(2) |
| N-O | 1,138(2) | Ru(1)-N(4) | 2,1025(16) | N(5)-O(53) | 1,242(2) |
| Ru(1)-O(1W) | 2,0566(13) | N(1)-O(11) | 1,219(2) | N(6)-O(61) | 1,243(2) |
| Ru(1)-N(1) | 2,0854(17) | N(1)-O(12) | 1,243(2) | N(6)-O(62) | 1,249(2) |
| Ru(1)-N(2) | 2,0876(16) | N(5)-O(51) | 1,240(2) | N(6)-O(63) | 1,249(2) |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N-Ru(1)-O(1W) | 179,20(7) | N(1)-Ru(1)-N(2) | 90,52(7) | O(11)-N(1)-O(12) | 121,77(18) |
| N-Ru(1)-N(1) | 90,51(7) | N(1)-Ru(1)-N(3) | 175,92(7) | O(51)-N(5)-O(52) | 120,42(19) |
| N-Ru(1)-N(2) | 94,21(7) | N(1)-Ru(1)-N(4) | 88,44(7) | O(51)-N(5)-O(53) | 119,62(19) |
| N-Ru(1)-N(3) | 93,55(7) | N(2)-Ru(1)-N(3) | 89,56(7) | O(52)-N(5)-O(53) | 119,95(19) |
| N-Ru(1)-N(4) | 93,99(7) | N(2)-Ru(1)-N(4) | 171,73(6) | O(61)-N(6)-O(62) | 120,39(17) |
| O(1W)-Ru(1)-N(1) | 89,91(6) | N(3)-Ru(1)-N(4) | 90,91(7) | O(61)-N(6)-O(63) | 120,99(18) |
| O(1W)-Ru(1)-N(2) | 85,10(6) | O-N-Ru(1) | 178,51(16) | O(62)-N(6)-O(63) | 118,62(18) |
| O(1W)-Ru(1)-N(3) | 86,03(6) | O(11)-N(1)-Ru(1) | 120,53(14) | | |
| O(1W)-Ru(1)-N(4) | 86,69(6) | O(12)-N(1)-Ru(1) | 117,64(14) | | |

Атом рутения имеет слабо искаженное октаэдрическое окружение, отклонения валентных углов от 90 на атомах Ru не превышают 4,9°. В

экваториальной плоскости комплекса расположены три молекулы аммиака и одна нитрогруппа. Расстояния Ru–N(NH₃) лежат в интервале 2,087 – 2,107 Å, длина связи Ru–N(NO₂) 2,085 Å. В *транс*-положении к нитрозо группе находится координированная молекула воды с расстоянием 2,056 Å между донорным атомом кислорода и центральным атомом рутения. Геометрические характеристики фрагмента Ru–NO обычны: связи Ru–N и Ru–O равны 1,731, 1,138 Å, угол на атоме азота составляет 178,5°. Разница длин связей в координированной нитрогруппе незначительна и составляет менее 0,024 Å, ее плоскость образует с экваториальной плоскостью комплекса (N₄) угол 40,3°. Атом рутения смещен из экваториальной плоскости комплекса в сторону NO-группы на 0,11 Å. В структуре два кристаллографически независимых внешнесферных нитрат-аниона, их геометрические характеристики: связи N–O имеют среднее значение 1,24 Å, угол O–N–O_{ср} равен 120°, угол между нормальными к их плоскостям 93°.

Проекция кристаллической структуры вдоль направления *Y* приведена на рис. 23. В структуре комплексные катионы связаны с внешнесферными анионами водородными связями O–H...O, которые реализуются между координированной молекулой воды комплексного катиона, и атомами кислорода анионов, кратчайшие расстояния O...O и H...O, характеризующие эти связи составляют 2,64 и 1,80 Å. В кристалле, все аминогруппы комплекса участвуют также в слабых H-связях типа O...H–N, кратчайшие из них имеют оценки расстояний N...O 3,02 и H...O 2,42 Å. Минимальное расстояние между центрами комплексов Ru...Ru 5,951 Å.

Инфракрасный спектр соединения *ос*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(H₂O)](NO₃)₂ содержит следующие полосы (см⁻¹): 3292 с, 3227 с_р (νH₂O, νNH₃), 1930 с (νNO), 1620 с_р (δH₂O), 1570 с_р, 1535 сл (δ_dNH₃), 1424 с (ν_{ас}NO₂), 1385 с (νNO₃), 1353 с, 1334 с, 1299 с (δNH₃, ν_сNO₂), 1050 с_р (δH₂O), 851 сл, 842 сл, 823 с_р (ρ_rNH₃, ρ_wNO₂), 626 с_р (νRu–NO), 616 с_р (δ_wNO₂), 547 с_р (νRu–OH₂), 493 с_р (νRu–NH₃). Аналогичные полосы поглощения наблюдаются в исходном соединении

os-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(OH)]Cl·0,5H₂O. Смещение полос поглощения, соответствующих колебаниям координированной нитрозогруппы, обусловлено протонированием координированной гидроксогруппы. Полосы поглощения, соответствующие внешнесферному нитрат-аниону, обусловлены заменой внешнесферного хлорид-аниона исходного соединения на NO₃⁻.

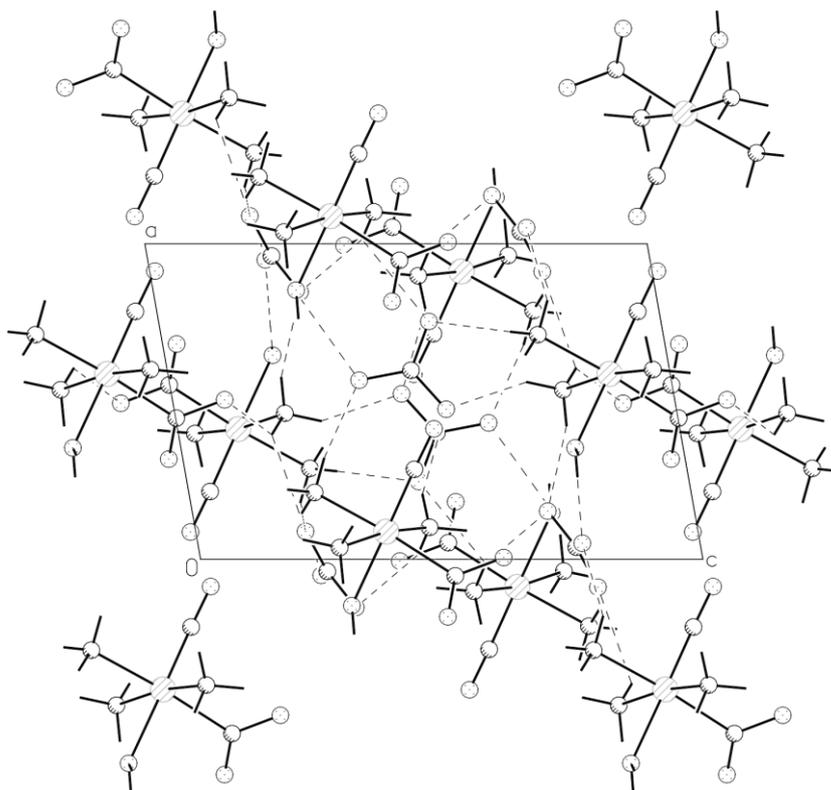
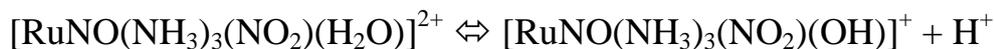


Рис. 23. Проекция кристаллической структуры вдоль направления *Y* для *os*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(H₂O)](NO₃)₂

Наличие координированной молекулы воды в полученном нитрозокомплексе подтверждается данными потенциометрического титрования. Показатель кислотности разбавленного водного 4,5 мМ раствора *os*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(H₂O)](NO₃)₂ составляет 2,33. Оценка рK_a для равновесия:



составляет 2,4(2) на основании 21 титрования раствора комплекса (2,5-4,5 мМ) при температуре раствора 20(1)°С. Выделение в твердую фазу с высоким выходом протонированной формы нитрозокомплекса, которой соответствует

измеренная константа кислотности, представляет определенные трудности, которые были решены нами добавлением избытка концентрированной азотной кислоты.

3.5. Диамминокомплексы нитрозорутения

3.5.1. Исследование дигидрата хлорида

транс-дихлороаквадиамминнитрозорутения

В работе [61] приведен синтез *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃], заключающийся в термолизе аммонийной соли пентахлоронитрозорутенат-аниона. Для очистки продукта термолиза авторы растворили его в 0,1 М HCl при нагревании, а затем полученный красный раствор упарили до минимального объема. После охлаждения и отделения целевого трихлорокомплекса, авторы работы получили маточный раствор, содержащий аквагидратированные формы диамминнитрозорутения. При медленном испарении этого раствора авторам работы удалось получить монокристаллы комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·H₂O, состав которого был установлен методом РСА. Выход этого комплекса был незначительным.

Раствор *ос*-трихлородиамминнитрозорутения, полученный при нагревании в чистой воде, без добавления соляной кислоты, должен содержать в основном аквадиамминокомплексы нитрозорутения. Однако, при концентрировании данного раствора концентрация хлорид-аниона, который является противоионом, существенно повышается, что приводит к обратному вхождению хлорид-ионов во внутреннюю сферу комплекса и выделению в твердую фазу малорастворимого *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃].

Добавление рассчитанного количества щелочи позволило нам депротонировать аквакомплекс в растворе и, в результате, блокировать обратное вхождение хлорид-аниона во внутреннюю сферу комплекса при упаривании до минимального объема. При добавлении соляной кислоты к полученному раствору гидроксодихлородиамминокомплекса кислотно-

основное равновесие обратно смещается в сторону аквакомплекса. Последующее добавление 5-тикратного объема ацетона к такому раствору позволило нам выделить целевой аквадихлородиаминокомплекс в твердую фазу.

ИК-спектр и дифрактограмма синтезированного нами с достаточно высоким выходом (55%) комплекса совпадают с опубликованными данными работы [61]. Однако данные элементного анализа (см. табл. 13) не согласуются с предложенным составом, а свидетельствуют о том, что в состав этого соединения входят две молекулы кристаллизационной воды.

Т а б л и ц а 13

Данные элементного анализа для *транс*-диаминокомплекса

| Формула соединения | w(N)% | w(H)% |
|--|--------|-------|
| Для полученного соединения, найдено | 12,84% | 3,93% |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)]Cl·2H ₂ O | 12,9% | 3,7% |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)]Cl·H ₂ O | 13,7% | 3,3% |

Для уточнения состава полученного комплекса мы провели исследование процесса его термолиза в атмосфере гелия (рис. 24). Термограмма качественно похожа на приведенную в работе [42], где был исследован термолиз [RuNO(NH₃)₅]Cl₃·H₂O. Первые два эндотермических эффекта соответствуют удалению двух молекул кристаллизационной и затем одной молекулы координированной воды (рассчитано для *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·2H₂O 11,1 + 5,5%, найдено по кривой убыли массы 11,3 + 5,7%). Мы провели исследование промежуточных продуктов, полученных нагреванием исходного соединения до 120 и 225°C и последующим охлаждением до комнатной температуры в атмосфере гелия. Процесс удаления двух молекул кристаллизационной воды является обратимым, и при хранении на воздухе безводный продукт, полученный выдерживанием при 120°C, вновь постепенно переходит в кристаллогидрат. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии: полосы валентных (3420 см⁻¹) и деформационных (1625 см⁻¹)

колебаний кристаллизационных молекул воды, отсутствующие в ИК-спектре нагретого образца, снова появляются при хранении его на воздухе.

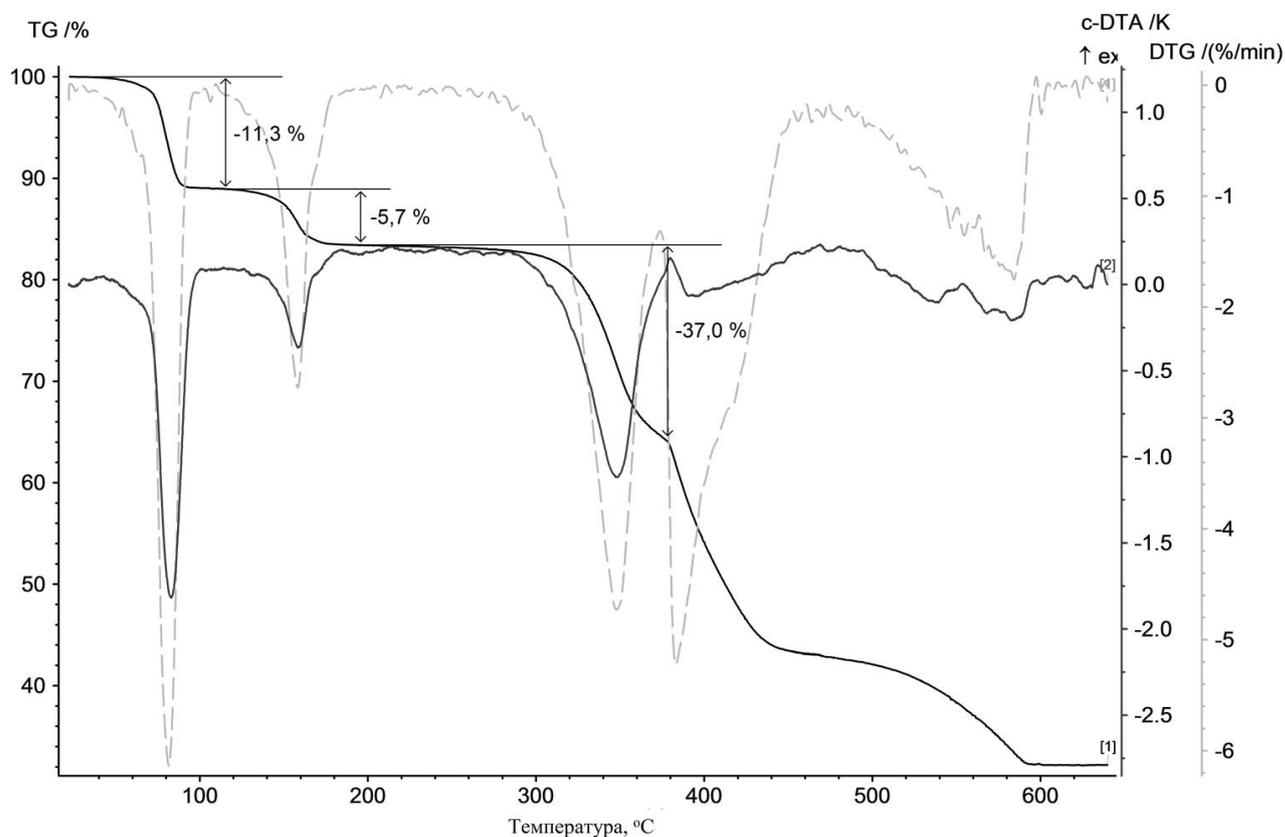


Рис. 24. Результаты ТГА для *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·2H₂O в атмосфере гелия

Положения и интенсивности полос в ИК спектре продукта, полученного выдерживанием при 225 °С, полностью совпадают с приведенными в работе [61] значениями для *ос*-[Ru(NO)(NH₃)₂Cl₃].

В работе [42] показано, что дальнейшее разрушение комплекса *ос*-[Ru(NO)(NH₃)₂Cl₃] происходит с промежуточным образованием вещества полимерного строения с брутто-формулой [RuNO(NH₂)Cl₂] (рассчитано 33,0%, найдено 37,0%).

Таким образом, данные термического исследования также подтверждают наличие двух молекул кристаллизационной воды в составе полученного соединения.

Синтезированный нами аквакомплекс может проявлять кислотные свойства за счет обратимого перехода в гидроксокомплекс. На этом и был основан предложенный нами метод синтеза дигидрата хлорида *транс*-дихлороаквадиамминнитрозорутения.

Кроме этого, кислотно-основные свойства координированной молекулы воды можно использовать для определения молярной массы комплекса. Методом потенциометрического титрования растворов *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раствором NaOH нами была определена молярная масса комплекса в предположении, что на один атом рутения приходится одна координированная молекула воды, и что данный комплекс является одноосновной кислотой в условиях эксперимента. Типичная кривая титрования приведена на рис. 25.

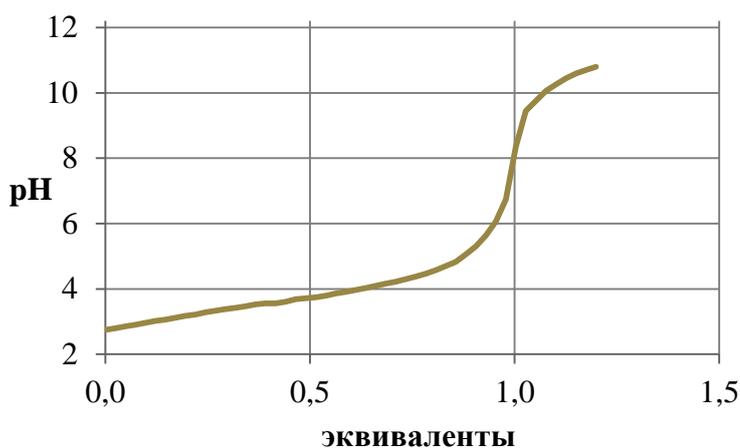


Рис. 25. Кривая титрования *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 2 М NaNO_3

Взаимодействие раствора NaOH с рутениевым комплексом протекает в одну ступень с ярко выраженной точкой эквивалентности. На основании известных навесок комплексов рутения, концентрации щелочи, которая была определена по стандарт-титру, и определенного объема щелочи, пошедшего на нейтрализацию представленной кислотной формы комплекса, молярная масса комплекса была определена нами равной 326,2(9) г/моль ($P = 0,95$, 9 титрований). Полученный результат хорошо согласуется с предложенным

содержанием кристаллизационной воды и формулой *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·2H₂O (325,5 г/моль).

Данные значений pH в зависимости от добавленного объема титранта содержат информацию о кислотно-основных свойствах комплексного катиона *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]⁺. Рассчитанная нами константа кислотности этого комплекса при комнатной температуре равна $8,0(6) \cdot 10^{-5}$ при ионном фоне 2 М NaNO₃, 20°C, P = 0,95, 9 титрований.

При нагревании водного раствора комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·2H₂O происходит частичное замещение координированного хлорид-аниона на молекулы растворителя. В результате в растворе образуется смесь исходного моноаква- и диаквакомплексов. При наличии двух молекул координированной воды в комплексе возможно двухступенчатое депротонирование с образованием смешанного аквагидроксикомплекса на первом этапе и дигидроксикомплекса на заключительном. Следовательно, для полной нейтрализации *транс*-хлородиаквадиамминнитрозорутения потребуется два эквивалента основания. Это отличие в требуемом для нейтрализации количестве щелочи влияет на общее количество NaOH, затраченное на нейтрализацию имеющихся в растворе кислотных форм. Графическое представление проведенных потенциометрических титрований растворов, подвергнутых нагреванию на водяной бане при T=95°C в течение 20 минут, показано на рис. 26.

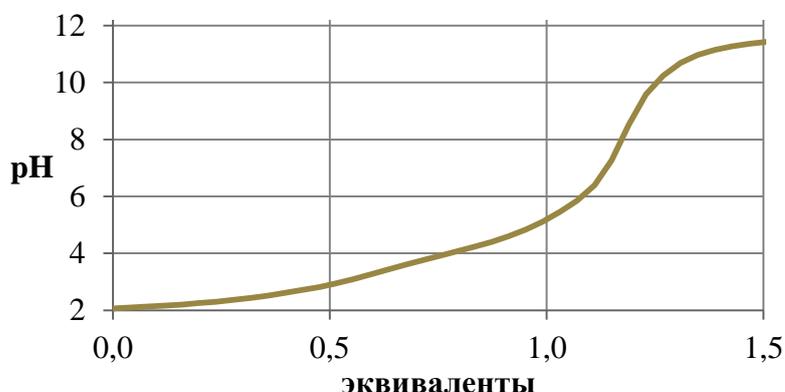
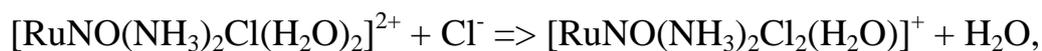


Рис. 26. Кривая титрования смеси *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]⁺ и *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]²⁺ в 2 М NaNO₃

В предположении, что преобладающими комплексами рутения являются *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ и *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, соотношение аквакомплекса к диаквакомплексу было вычислено нами из затраченного количества NaOH на нейтрализацию раствора и известной навески исходного комплекса. С учетом массового баланса и объема раствора была вычислена концентрация хлорид-аниона. Определенная нами константа образования дихлорокомплекса из монохлорокомплекса, отвечающая уравнению:



составила равной 360(20) при ионном фоне 2 М NaNO₃, 95°C, P = 0,95, 6 титрований.

Наличие в исследуемом растворе смеси хлоро- и дихлорокомплексов, которые участвуют в кислотно-основных равновесиях, затрудняет прямой расчет констант кислотности из данных потенциометрического титрования. Однако, моделирование, основанное на ранее определенных константе кислотности для *транс*-дихлороаквадиамминнитрозорутения и концентраций диаква- и моноаквакомплексов в растворе, позволяет получить кривую титрования для заранее заданных значений констант кислотных диссоциаций диаквакомплекса. Варьируя значения констант кислотности, было найдено, что наилучшую сходимость с экспериментальными данными показывают следующие значения: $K_{a1} = 2,3(6) \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 2,1(6) \cdot 10^{-7}$ для катиона *транс*-хлородиаквадиаммин-нитрозорутения при ионном фоне 2 М NaNO₃, 20°C, P = 0,95, 6 титрований.

Таким образом, мы показали тремя независимыми методами, что описанный ранее комплекс рутения [61] содержит две молекулы кристаллизационной воды. Нами предложен метод синтеза данного вещества с приемлемым выходом и определены константы кислотности комплексных катионов вида *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ и *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, а также константа равновесия для процесса их взаимопревращения.

3.5.2. Хлорид *цис*-дихлорогидроксодиамминнитрозорутений

цис-дихлороаквадиамминнитрозорутения

Попытки получения *цис*-изомера аквадиаминодихлорокомплекса нитрозорутения по методике, разработанной нами для *транс*-изомера, не увенчались успехом. При концентрировании водных растворов, содержащих целевой комплекс, подавляющая часть рутения выделяется в виде осадка *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, имеющего низкую растворимость. Добавление ацетона к маточным растворам не приводит к образованию осадка, по всей видимости, из-за высокой растворимости *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ в водно-ацетоновых смесях.

Тем не менее, доказательством того, что такой комплекс существует в водных растворах, является соединение, полученное нами с невысоким выходом в результате взаимодействия *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ с 3 эквивалентами разбавленной соляной кислоты. Порошок, полученный после первого упаривания смеси комплекса рутения с соляной кислотой при комнатной температуре, не содержит пригодных для рентгеноструктурного исследования монокристаллов. Этот порошок хорошо растворим в воде и в результате нескольких перекристаллизаций из водного раствора при комнатной температуре нами были получены красно-оранжевые кристаллы, принадлежащие к моноклинной сингонии.

Проведенное рентгеноструктурное исследование показало, что в состав соединения входят один внешнесферный хлорид-ион и два нитрозокомплекса рутения: один катионный $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, второй – нейтральный $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{OH}]$, оба комплекса имеют *цис*-конфигурацию и связаны в структуре сильной (2,408(3) Å) водородной связью. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 27. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 14.

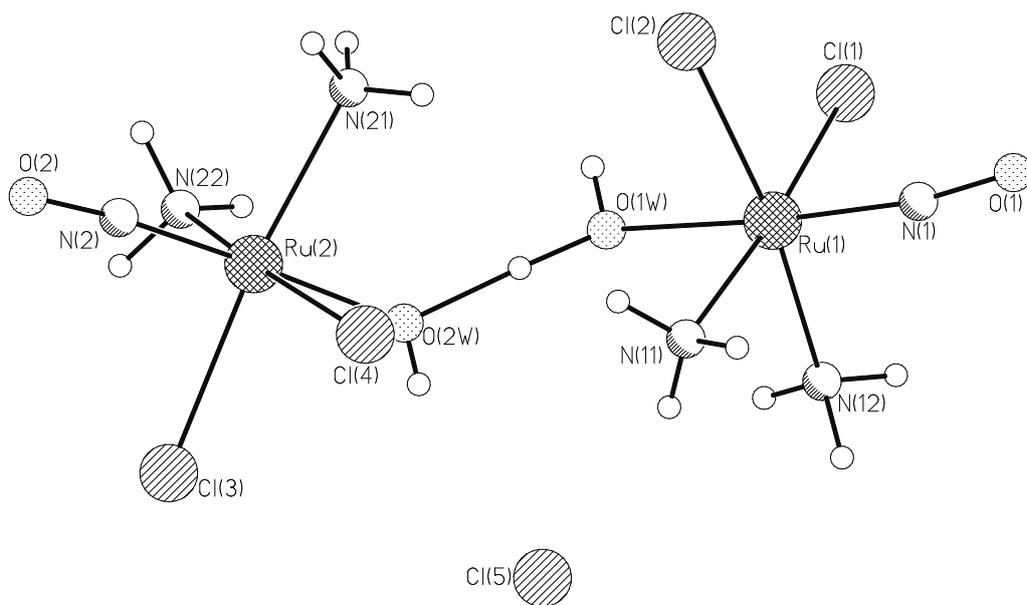


Рис. 27. Нумерация атомов в комплексе
cis-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)][RuNO(NH₃)₂Cl₂OH]Cl.

Т а б л и ц а 14

Межатомные расстояния и валентные углы в
cis-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)][RuNO(NH₃)₂Cl₂OH]Cl

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| Ru(1)-N(1) | 1,735(2) | Ru(1)-N(11) | 2,098(2) | Ru(2)-Cl(3) | 2,3816(6) |
| N(1)-O(1) | 1,151(3) | Ru(1)-N(12) | 2,085(2) | Ru(2)-Cl(4) | 2,3878(6) |
| Ru(1)-O(1W) | 2,0040(18) | Ru(2)-N(2) | 1,734(2) | Ru(2)-N(21) | 2,097(2) |
| Ru(1)-Cl(1) | 2,3749(6) | N(2)-O(2) | 1,151(3) | Ru(2)-N(22) | 2,084(2) |
| Ru(1)-Cl(2) | 2,3858(6) | Ru(2)-O(2W) | 1,9876(18) | | |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N(1)-Ru(1)-O(1W) | 175,66(8) | N(12)-Ru(1)-Cl(1) | 87,72(7) | O(2W)-Ru(2)-Cl(4) | 87,90(6) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(1) | 91,19(7) | N(11)-Ru(1)-Cl(2) | 87,78(8) | O(2W)-Ru(2)-N(21) | 86,62(9) |
| N(1)-Ru(1)-Cl(2) | 89,97(7) | N(12)-Ru(1)-Cl(2) | 172,12(7) | O(2W)-Ru(2)-N(22) | 83,88(9) |
| N(1)-Ru(1)-N(11) | 96,73(10) | N(12)-Ru(1)-N(11) | 90,08(10) | Cl(3)-Ru(2)-Cl(4) | 90,97(2) |
| N(1)-Ru(1)-N(12) | 97,81(9) | O(1)-N(1)-Ru(1) | 171,45(19) | N(21)-Ru(2)-Cl(3) | 172,40(7) |
| O(1W)-Ru(1)-Cl(1) | 85,06(6) | N(2)-Ru(2)-O(2W) | 177,71(9) | N(22)-Ru(2)-Cl(3) | 89,23(7) |
| O(1W)-Ru(1)-Cl(2) | 88,08(5) | N(2)-Ru(2)-Cl(3) | 92,05(7) | N(21)-Ru(2)-Cl(4) | 89,01(8) |
| O(1W)-Ru(1)-N(11) | 87,07(9) | N(2)-Ru(2)-Cl(4) | 92,89(7) | N(22)-Ru(2)-Cl(4) | 171,74(7) |
| O(1W)-Ru(1)-N(12) | 84,24(9) | N(2)-Ru(2)-N(21) | 95,54(10) | N(22)-Ru(2)-N(21) | 89,69(10) |
| Cl(1)-Ru(1)-Cl(2) | 93,37(2) | N(2)-Ru(2)-N(22) | 95,35(10) | O(2)-N(2)-Ru(2) | 174,80(19) |
| N(11)-Ru(1)-Cl(1) | 172,00(7) | O(2W)-Ru(2)-Cl(3) | 85,78(6) | | |

Атомы рутения в обоих комплексах имеют искаженно-октаэдрическое окружение, отклонения валентных углов от 90 на атомах Ru не превышают 7,8°. В экваториальной плоскости каждого комплекса расположены две

молекулы аммиака и два атома хлора, находящиеся в *цис*-положениях. Расстояния Ru–N(NH₃) лежат в узком интервале 2,085 – 2,097 Å, средняя величина длин связей Ru–Cl 2,382(7) Å. Геометрические характеристики фрагментов Ru–NO обычны: связи Ru–N и Ru–O равны 1,735, 1,151 Å, угол на атоме N имеет среднее значение 173,1°. В обоих комплексах атом рутения смещен из экваториальной плоскости (N₂Cl₂) в сторону NO-группы на 0,15 Å.

В структуре комплексы Ru связаны достаточно сильной водородной связью O–H...O, которая влияет на расстояния между атомами кислорода и рутения. В нейтральном комплексе аксиальные позиции занимают нитрозо-группа и гидроксид-ион, в комплексном катионе в *транс*-положении к NO-группе находится координированная молекула воды, с соответствующими расстояниями Ru–OH 1,988 и Ru–H₂O 2,004 Å. Для аквакомплексов нитрозорутения расстояния от центрального атома до координированного атома кислорода молекулы воды варьируются в пределах от 2,062 до 2,080 Å [60, 107, 108, 109, 110]. В случае гидроксокомплексов, типичные расстояния рутений – кислород находятся в диапазоне 1,940 – 1,960 Å [54, 62, 63]. Тем самым, водородная связь между координированной молекулой воды и атомом кислорода координированного гидроксид-аниона ощутимо влияет на расстояния между центральными атомами рутения и донорными атомами кислорода.

Параметры водородной связи (O ... O 2,408(3), H ... O 1,30(4) Å, O..H–O 176(3)°) отличаются от геометрических параметров в свободном H₃O₂[–] анионе, в котором расстояние между атомами кислорода составляет 2,117 Å [111]. В координационных соединениях, где H₃O₂[–] выполняет мостиковую функцию, расстояние между атомами кислорода находится в диапазоне от 2,43 до 2,48 Å [112, 113, 114, 115, 116]. За счет такого взаимодействия между гидроксо- и аквалигандами, условно можно выделить “димерные” ассоциаты комплексов с мостиковой водородной связью, расстояние Ru...Ru в них равно 5,450 Å. Угол

между нормальными к экваториальным плоскостям комплексов Ru в димере составляет $63,3^\circ$.

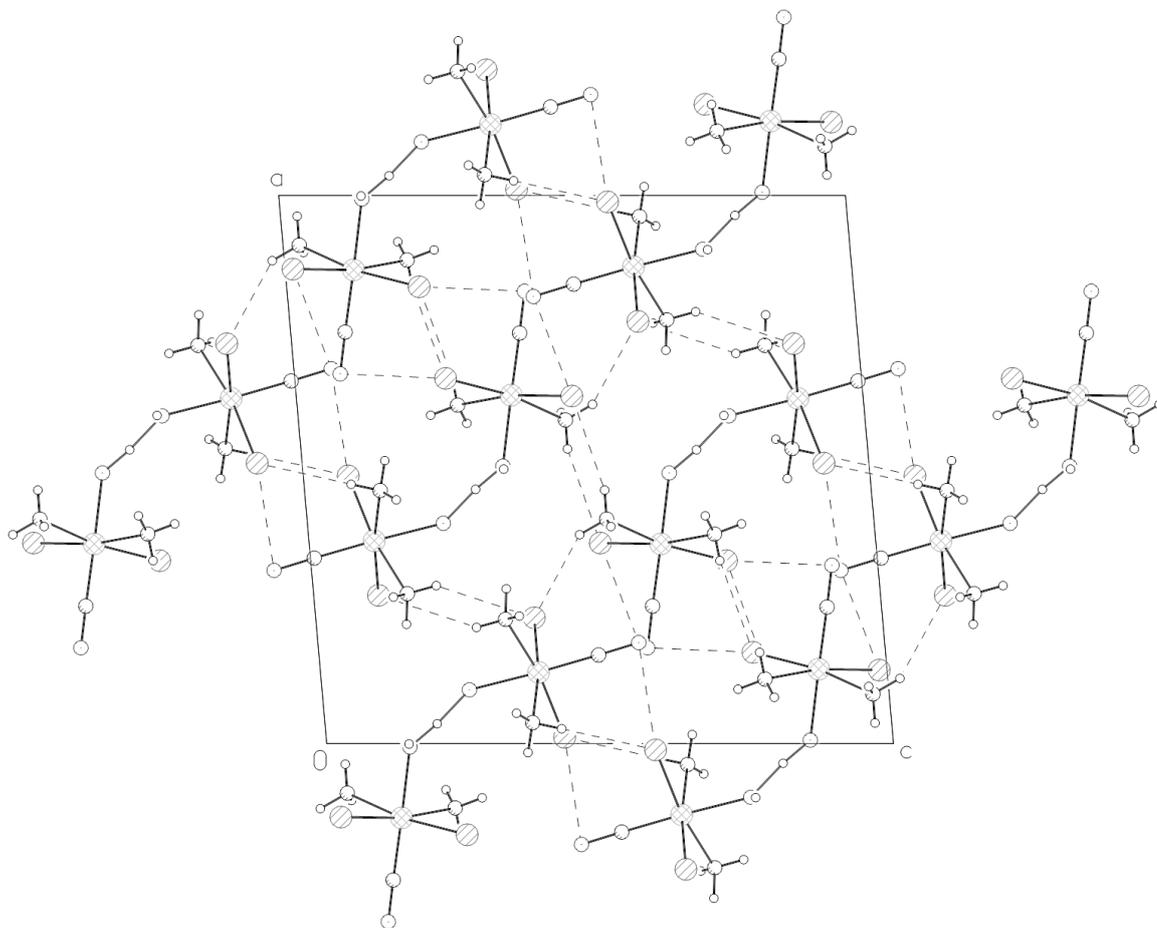


Рис. 28. Проекция кристаллической структуры вдоль направления Y для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})]\text{Cl}$

Проекция кристаллической структуры вдоль направления Y приведена на рис. 28. В кристалле внешнесферные анионы Cl^- связаны с комплексными частицами рутения водородными связями $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ и $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$, кратчайшие из них имеют оценки расстояний 2,99 и 3,34 Å. Каждый комплекс Ru в структуре окружен 8 соседними комплексами на расстояниях между центрами Ru...Ru в диапазоне 5,450 – 6,362 Å. Минимальное расстояние между атомами рутения (5,4502(3) Å) соответствует комплексам, связанным мостиковым H_3O_2^- анионом.

Инфракрасный спектр полученного соединения содержит следующие полосы поглощения: 3288 ос, 3259 пл, 3186 ос, 3155 пл (νNH , $\nu\text{H}_2\text{O}$, νOH), 1898

ос, 1871 ос (νNO), 1632 с ($\delta\text{H}_2\text{O}$), 1541 с, 1317 пл, 1310 с, 1294 сл (δNH), 1145 ср (δOH), 788 ср ($\rho_r\text{NH}$), 684 сл ($\nu\text{Ru-OH}$), 623 сл ($\nu\text{Ru-NO}$), 588 сл ($\delta\text{Ru-NO}$), 480 ср ($\nu\text{Ru-NH}_3$, $\nu\text{Ru-O}$). Эти значения частот поглощения согласуются с опубликованными для *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [60]. Появление дополнительных полос обусловлено присутствием двух неэквивалентных комплексных частиц в твердом теле, как это наблюдалось для *цис*- и *транс*-гидроксодинитродиаминанитрозорутения [58, 62].

Таким образом, нами был получен дихлордиамминокомплекс нитрозорутения димерного строения с мостиковым H_3O_2^- лигандом.

3.5.3. Нитрат *цис*-дигидроксоаквадиамминнитрозорутения

На рис. 29 приведен ^{14}N ЯМР спектр 0,14 М водного раствора *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$, приготовленного растворением исходного тринитратокомплекса в воде при нагревании. В спектре наблюдаются сигналы координированных молекул аммиака ($-409,2$ м.д.) и нитрозогрупп ($-27,1$ м.д.), а также координированных ($-12,0$ м.д.) и свободных ($-0,7$ м.д.) нитрат-ионов.

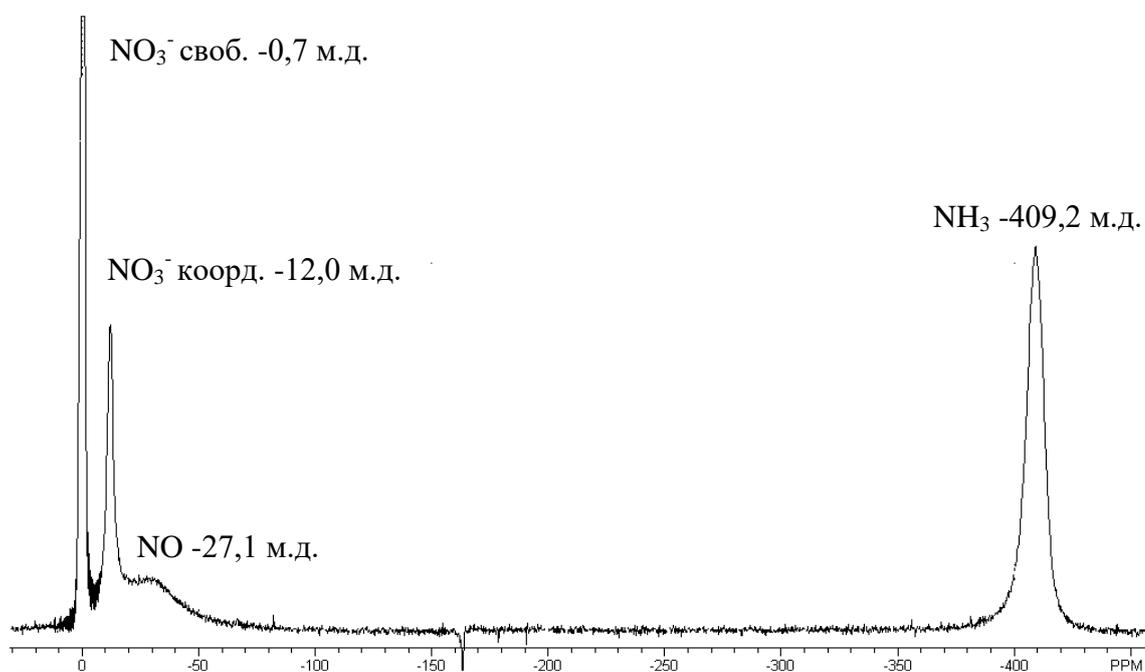


Рис. 29. Спектр ^{14}N ЯМР раствора, полученного нагреванием взвеси *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ в воде

Наличие свободного нитрат-иона в растворе связано с тем, что в воде происходит аквазация тринитратного комплекса. Соотношение интенсивности сигналов в ЯМР спектре ($I_{\text{NO}}:I_{\text{NH}_3}:I_{\text{NO}_3^{\text{коорд}}}:I_{\text{NO}_3^-} = 1:2:0,7:2,3$) свидетельствует о наличии смеси диаквадинитрато- и триаквакомплексов в данном растворе. Промежуточное значение химсдвига сигнала для координированной нитрозогруппы между характерными для *транс*-координат вида ON-Ru-H₂O (-17 - -21 м.д.) и ON-Ru-OH (-34 - -38 м.д.) связано с тем, что молекула воды в *транс*-положении к нитрозогруппе подвергается частичному депротонированию.

В результате полного замещения координированных нитрат анионов в *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] на молекулы воды при нагревании в водном растворе возможно образование комплексного катиона *гран*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)₃]³⁺ с тремя координированными молекулами воды на один атом рутения. При наличии в растворе комплексных форм рутения с координированным нитрат-анионом или продуктов полимеризации, соотношение числа координированных молекул воды к числу атомов рутения будет меньше, чем для триаквакомплекса. Потенциометрическое титрование известным раствором щелочи позволит определить это соотношение и сделать вывод о комплексных формах рутения в водных растворах *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃].

Графическое представление кривой титрования раствора исследуемого комплекса в 2 М NaClO₄ приведено на рис. 30. Объем щелочи, соответствующий одному эквиваленту атомов рутения, был определен, исходя из известной навески рутениевого комплекса, его молярной массы и концентрации щелочи. На нейтрализацию присутствующих в растворе кислотных групп нами было затрачено три эквивалента NaOH. Соотношение объемов щелочи первой точки эквивалентности и общего объема щелочи, затрачиваемого на титрование трёх эквивалентов координированной воды, составляет 1:3 с отклонением менее чем 1%. Следовательно, при растворении *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] в 2 М водном растворе NaClO₄ единственным

комплексным продуктом акватации является катион *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$. Стоит отметить, что депротонирование в условиях проведенного потенциометрического титрования протекает в две ступени.

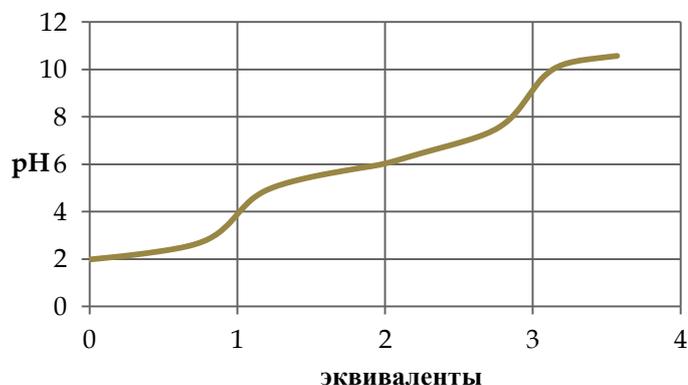


Рис. 30. Кривая титрования раствора *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ в 2 М NaClO_4

Константы кислотности *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$, определенные нами методом оптимизации модельной кривой титрования, составили: $K_{a1} = 9,0(1,1) \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 8,7(1,5) \cdot 10^{-7}$; $K_{a3} = 1,8(1) \cdot 10^{-8}$ при ионном фоне 2 М NaClO_4 , 20°C, $P = 0,95$, 17 титрований.

При титровании *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ в 2 М NaNO_3 , замещение координированных нитрат-анионов на молекулы воды протекает частично. Как следствие, уменьшается общее количество эквивалентов щелочи, требуемое для нейтрализации (рис. 31), что позволяет определить соотношение триаква- и нитратодиаквакомплексов в растворе. Таким образом, при оптимизации модельной кривой титрования мы подбирали оптимальные концентрации форм нитрозорутения и константы кислотности нитратодиаквакомплекса для описания экспериментальных данных. В результате, константы кислотности комплекса *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ оказались равны $K_{a1} = 5,2(8) \cdot 10^{-3}$ и $K_{a2} = 9(5) \cdot 10^{-7}$ при ионном фоне 2 М ($\text{NaClO}_4 + \text{NaNO}_3$), 20°C, $P = 0,95$, 16 титрований.

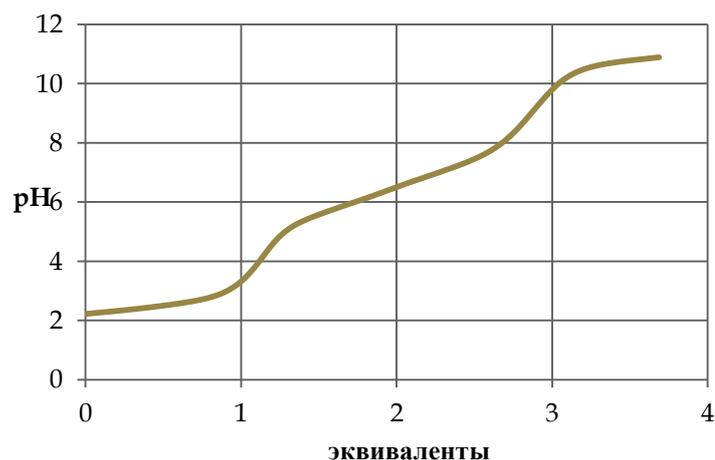


Рис. 31. Кривая титрования раствора *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] в 2 М NaNO₃

Исходя из концентраций триаква-, нитратодиаквакомплексов и свободного нитрат-аниона в растворе, константа равновесия для реакции образования нитратного комплекса оказалась равна $K = 0,19(2)$ при ионном фоне 2 М (NaClO₄ + NaNO₃), 20°C, $P = 0,95$, 16 титрований.

В ходе титрований более концентрированных по рутению растворов (~0,05 моль/л) *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] наблюдалось помутнение раствора после добавления двух эквивалентов титранта. При медленном испарении раствора с концентрациями комплекса рутения и нитрат-аниона, аналогичными условиям выпадения осадка, нам удалось получить подходящие для РСТА монокристаллы желто-оранжевого цвета.

Кристаллическая структура этого соединения относится к островному типу, построена из комплексных катионов [RuNO(NH₃)₂(OH)₂(H₂O)]⁺ и внешнесферных нитрат-анионов NO₃⁻. Общий характер структуры слоистый. Строение структурных единиц с нумерацией атомов показано на рис. 32. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 15.

Координационный полиэдр рутения – слегка искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого в *цис*-позициях расположены две молекулы аммиака, гидроксо-группа и координированная молекула воды. Среднее значение длин связей Ru–N(NH₃) имеет обычное значение 2,090 Å, расстояния

Ru–O(OH) и Ru–O(H₂O) равны соответственно 2,038 и 2,077 Å. Нитрозогруппа и вторая гидроксогруппа занимают в комплексе аксиальные позиции.

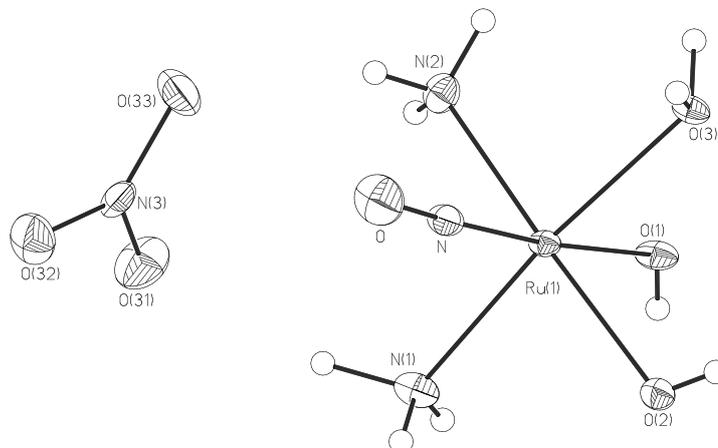


Рис. 32. Нумерация атомов в кристаллической структуре комплекса *цис*-[RuNO(NH₃)₂(OH)₂(H₂O)]NO₃

Т а б л и ц а 15

Межатомные расстояния и валентные углы в *цис*-[RuNO(NH₃)₂(OH)₂(H₂O)]NO₃

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|-----------------|--------------|-----------------|--------------|------------------|--------------|
| Ru(1)-N | 1,758(2) | Ru(1)-O(3) | 2,077(2) | N(3)-O(32) | 1,241(3) |
| N-O | 1,145(3) | Ru(1)-N(1) | 2,083(3) | N(3)-O(33) | 1,254(3) |
| Ru(1)-O(1) | 1,975(2) | Ru(1)-N(2) | 2,097(3) | | |
| Ru(1)-O(2) | 2,038(2) | N(3)-O(31) | 1,256(4) | | |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N-Ru(1)-O(1) | 175,75(9) | O(1)-Ru(1)-N(1) | 90,70(10) | N(1)-Ru(1)-N(2) | 92,37(11) |
| N-Ru(1)-O(2) | 95,82(10) | O(1)-Ru(1)-N(2) | 85,22(10) | O-N-Ru(1) | 177,1(2) |
| N-Ru(1)-O(3) | 93,64(9) | O(2)-Ru(1)-O(3) | 89,34(9) | O(31)-N(3)-O(32) | 120,8(3) |
| N-Ru(1)-N(1) | 92,25(11) | O(2)-Ru(1)-N(1) | 86,59(10) | O(31)-N(3)-O(33) | 119,6(3) |
| N-Ru(1)-N(2) | 91,61(11) | O(2)-Ru(1)-N(2) | 172,54(10) | O(32)-N(3)-O(33) | 119,5(3) |
| O(1)-Ru(1)-O(2) | 87,41(9) | O(3)-Ru(1)-N(1) | 173,15(10) | | |
| O(1)-Ru(1)-O(3) | 83,61(8) | O(3)-Ru(1)-N(2) | 90,96(10) | | |

Длина связи Ru–O(OH), находящаяся в *транс*-положении к NO-группе, на 0,063 Å короче, чем соответствующее экваториальное расстояние. Геометрия фрагмента {RuNO} близка к линейной, угол на атоме N равен 177,1°. Отклонения валентных углов от идеальных 90° на атоме Ru не превышают 6,4°. Атом рутения смещен из экваториальной плоскости в сторону NO-группы на 0,12 Å. Плоскости двух треугольных граней октаэдра вокруг центрального атома N₃ и O₃ практически параллельны, угол между этими плоскостями

составляет $1,8^\circ$. В координированной молекуле воды и гидроксогруппах оценки связей O-H лежат в интервале $0,64 - 0,84 \text{ \AA}$, оценки N-H связей $0,70 - 1,01 \text{ \AA}$.

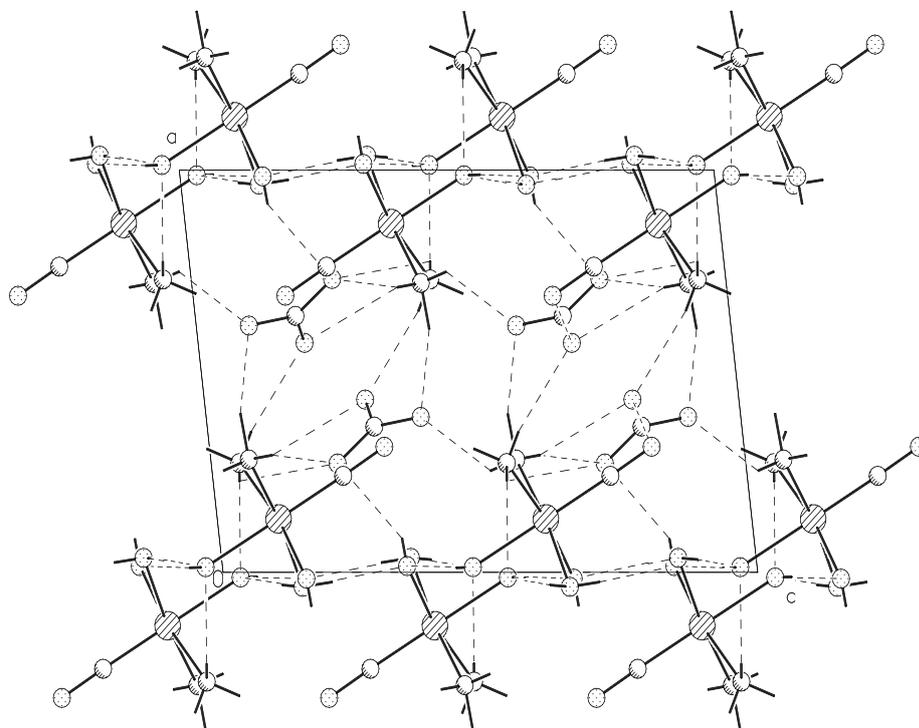


Рис. 33. Проекция кристаллической структуры вдоль направления Y для *cis*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$

Во внешнесферном нитрат-анионе средние значения длин связей N-O и валентных углов O-N-O имеют оценки $1,250 \text{ \AA}$ и 120° .

Проекция структуры вдоль направления Y приведена на рис. 33. Из катионов и анионов в структуре перпендикулярно оси X формируются слои с межслоевым расстоянием $d[100] = 8,403 \text{ \AA}$.

В кристаллах структурные фрагменты связаны между собой многочисленными водородными связями типа O-H...O и N-H...O, в которых участвуют атомы водорода всех функциональных групп комплексного катиона и кислородные атомы внешнесферных нитрат-анионов (рис. 34). Две кратчайшие водородные связи образует молекула координированной воды с разными гидроксогруппами соседних катионов, оценки расстояний O...O (H...O) для них $2,53 (2,06)$ и $2,57 (2,03) \text{ \AA}$. Водородная связь между гидроксогруппами соседних катионов имеет оценки $2,74 (2,09) \text{ \AA}$. Каждый

комплексный катион Ru в структуре окружен шестью соседними катионами на расстояниях между центрами Ru...Ru 4,863 – 6,227 Å.

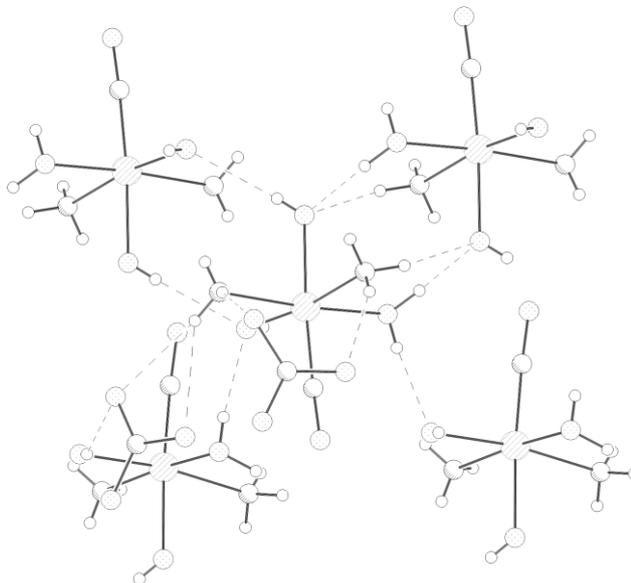


Рис. 34. Сеть водородных связей в структуре нитрата *цис*-дигидроаквадиамминнитрозорутения

3.6. Комплексы с неэквивалентными частицами

В работах [16] и [117] на примере нитрозокомплексов с комплексной частицей постоянного состава было показано, что температура распада метастабильных состояний зависит от выбранного противоиона. Возможно, этот результат обусловлен тем, что различия в заряде и геометрических параметрах противоионов влияют на упаковку частиц нитрозокомплексов в кристалле. Более подробно влияние упаковки комплексных частиц на устойчивость метастабильных состояний можно исследовать на примере некоторых нитрозокомплексов рутения, которые имеют две структурно неэквивалентные частицы в кристаллической структуре.

3.6.1. Фотоизомеризация *цис*-гидроксодинитродиамиинитрозорутения

Первым примером такого вещества является *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH], впервые полученный в работе [58]. Рентгеноструктурное исследование данного комплекса, приведенное в работе [118], показало наличие двух структурно неэквивалентных молекул комплекса идентичного состава.

На первом этапе нами был разработан метод синтеза, позволяющий получать *цис*-гидроксодинитродиаминанитрозорутений с высоким выходом. Аналогично подходу, позволившему увеличить выход *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ с 60 до 95% [48], мы проводили замещение нитро-групп на молекулы координированного аммиака в *транс*- $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ действием карбоната аммония при комнатной температуре. В результате, целевой *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ был получен нами с 94% выходом.

Монокристаллы данного соединения были получены взаимодействием дигидрата *транс*-гидроксотетранитронитрозорутената натрия с концентрированным раствором аммиака при комнатной температуре. На первом этапе был получен экспериментальный материал для уточнения кристаллической структуры комплекса в основном состоянии при 100 К. После накопления достаточного массива данных, на монокристалле вещества сфокусировали луч светодиода с длиной волны в 443 нм и мощностью излучения в 300 мВт/см^2 . Облучение в течение 20 минут в токе охлаждающего до 100 К газа позволило перевести достаточную долю нитрозокомплексов в метастабильное состояние. Накопленный массив данных с монокристалла, содержащего смесь стабильного и метастабильного состояния, позволил определить некоторые структурные параметры метастабильных состояний, и их заселенности. Комплексные частицы с нумерацией атомов для основного состояния *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ приведены на рис. 35. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 16.

Сравнение средних расстояний и углов в структурах GS и MS1 с опубликованными данными показано в табл. 17. Геометрические параметры уточненной структуры близки к опубликованным, которые были рассчитаны на основе экспериментальных данных, полученных при 298К. Значительное отличие геометрических параметров метастабильного от основного состояний наблюдается только для фрагмента $\{\text{RuNO}\}$. Для облученного кристалла доли

нитрозогруппы в GS составляют 81(1) и 69(1)% для Ru1 и Ru2; доли MS1 составляют 19(1) и 31(1)% для Ru1 и Ru2.

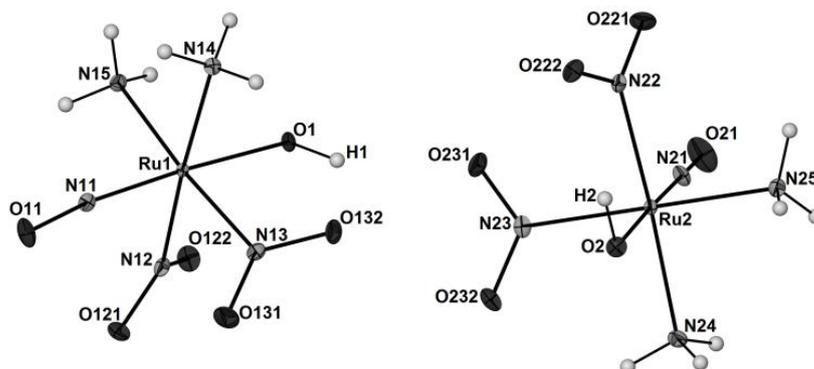


Рис. 35. Нумерация атомов в комплексных частицах соединения *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH]

Т а б л и ц а 1 6

Межатомные расстояния и валентные углы в основном состоянии для комплекса

цис-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH]

| Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å | Расстояние | <i>d</i> , Å |
|-------------------|--------------|--|--------------|--|--------------|
| Ru(1)-N(11) | 1,7506(16) | N(12)-O(122) | 1,247(2) | Ru(2)-N(24) | 2,1138(16) |
| N(11)-O(11) | 1,152(2) | N(13)-O(131) | 1,231(2) | Ru(2)-N(25) | 2,1187(15) |
| Ru(1)-N(12) | 2,0858(17) | N(13)-O(132) | 1,252(2) | Ru(2)-O(2) | 1,9555(13) |
| Ru(1)-N(13) | 2,0786(16) | | | N(22)-O(221) | 1,236(2) |
| Ru(1)-N(14) | 2,1055(16) | Ru(2)-N(21) | 1,7511(16) | N(22)-O(222) | 1,249(2) |
| Ru(1)-N(15) | 2,1078(15) | N(21)-O(21) | 1,144(2) | N(23)-O(231) | 1,246(2) |
| Ru(1)-O(1) | 1,9525(12) | Ru(2)-N(22) | 2,0584(17) | N(23)-O(232) | 1,234(2) |
| N(12)-O(121) | 1,241(2) | Ru(2)-N(23) | 2,0868(16) | | |
| Угол | ω, ° | Угол | ω, ° | Угол | ω, ° |
| N(11)-Ru(1)-N(12) | 88,25(7) | O ₁₂₁ -N(12)-O ₁₂₂ | 119,65(17) | N(22)-Ru(2)-N(25) | 89,45(6) |
| N(11)-Ru(1)-N(13) | 91,31(7) | O(121)-N(12)-Ru(1) | 119,90(12) | N(22)-Ru(2)-O(2) | 89,34(6) |
| N(11)-Ru(1)-N(14) | 97,31(7) | O(122)-N(12)-Ru(1) | 120,34(13) | N(23)-Ru(2)-N(24) | 90,11(7) |
| N(11)-Ru(1)-N(15) | 93,46(7) | O ₁₃₁ -N(13)-O ₁₃₂ | 119,39(16) | N(23)-Ru(2)-N(25) | 174,67(6) |
| N(11)-Ru(1)-O(1) | 175,74(7) | O(131)-N(13)-Ru(1) | 122,76(13) | N(23)-Ru(2)-O(2) | 87,03(6) |
| N(12)-Ru(1)-N(13) | 91,77(6) | O(132)-N(13)-Ru(1) | 117,83(13) | N(24)-Ru(2)-N(25) | 90,85(6) |
| N(12)-Ru(1)-N(14) | 174,21(6) | O(11)-N(11)-Ru(1) | 172,58(16) | N(24)-Ru(2)-O(2) | 84,00(6) |
| N(12)-Ru(1)-N(15) | 89,28(6) | | | N(25)-Ru(2)-O(2) | 87,85(6) |
| N(12)-Ru(1)-O(1) | 87,57(6) | N(21)-Ru(2)-N(22) | 92,86(7) | O ₂₂₁ -N(22)-O ₂₂₂ | 119,61(17) |
| N(13)-Ru(1)-N(14) | 89,75(6) | N(21)-Ru(2)-N(23) | 92,83(7) | O(221)-N(22)-Ru(2) | 120,88(13) |
| N(13)-Ru(1)-N(15) | 175,14(6) | N(21)-Ru(2)-N(24) | 93,79(7) | O(222)-N(22)-Ru(2) | 119,49(13) |
| N(13)-Ru(1)-O(1) | 87,97(6) | N(21)-Ru(2)-N(25) | 92,34(7) | O ₂₃₁ -N(23)-O ₂₃₂ | 119,92(16) |
| N(14)-Ru(1)-N(15) | 88,74(6) | N(21)-Ru(2)-O(2) | 177,79(7) | O(231)-N(23)-Ru(2) | 120,03(14) |
| N(14)-Ru(1)-O(1) | 86,89(6) | N(22)-Ru(2)-N(23) | 88,99(6) | O(232)-N(23)-Ru(2) | 120,05(13) |
| N(15)-Ru(1)-O(1) | 87,34(6) | N(22)-Ru(2)-N(24) | 173,32(6) | O(21)-N(21)-Ru(2) | 179,40(17) |

Детальное рассмотрение нитрогрупп позволяет заметить различие неэквивалентных комплексов с одинаковыми химическими формулами. Плоскости нитрогрупп N12 и N13 повернуты относительно экваториальной плоскости комплекса Ru1 на углы 59 и 61°, соответствующие плоскости для атома Ru2 повернуты на угол 74° для N22 и угол 25° для N23. Длина связи N–O варьируется от 1,231(2) до 1,252(2) Å в зависимости от количества водородных связей. Кратчайшая ON13–O131 связь (1,231(2) Å) соответствует одной водородной связи (O...N ~3,07 Å) и контакту с нитрогруппой первого комплекса (O...NO ~3,00 Å). Наличие двух водородных связей с аминогруппами приводит к более длинной связи в нитрогруппе (~1,24 Å). Три водородные связи с двумя аминогруппами (O...N ~3,01 Å) и гидроксо- (O...O ~2,84 Å) либо аминогруппой образованы с атомами кислорода нитрогруппы, которые находятся на наибольшем удалении от соответствующего донорного атома азота.

Геометрические параметры фрагмента Ru-N-O близки в обоих структурных единицах: $d(\text{Ru-N}) = 1,751(2)$ Å, $d(\text{N-O}) = 1,144(2), 1,151(2)$ Å, $\angle\text{Ru-N-O} = 172,6(2), 179,4(2)^\circ$ в случае Ru1 и Ru2 соответственно. Кратчайший контакт осуществляется между нитрогруппами Ru1 и Ru2 комплексов ($2,675(2)$ Å, $71,8(2)^\circ$). Дополнительно, три разных нитрогруппы расположены неподалеку и атомы кислорода располагаются на расстояниях 2,870(2), 2,975(2) и 3,048(2) Å от нитрогруппы первого комплекса и на расстояниях 2,874(2), 3,037(2) и 3,061(2) Å от нитрогруппы второго комплекса. Полости, доступные для нитрогрупп, представлены на рис. 36. Объем полости, доступный для нитрогруппы первой комплексной частицы, меньше объема полости нитрогруппы при Ru2 (1,0 против 1,5 Å³), что согласуется с определенными нами заселенностями (19(1) против 31(1)% по рентгеноструктурным данным и 23(2) против 27(2)% на основании ИК-спектроскопии для валентных колебаний нитрогруппы в основном состоянии при 1880 и 1905 см⁻¹).

Некоторые усредненные геометрические параметры основных и метастабильных состояний для *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH]

| Параметр | Ходашова[118] | GS | GS/MS1 |
|------------------------|---------------|-------|-------------|
| Ru-NO/ON, Å | 1,76 | 1,751 | 1,758/1,791 |
| N-O/O-N, Å | 1,12 | 1,148 | 1,165/1,158 |
| Ru-N/O-O/N, ° | 176 | 176 | 170/161 |
| Ru-NH ₃ , Å | 2,126 | 2,112 | 2,114 |
| Ru-NO ₂ , Å | 2,056 | 2,077 | 2,077 |
| ON-O, Å | 1,24 | 1,242 | 1,243 |
| O-N-O, ° | 119 | 119,6 | 119,7 |
| Ru-OH, Å | 1,95 | 1,955 | 1,954 |

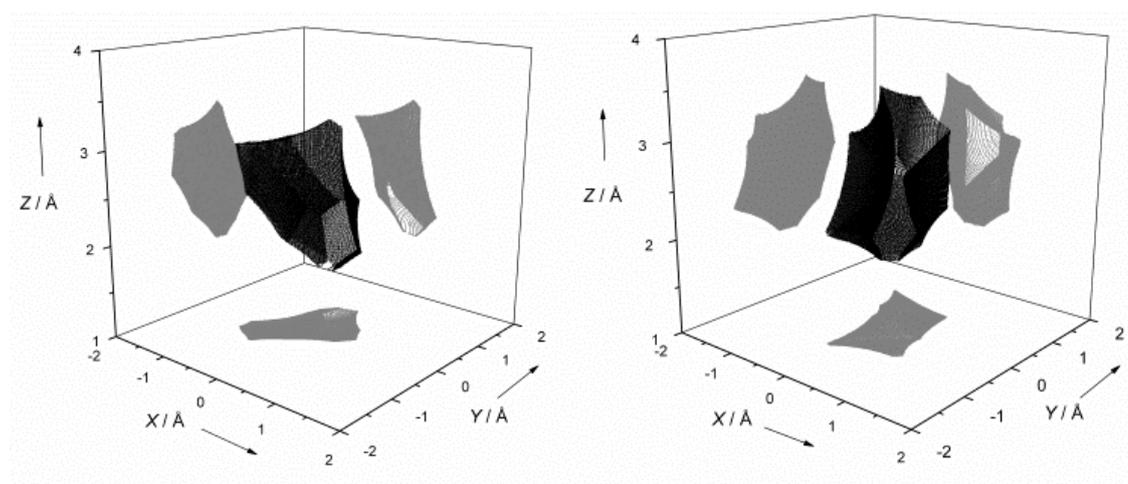


Рис. 36. Полости вокруг нитрогрупп для комплексных частиц, соответствующих атомам Ru1 и Ru2 соответственно, в кристаллической структуре *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH]

Наличие двух неэквивалентных молекул в твердой фазе находит свое отражение в ИК спектре: 3509 ср, 3462 ср (ν OH), 3329 с, 3258 пл, 3245 с, 3176 сл, 3125 пл, 3096 пл (ν NH₃), 1906 ос, 1880 ос (ν NO), 1639 ср, 1631 ср, 1588 сл, 1554 сл (δ_d NH₃), 1418 ср, 1394 с (ν_{as} NO₂), 1336 сл, 1315 с, 1284 ср (ν_s NO₂), 951 ср (δ OH), 850 сл, 821 ср, 807 пл (δ_s NO₂), 776 сл, 584 пл, 573 ср, 556 ср, 540 пл (ρ_r NH₃), 634 сл, 626 сл (ρ_w NO₂), 606 сл (ν ON-Ru-OH), 501 сл (δ Ru-NO), 470 ср (ρ_r OH). Валентные колебания нитрогрупп и гидроксогрупп представлены

наборами двух пиков, колебания амино- и нитрогрупп похожи на соответствующие колебания в ИК спектрах *цис*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·H₂O [60] и *цис*-[RuNO(py)₂(NO₂)₂OH]·H₂O [94]. Полученные данные по положениям и интенсивностям полос поглощения согласуются с ранее опубликованными [54]. После облучения, аналогичного использованному для получения рентгеноструктурной информации о строении метастабильных состояний, в инфракрасном спектре *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] появляются дополнительные полосы поглощения: 3490 см⁻¹, 3422 см⁻¹ (νOH), 1781 см⁻¹, 1760 см⁻¹ (νON), 1613 см⁻¹ (δ_dNH₃), 970 см⁻¹ (δOH), 600 см⁻¹ (νNO-Ru-OH), 495 см⁻¹ (δRu-OH), 461 см⁻¹ (ρ_rOH). Новое валентное колебание нитрозогруппы, соответствующее метастабильному состоянию, сдвигается на 122-128 см⁻¹ в область низких энергий.

В охлажденных таблетках KBr, содержащих комплексы в метастабильных состояниях, соответствующие полосы поглощения наблюдаются в течение длительного времени (не менее семи часов). Однако, при нагреве образца до комнатной температуры, в инфракрасном спектре в области колебаний нитрозогруппы метастабильных состояний наблюдаются значительные изменения (рис. 37). Анализ кинетических кривых уменьшения полос поглощения метастабильных состояний в зависимости от времени выдержки охлажденного образца в ИК спектрометре при комнатной температуре показывает, что уменьшение полос поглощения валентного колебания для обоих метастабильных состояний происходит синхронно.

Таким образом, нами установлено, что в соединении *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] метастабильные состояния для неэквивалентных молекул в кристаллической структуре образуются в различном количестве, однако их термическая устойчивость не зависит от кристаллического окружения.

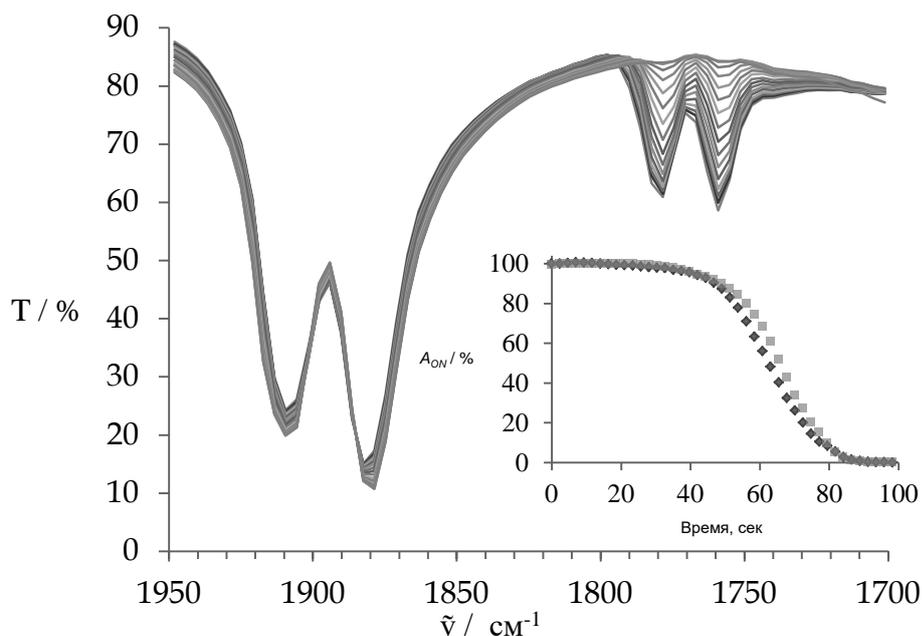


Рис. 37. ИК спектр пропускания в области колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях для комплекса *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] в разные моменты после переноса охлажденного образца в спектрометр комнатной температуры. Вставка: относительное убывание полос поглощения метастабильных состояний от времени нахождения в ИК-спектрометре комнатной температуры. Светлые квадраты соответствуют полосе поглощения при 1781 см⁻¹, темные ромбы – 1760 см⁻¹

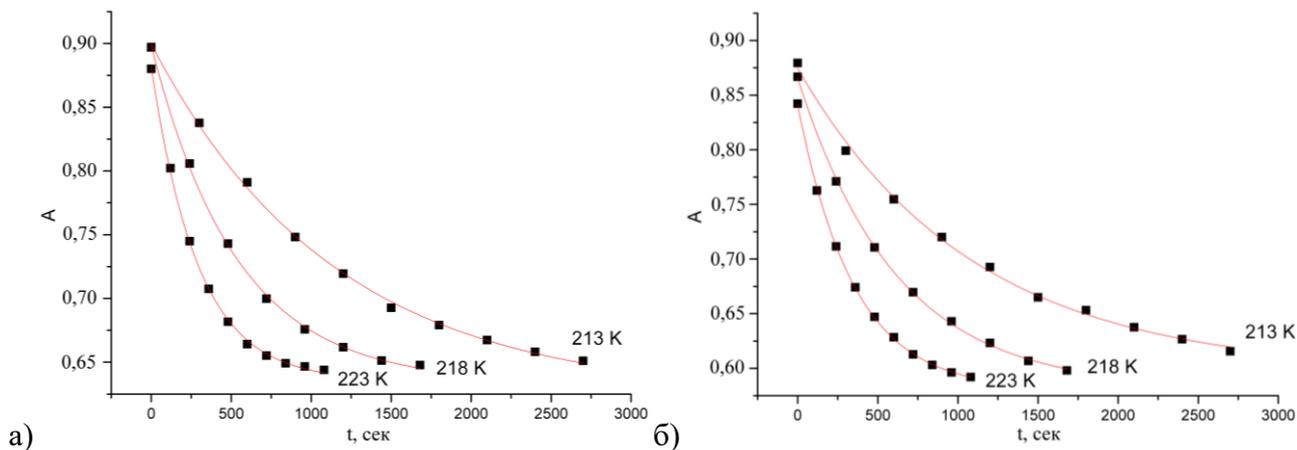


Рис. 38. Кинетические кривые динамики изменения валентного колебания нитрозогрупп при постоянной температуре для полосы поглощения при а) 1781 см⁻¹ и б) 1760 см⁻¹. Точки – экспериментальные данные, непрерывные линии – кинетические кривые, описывающие уменьшение интенсивности сигнала по кинетическому уравнению первого порядка

Данное наблюдение подтверждается в экспериментах по определению кинетических параметров изомеризации метастабильных состояний в стабильное состояние в комплексе *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH]. На рис. 38 приведены изотермические кинетики уменьшения поглощения характерных инфракрасных полос метастабильных состояний в *цис*-гидроксодинитродиаминанитрозорутении. Температура распада метастабильного состояния, вычисленная на основе показанного уменьшения интенсивности колебательной полосы во времени, составляет 214(3) К для метастабильного состояния с $\nu(\text{NO}) = 1781 \text{ см}^{-1}$ и 216(3) К для другого метастабильного состояния с частотой колебания в 1760 см^{-1} . Таким образом, на основе изотермических измерений нами показано, что устойчивость метастабильных состояний в соединении *цис*-гидроксодинитродиаминанитрозорутения характеризуется одинаковой температурой распада метастабильных состояний с точностью до экспериментальной ошибки определения.

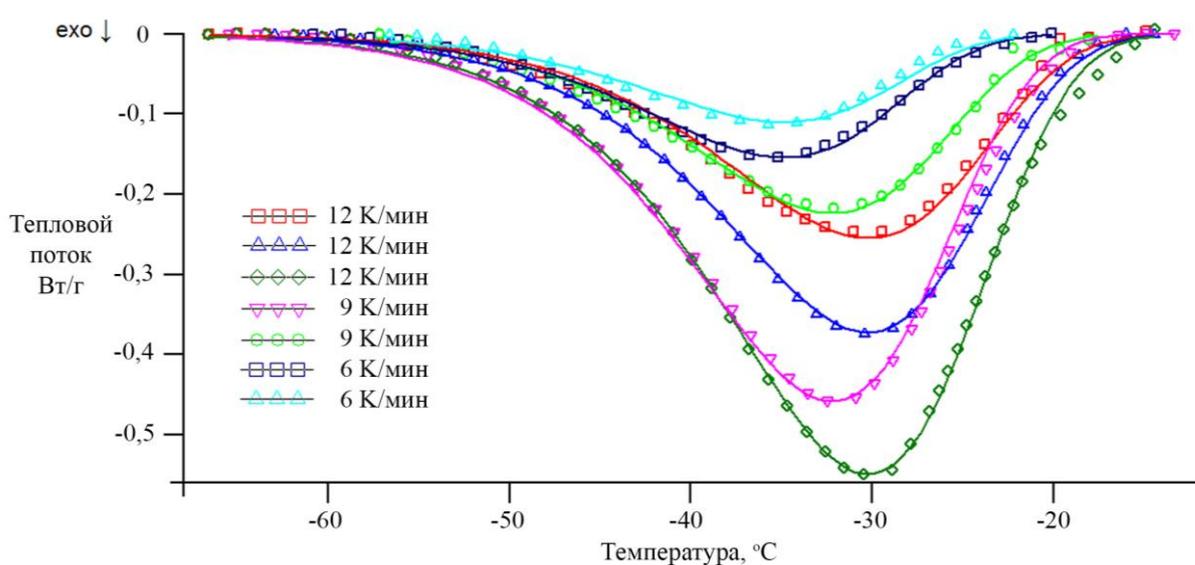


Рис. 39. Серия кривых ДСК для комплекса *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH].

Экспериментальные точки показаны маркерами, сплошными линиями показаны модельные кривые, соответствующие реакции первого порядка

Дифференциальная сканирующая калориметрия облученных порошков комплекса подтверждает результаты изотермических кинетических измерений в инфракрасном диапазоне. Экспериментальные данные, полученные методом ДСК, показаны на рис. 39. Кривые, показанные на этом рисунке, построены на основе модели реакции изомеризации $MS1 \rightarrow GS$, включающей одну реакцию первого порядка.

На основе полного набора экспериментальных ДСК данных были оптимизированы значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Другие модели, а именно: реакции второго или третьего порядка, последовательные реакции, автокаталитические и прочие – тоже были проверены на предмет сходимости с экспериментальными данными (табл. 18). Как видно из значений F-теста, модели, которые адекватно описывают экспериментальные данные, близки, в кинетическом плане, к реакции первого порядка. Это означает, что термическая изомеризация является мономолекулярной реакцией без влияния соседних реакционных центров. В результате нами была выбрана модель с одной реакцией первого порядка с энергией активации 68,3(4) кДж/моль, логарифмом предэкспоненциального множителя 13,3(8) с⁻¹ и температурой распада $T_d = 218(2)$ К.

Таким образом нами показано, что в соединении *cis*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] способны образовываться метастабильные состояния вида MS1 для обоих присутствующих в кристаллической структуре неэквивалентных частиц. Кроме того, двумя независимыми методами, ИК-спектроскопией и ДСК, нами показано, что устойчивость данных состояний идентична для обоих представленных неэквивалентных молекул в твердой фазе, однако их заселенность зависит от кристаллического окружения нитрозокомплекса.

**Результаты оптимизации различных моделей термического распада MS1
в соединении *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH]**

| F-тест | Кол-во точек | Модель | lgA ₀ , с ⁻¹ | E _{акт} , кДж/моль | Порядок реакции | Дополнительные параметры |
|--------|--------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 1 | 1030 | Bn ^[a] | 12,9 | 66,5 | 1,03 | a = 0,05 |
| 1,02 | 1031 | Fn ^[б] | 13,8 | 70,5 | 1,05 | |
| 1,02 | 1031 | Cn B ^[в] | 13,9 | 70,5 | 1,04 | K _{кат} < 10 ⁻⁴ |
| 1,05 | 1030 | An ^[г] | 12,7 | 65,6 | 1,04 | |
| 1,06 | 1032 | F1 | 13,3(8) | 68,3(4) | 1 | |
| 1,06 | 1031 | C1 B | 13,6 | 69,5 | 1 | K _{кат} < 10 ⁻⁴ |
| 4,63 | 1032 | R3 | | | | |
| 6,56 | 1032 | A2 | | | | |
| 6,77 | 1032 | F2 | | | | |
| 10,3 | 1032 | R2 | | | | |
| 13,8 | 1032 | D3 | | | | |
| 18,1 | 1032 | D3F | | | | |
| 20,3 | 1032 | A3 | | | | |
| 29,1 | 1032 | D1F | | | | |
| 34,5 | 1032 | D4 | | | | |
| 51,6 | 1032 | D2 | | | | |
| 238,8 | 1032 | D1 | | | | |

Примечание. Некоторые модели: а) уравнение Праута-Томпкинса $v = kC_{MS1}^n C_{GS}^a$, б) уравнение произвольного порядка $v = kC_{MS1}^n$, в) катализ продуктом реакции $v = kC_{MS1}^n(1+K_{кат}C_{GS})$, г) уравнение Аврами-Ерофеева $v = k_n C_{MS1}(\ln C_{MS1})^{(n-1)/n}$

3.6.2. Фотоизомеризация хлорида *гран*-дихлоротриамминнитрозорутения

Катионный комплекс нитрозорутения, *гран*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl, который содержит две структурно неэквивалентные комплексные частицы в твердой фазе, тоже образует MS1 под действием излучения в 443 нм при температуре жидкого азота. В ИК-спектре облученного образца присутствуют новые полосы поглощения в области 1796 и 1768 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям изонитрозогруппы в метастабильном состоянии (им соответствуют полосы 1917 и 1883 см⁻¹ в основном состоянии).

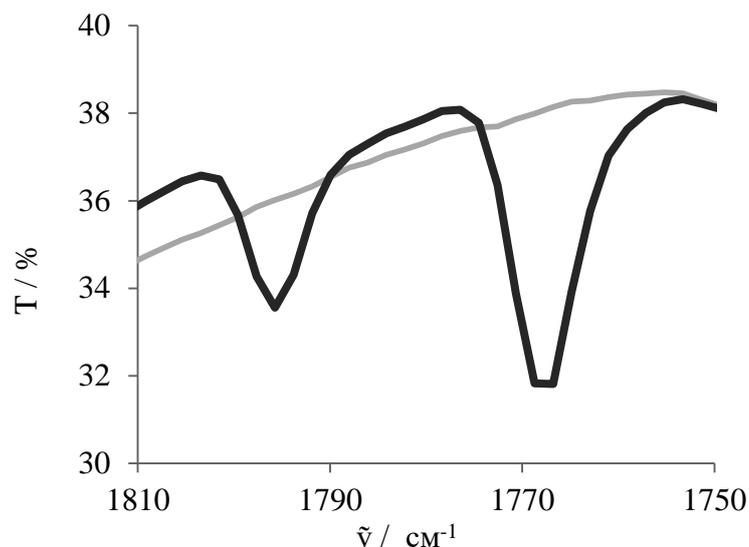


Рис. 40. ИК-спектр соединения *гран*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl в области валентных колебаний нитрогрупп в метастабильном состоянии. Для сравнения показан спектр образца до облучения и не содержащий MS1. Полосы поглощения при 1796 и 1768 см⁻¹ соответствуют наблюдаемым метастабильным состояниям

Аналогично рассмотренному выше случаю с *цис*-гидроксодинитродиамииннитрозорутением, с помощью ДСК наблюдается один экзотермический пик в области 190-210 К, относящийся к термической изомеризации метастабильного состояния в стабильное (рис. 41). Полученный массив экспериментальных данных, снятый при скоростях нагрева образца в 9 и 12 К/мин, хорошо аппроксимируется моделью, включающей только один процесс первого порядка с энергией активации в 62,7(4) кДж/моль и $\lg A_0$ 14,4(1) с⁻¹, температура распада, $T_d = 188(2)$ К.

Таким образом, метастабильные состояния в хлориде *гран*-дихлоротриамминнитрозорутения образуются с разной заселенностью, как нами показано на основе различия в интенсивностях поглощения валентных колебаний нитрогрупп в MS1, однако эти состояния обладают схожей термической устойчивостью и их распад фиксируется в виде одного кинетического процесса первого порядка в условиях ДСК эксперимента.

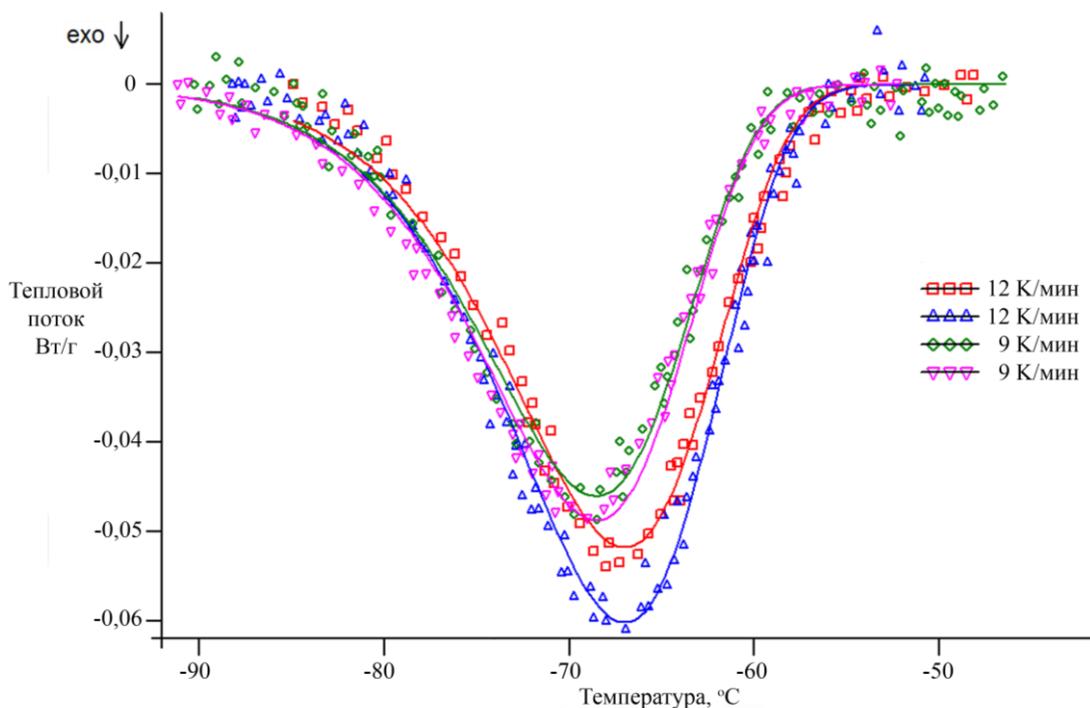


Рис. 41. Серия кривых ДСК для комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₃Cl₂]Cl.

Экспериментальные точки показаны маркерами, сплошными линиями показаны модельные кривые, соответствующие реакции первого порядка

3.6.3. Фотоизомеризация *транс*-гидроксодинитродиамиинитрозорутения

Комплекс *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] также содержит в кристаллической структуре две неэквивалентные частицы, аналогично *цис*-изомеру. Исследование устойчивости метастабильных состояний, образующихся при облучении излучением с длиной волны 443 нм, проведено нами с помощью ДСК. Экспериментальные зависимости теплового потока от температуры образца приведены на рис. 42. Основной экзотермический пик находится в области температур 200-220 К, помимо этого присутствует второй сигнал в области 225-235 К.

Оптимизированные кинетические параметры перехода MS1 в GS на основе данных ДСК различны для двух сигналов. Для низкотемпературного перехода, энергия активации составляет 70,9 кДж/моль, $\lg A_0 = 16,2(1) \text{ с}^{-1}$ и температура распада равна 193(2)К. Для высокотемпературного перехода

характерны следующие кинетические параметры: $E_{\text{акт}} = 49,4(1,2)$ кДж/моль, $\lg A_0 = 9,7(3)$ с⁻¹ и $T_d = 203(2)$ К.

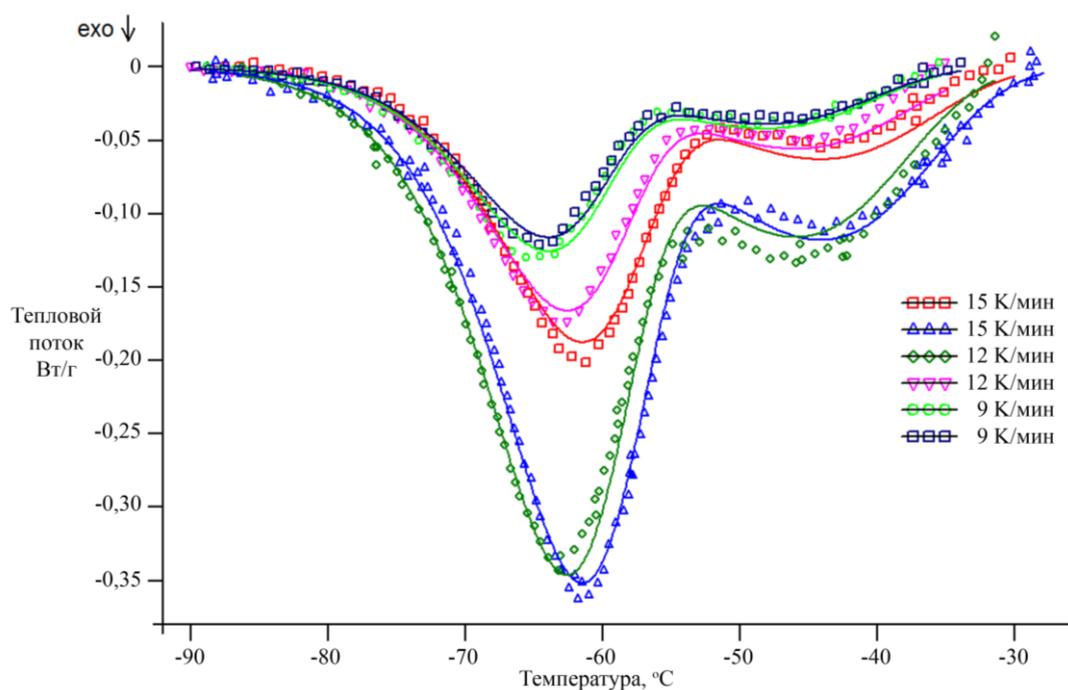


Рис. 42. Серия кривых ДСК для комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH].

Экспериментальные точки показаны маркерами, сплошными линиями показаны модельные кривые, соответствующие двум реакциям первого порядка.

Различия в термической устойчивости и заселенностях подтверждается ИК спектроскопией при переменной температуре облученного образца комплекса *транс*-гидроксодинитродиаминанитрозорутения. На рис. 43 показаны ИК-спектры при медленном отогреве образца от температур жидкого азота до комнатной температуры. Видно, что убыль полосы поглощения при 1756 см⁻¹ протекает быстрее, чем для полосы при 1738 см⁻¹ и в определенный момент в образце присутствуют метастабильные состояния характеризующиеся только одной полосой поглощения при 1738 см⁻¹.

На рис. 44 приведены изотермические кинетики уменьшения поглощения характерных инфракрасных полос метастабильных состояний в *цис*-гидроксодинитродиаминанитрозорутении. Температура распада

метастабильного состояния, вычисленная на основе показанного уменьшения интенсивности колебательной полосы во времени, составляет 189(3) К для метастабильного состояния с $\nu(\text{NO}) = 1756 \text{ см}^{-1}$ и 203(3) К для другого метастабильного состояния с частотой колебания в 1760 см^{-1} .

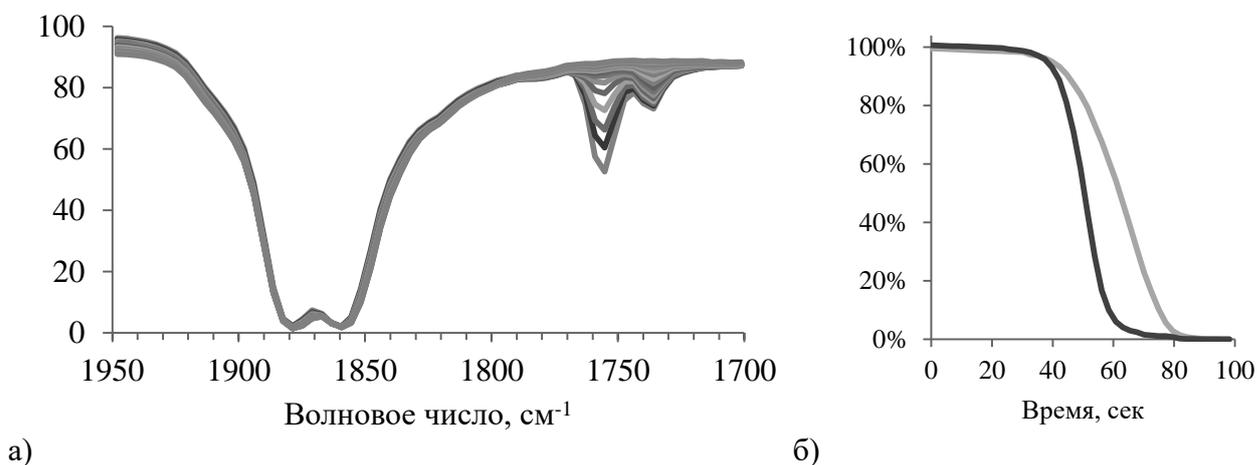


Рис. 43. а) ИК-спектр пропускания в области колебаний нитрогрупп в основном и метастабильном состояниях для комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] в разные моменты после переноса охлажденного образца в спектрометр комнатной температуры.
 б) относительное убывание полос поглощения метастабильных состояний от времени нахождения в ИК-спектрометре комнатной температуры.
 Светлая кривая соответствует полосе поглощения при 1738 см^{-1} , темная – 1756 см^{-1} .

Таким образом, на основе изотермических измерений нами показано, что устойчивости метастабильных состояний в соединении *транс*-гидроксодинитродиаминанитрозорутения, независимо определенные методами ДСК и изотермической ИК спектроскопии, согласуются между собой и оказываются различными для неэквивалентных метастабильных состояний. В свою очередь, заселенности данных метастабильных состояний так же различны для двух неэквивалентных состояний MS1 в кристаллической структуре исследованного вещества.

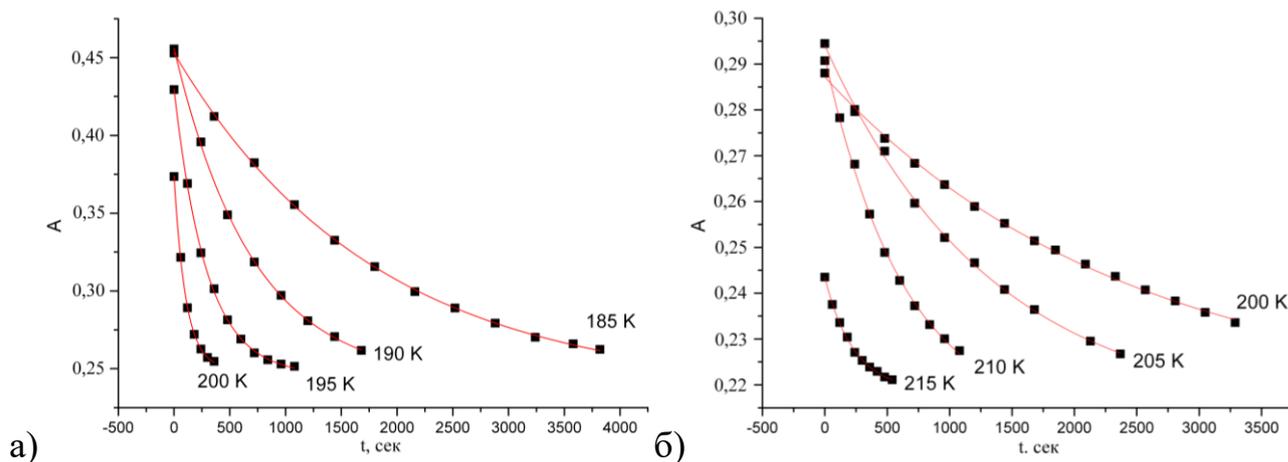


Рис. 44. Кинетические кривые динамики изменения валентного колебания нитрогрупп при постоянной температуре для полосы поглощения при а) 1756 см^{-1} и б) 1738 см^{-1} в *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$. Точки – экспериментальные данные, непрерывные линии – кинетические кривые, описывающие уменьшение интенсивности сигнала по кинетическому уравнению первого порядка

3.7. ИК-спектроскопия облученных таблеток

Метастабильные состояния, MS1, отличающиеся от стабильного состояния нитрозокомплекса способом координации нитрогруппы к центральному атому металла, обладают характеристичной полосой поглощения в ИК-спектре. Нами показано (табл. 3) на примере известных комплексов, что частоты валентного колебания метастабильных и стабильных состояний взаимосвязаны, что позволяет предсказывать область появления валентных колебаний нитрогрупп в метастабильных состояниях нитрозокомплексов, основываясь на данных ИК спектроскопии стабильных состояний.

Мониторинг соответствующего диапазона волновых чисел позволил нам обнаружить метастабильные состояния для всех исследованных соединений (табл. 19). Определенная ранее закономерность подтвердилась и на более обширной выборке соединений со включением впервые синтезированных нами комплексов нитрозорутения. Таким образом, во всех исследованных нами нитрозокомплексах рутения волновое число валентного колебания

нитрозогруппы в стабильном состоянии имеет величину на 129(6) см⁻¹ больше, чем в метастабильном состоянии.

Т а б л и ц а 19

**Характеристики метастабильных состояний исследованных нитрозокомплексов
рутения**

| Формула комплекса | «Время жизни», с | $\nu(\text{NO})$ GS , см ⁻¹ | $\nu(\text{NO})$ MS1 , см ⁻¹ |
|---|---------------------|---|--|
| <i>гран</i> -K ₂ [RuNO(NO ₂) ₂ Cl ₃] | 60 | 1900 | 1774 |
| <i>цис</i> -Cs[RuNO(NH ₃)Cl ₄] | 60 | 1881 | 1743 |
| <i>ос(транс)</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₃] | 30 | 1884 | 1756 |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ OH] | 30 | 1879 1859 | 1756 1736 |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂)(NO ₃) ₂] | 60 | 1935 | 1800 |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O | >120 | 1923 | 1790 |
| <i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)]Cl·2H ₂ O | 90 | 1903 | 1770 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₃] | 30 | 1884 | 1758 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ OH] | 60 | 1907 1882 | 1781 1760 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ | 30 | 1861 | 1716 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₃] | 90 | 1938 | 1813 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₂ (H _{1,5} O)] ₂ Cl | >120 | 1902 1874 | 1740 1717 |
| <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂]Cl·H ₂ O | 90 | 1888 | 1755 |
| <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl(H ₂ O)]Cl ₂ | 90 | 1923 | 1781 |
| <i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₂)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ | 30 | 1930 | 1810 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ Cl ₂]Cl | 60 | 1917 1882 | 1796 1768 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₂]NO ₃ | 90 | 1933 | 1811 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₂]NO ₃ ·H ₂ O | 30 | 1936 | 1820 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₂]NO ₃ ·HNO ₃ ·2H ₂ O | 30 | 1951 | 1828 |
| <i>гран</i> -[RuNO(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₂]NO ₃ | 90 | 1926 | 1814 |
| <i>ос(цис)</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₃] | 30 | 1904 | 1778 |
| <i>цис</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ (H ₂ O)]NO ₃ | 90 | 1929 | 1801 |
| [RuNO(NH ₃) ₅]Cl ₃ ·H ₂ O | 90 | 1911 | 1799 |

Об относительной устойчивости метастабильного состояния нитрозокомплекса рутения можно судить по времени его жизни после извлечения образца из жидкого азота. Метастабильность данных состояний подтверждается тем, что в условиях эксперимента (держатель для образца специально не охлаждался) полоса поглощения изонитрозогруппы уменьшается во времени и за определенное время полностью исчезает. Момент времени, в который был записан первый инфракрасный спектр с отсутствующими или практически отсутствующими полосами поглощения метастабильных состояний, обозначен как «время жизни» в данной таблице. Такой экспресс-метод позволяет определить наличие метастабильных состояний, оценить их заселенность и приблизительно оценить их устойчивость.

Наибольшее время жизни MS1, зафиксированное нами для двух транснаитрозоаквакомплексов рутения, составило 2,5-3 мин, что заметно больше, чем для комплекса $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (около 2 мин), который, по литературным данным, имеет одну из самых высоких температур распада MS1 $T_d = 261\text{K}$.

Заключение

В ходе исследования процессов взаимодействия гексанитрокомплекса рутения с аммиаком установлено, что происходящие в растворах превращения включают ряд параллельно-последовательных реакций. Часть из протекающих в растворах процессов приводит к образованию побочных продуктов, однако при выдерживании требуемых условий по концентрации аммиака, температуре и времени проведения реакции из растворов могут быть выделены с высоким выходом *транс*-нитроамминокомплексы, что обусловлено сильным трансвлиянием координированного нитрит-иона в комплексах рутения. Как в кислой, так и в нейтральной среде *транс*-нитроамминокомплексы претерпевают нитро-нитрозопревращение, причем образующаяся нитрозогруппа находится в транс-положении к координированной молекуле аммиака. Этот результат имеет важнейшее значение для последующего планирования синтезов нитрозоамминокомплексов рутения с *транс*-координатой $H_3N-Ru-NO$.

В результате обработки *транс*-нитроамминокомплексов кислотами нами получен новый класс нитрозосоединений рутения, содержащих *транс*-координату $H_3N-Ru-NO$. Разработанные методики получения данных веществ с высокими выходами и возможность варьирования ацидолигандов путем использования соответствующей кислоты открывают широкие перспективы для дизайна новых координационных соединений нитрозорутения. Эту же стратегию следует использовать при получении изомеров нитрозокомплексов рутения, содержащих необходимую транс-координату $X-Ru-NO$.

В работе показано, что акваамминокомплексы нитрозорутения в водных растворах проявляют свойства средних кислот. Синтез таких соединений необходимо проводить при определенных значениях кислотности раствора, чтобы предупредить возможное образование гидроксокомплексов и их выделение в твердую фазу. Однако реакцию депротонирования

координированных к нитрозокомплексам молекул воды можно использовать и для синтеза аквакомплексов. Эта реакция позволяет избежать образования малорастворимых комплексов с ацидолигандами, а последующее протонирование образовавшейся гидроксогруппы позволяет получать целевые аквакомплексы, как это показано на примере синтеза дихлороаквадиамминокомплекса нитрозорутения.

В работе установлено, что облучение охлажденных образцов нитрозокомплексов рутения светом с длиной волны в 443 нм сопровождается образованием метастабильных состояний. Обнаружена корреляция волнового числа валентных колебаний NO-группы в MS1 со значением в основном состоянии, которая оказалась близка к линейной: $\nu(\text{NO})_{\text{GS}} - \nu(\text{NO})_{\text{MS1}} = 129(6) \text{ см}^{-1}$. Данная эмпирическая зависимость позволяет оценивать волновые числа валентных колебаний соответствующих метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения в новых веществах.

На примере комплексов нитрозорутения с двумя неэквивалентными частицами в кристаллической структуре в работе показано, что заселенность метастабильного Ru-ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

В результате проведенных экспериментов установлено, что в ряду исследованных нитрозоамминокомплексов рутения наиболее долгоживущие метастабильные состояния образуют нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды в *транс*-положении к нитрозогруппе. Соответственно, при дизайне нитрозокомплексов рутения, образующих долгоживущие метастабильные состояния, следует стремиться к получению комплексов рутения с *транс*-координатой H₂O-Ru-NO, что, в свою очередь, накладывает определенные условия на значения кислотности раствора в процессе проведения синтетических операций.

Выводы

1. Обнаружено, что взаимодействие *цис*-нитроамминокомплексов рутения с кислотами приводит к образованию нитрозоамминокомплексов, содержащих координированную молекулу аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе. Разработан эффективный способ получения нитрозосоединений рутения, содержащих *транс*-координату ON-Ru-NH₃, позволивший впервые получить 6 таких комплексов нитрозорутения.

2. Показано, что акваамминокомплексы нитрозорутения в водных растворах проявляют свойства средних кислот. Разработаны методики синтеза 4-х нитрозоакваамминокомплексов рутения.

3. Исследовано поведение 23 нитрозокомплексов рутения при их облучении светом с длиной волны 443 нм при температуре жидкого азота. Методом ИК-спектроскопии показано наличие метастабильного состояния MS1 у всех исследованных соединений.

4. Обнаружена корреляция частоты валентных колебаний NO-группы в метастабильном состоянии MS1 с той же частотой в основном состоянии GS, которая оказалась близка к линейной: $\nu(\text{NO})_{\text{GS}} - \nu(\text{NO})_{\text{MS1}} = 129(6) \text{ см}^{-1}$.

5. Показано, что заселенность метастабильного Ru-ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

6. Установлено, что в ряду исследованных нитрозоамминокомплексов рутения наиболее долгоживущие метастабильные состояния образуют нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Благодарности

В заключение автор выражает глубокую признательность н.с. ИНХ СО РАН С.В. Ткачеву – за регистрацию спектров ЯМР и участие в их интерпретации, н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. П.Е. Плюснину, инж. ИНХ СО РАН О.А. Плюсниной и ст. лаб. ИНХ СО РАН Д.П. Ушковой – за проведение термического анализа и помощь в обработке полученных результатов, в.н.с. ИНХ СО РАН д.х.н. Г.А. Костину и м.н.с. ИНХ СО РАН А.А. Михайлову – за плодотворную дискуссию на тему стабильности метастабильных состояний нитрозорутения, н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. А.И. Смоленцеву, с.н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. И.А. Байдиной, н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. И.В. Королькову, с.н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. Н.В. Куратьевой и ст. лаб. Н.П. Короткевич – за проведение рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований и расшифровку кристаллических структур, н.с. ИНХ СО РАН Н.И. Алферовой и с.н.с. ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой – за помощь и обучение работе на ИК спектрометре, вед. инж.-тех. ИНХ СО РАН С.И. Кожемяченко – за помощь в измерении ИК спектров при пониженной температуре, н.с. ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Д.П. Пищуру – за помощь в проведении ДСК исследований, н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. А.П. Зубаревой – за проведение CHN-анализа, с.н.с. ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Т.И. Асановой – за проведение исследований методом XAFS и участие в интерпретации результатов, и всем сотрудникам Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, в особенности своему научному руководителю в.н.с. ИНХ СО РАН, д.х.н., доценту В.А. Емельянову – за постановку задач и участие в обсуждении многих затронутых в работе вопросов.

Список литературы

1. Clarke M. J. Ruthenium metallopharmaceuticals // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 232. – P. 69-93.
2. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез, строение и свойства $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PdCl}_4]$ // *Журн. структ. химии.* – 2007. – Т. 48. – № 1. – С. 114-121.
3. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. Строение и термические свойства двойных комплексных солей $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{MCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ // *Журн. структ. химии.* – 2011. – Т. 52. – № 1. – С. 144-154.
4. Ягубский Э.Б., Куш Л.А. Бифункциональные соединения на основе моонитрозильных комплексов переходных металлов, сочетающие фотохромизм и электрическую проводимость или фотохромизм и магнетизм // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 3. – № 3-4. – С. 151-165.
5. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 236. – P. 57-69.
6. Güdel, H. U. (1990). Comment on the nature of the light-induced metastable states in nitroprussides. // *Chem. Phys. Lett.* – V. 175. – N. 3. – P. 262-266.
7. Hauser U., Oestreich V., Rohrweck H.D. Optical dispersion in transparent molecular systems. 1. Mossbauer resonance observation of a new kind of isomeric molecular states generated by polarized light // *Z. Phys.* – 1977. – V. A280. – N. 1. – P. 17-25.
8. Hauser U., Oestreich V., Rohrweck H.D. Optical dispersion in transparent molecular systems. 2. Properties of new kind of isomeric molecular states generated by coherent-light // *Z. Phys.* – 1977. – V. A280. – N. 2. – P. 125-130.
9. Swinehart J.H. The nitroprusside ion // *Coord. Chem. Rev.* 1967. – V. 2. – N. 4. – P. 385-402.
10. Woike T., Krasser W., Bechthold P.S., Haussühl S. Investigation of the metastable state of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by optical spectroscopy. I Comparison of the Raman spectra of the ground and metastable state // *Solid State Commun.* – 1983. – V. 45. – N. 6. – P. 499-502.

11. Woike T., Krasser W., Bechthold P.S. Investigation of the metastable state of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by optical spectroscopy. II The electronic spectra of the ground and metastable states // *Solid State Commun.* – 1983. – V. 45. – N. 6. – P. 503-506.
12. Woike T., Krasser W., Bechthold P.S., Haussühl S. Extremely Long-Living Metastable State of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals: Optical Properties // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 53. – N. 18. – P. 1767-1770.
13. Krasser W., Woike T., Haussühl S., Kuhl J., Breitschwerdt A. Resonance Raman Scattering from the Metastable Electronic State of an $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal // *J. Raman Spect.* – 1986. – V. 17. – P. 83-87.
14. Zöllner H., Woike T., Krasser W., Haussühl S. Thermal decay of laser-induced long living metastable electronic states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals // *Z. Kristallographie* – 1989. – V. 188. – P. 139-153.
15. Morioka Y. Thermal decay of the optical activity in the light-induced metastable state of an $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal // *Spectrochimica Acta* – 1994. – V. 50A. – N. 8-9. – P. 1499-1504.
16. Zöllner H., Krasser W., Woike T., Haussühl S. The existence of light-induced long-lived metastable states in different $\text{X}_n[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ crystals, powders and solutions // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 161. – N. 6. – P. 497-501.
17. Rüdlinger M., Schefer J., Vogt T., Woike T., Haussühl S., Zöllner H. Ground- and light-induced metastable states of soduimnitroprusside // *Physica B* – 1992. – V. 180–181. – P. 293-298.
18. Carducci M.D., Pressprich M.R., Coppens P. Diffraction studies of Photoexcited Crystals: Metastable Nitrosyl-Linkage Isomers of Sodium Nitroprusside // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 2669-2678.
19. Crichton O., Rest A. J., Photochemistry of (η -cyclopentadienyl)nitrosylnickel in frozen gas matrices at 20 K. Infrared spectroscopic evidence for mono- and di-carbonyl(η -cyclopentadienyl)nickel in carbon monoxide matrices and for a species formed by photoionisation or photoelectron transfer in inert matrices. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1977. – N. 10 – P. 986-993.
20. Fomitchev D. V., Furlani T. R., Coppens P. Combined X-ray diffraction and density functional study of $[\text{Ni}(\text{NO})(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ in the ground and light-induced metastable states. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – N. 7. – P. 1519-1526.

21. Woike T., Zöllner H., Krasser W., Haussühl S. Raman-spectroscopic and differential scanning calorimetric studies of the light-induced metastable states in $K_2[RuCl_5NO]$ // *Solid State Commun.* – 1990. – V. 73. – N. 2. – P. 149-152.
22. Fomitchev D. V., Coppens, P. X-ray diffraction analysis of geometry changes upon excitation: the ground-state and metastable-state structures of $K_2[Ru(NO_2)_4(OH)(NO)]$ // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – N. 24. – P. 7021–7026.
23. Kim C., Novozhilova I., Goodman M. S., Bagley K. A., Coppens, P. On the photochemical behavior of the $[Ru(NH_3)_4(NO)nicotinamide]^{3+}$ cation and the relative stability of light-induced metastable isonitrosyl isomers of Ru complexes // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 25. – P. 5791-5795.
24. Coppens P., Novozhilova I., Kovalevsky A. Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – N. 4. – P. 861-883.
25. Güida J. A., Piro O. E., Schaiquevich P. S., Aymonino, P. J. Infrared absorption spectra of electronically excited long-lived metastable states in $Na_2[Ru(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ // *Solid State Commun.* – 1997. – V. 101. – N. 6. – P. 471-475.
26. Güida J. A., Piro O. E., Aymonino, P. J. Infrared absorption spectra of sodium pentacyanonitrosylsulfate(II) dihydrate in two excited electronic metastable states // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – N. 16. – P. 4113-4116.
27. Schaniel D., Woike T., Boskovic C. Evidence for light-induced metastable states in $Cl_3[Ru(NH_3)_5NO]H_2O$ // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 390. – N. 4-6. – P. 347-351.
28. Da Silva S.C., Franco D.W. Metastable excited state and electronic structure of $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ and $[Ru(NH_3)_4(OH)NO]^{2+}$ // *Spectrochim. Acta, Part A* – 1999. – V. 55. – N. 7. – P. 1515-1525.
29. Schaniel D., Woike T., Delley B., Boskovic C., Biner D., Krämer K.W., Güdel H.-U. Long-lived light-induced metastable states in *trans*- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)NO]Cl_3 \cdot H_2O$ and related compounds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – N. 6. – P. 1164-1170.
30. Schaniel D., Woike T., Kushch L., Yagubskii E. Photoinduced nitrosyl linkage isomers in complexes based on the photochromic cation $[RuNO(NH_3)_5]^{3+}$ with paramagnetic anion $[Cr(CN)_6]^{3-}$ and the diamagnetic anions $[Co(CN)_6]^{3-}$ and $[ZrF_6]^{2-}$ // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 340. – N. 1-3. – P. 211-216.
31. Kushch L.A., Golhen S., Cador O., Yagubskii E.B., Il'in M.A., Schaniel D., Woike Th., Ouahab L. Photochromic molecular material based on Anderson-Evans polyoxometalate

$[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ and ruthenium mononitrosyl complexes $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{X})]^{n+}$ ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{OH}; n = 3, 2$) // *J. Cluster Sci.* – 2006. – V. 17. – P. 303-315.

32. Woike T., Haussühl, S. Infrared-spectroscopic and differential scanning calorimetric studies of the two light-induced metastable states in $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ // *Solid State Commun.* – 1993. – V. 86. – N. 5. – P. 333-337.

33. Woike T., Zöllner H., Krasser W., Haussühl, S. Raman-spectroscopic and differential scanning calorimetric studies of the light induced metastable states in $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ // *Solid State Commun.* – 1990. – V. 73. – N. 2. – P. 149-152.

34. Güida J. A., Ramos M. A., Piro O. E., Aymonino P. J. Infrared spectra of $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ in two excited metastable states and the evidence for the NO linkage photoisomerization of metastable state I (MS1) in $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$) // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V. 609. – N. 1. – P. 39-46.

35. Ookubo K., Morioka Y., Tomizawa H., Miki E. Vibrational spectroscopic study of light-induced metastable states of ethylenediaminenitrosylruthenium (II) complexes // *J. Mol. Struct.* – 1996. – V. 379. – N. 1. – P. 241-247.

36. Morioka Y., Ishikawa A., Tomizawa H., Miki E. I. Light-induced metastable states in nitrosyl–ruthenium complexes containing ethylenediamine and oxalate ion ligands // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – N. 5 – P. 781-786.

37. Bottomley F. Reinvestigation of the crystal and molecular structures of pentaamminenitrosylruthenium trichloride hydrate and *trans*-tetraamminehydroxonitrosylruthenium dichloride // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1974. – N. 15. – P. 1600-1605.

38. Armor J.N., Scheidegger H.A., Taube H. A bimolecular mechanism for substitution // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – N. 21. – P. 5928-5929.

39. Lever F.M., Powell A.R. Ammine complexes of ruthenium // *J. Chem. Soc. A.* – 1969. – V. 9. – N. 10. – P. 1477-1482.

40. Pell S.D., Armor J.N. Facile, aerial oxidation of coordinated ammonia // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – N. 17. – P. 5012-5013.

41. Gleu K., Büddecker I. Ru ammines. XI. Nitroso-pentammine des rutheniums // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1952. – Bd. 268. – S. 202-220.

42. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Алферова Н.И., Корольков И.В. Исследование процесса нитрозирования гексаамминокомплекса рутения(II). Кристаллическая структура *trans*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ // *Журн. неорган. химии.* – 2007. – Т. 52. – № 1. – С. 67-75.

43. Bottomley F., Crawford J.R. Formation of amidotetraamminenitrosylruthenium(II) and nitropentaammineruthenium(II) from nitrosylpentaammineruthenium(II) and hydroxide ion // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1972. – N. 19. – P. 2145-2148.
44. Bottomley F. Crystal and molecular structure of pentaamminenitroruthenium(II) chloride hydrate // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1972. – N. 19. – P. 2148-2152.
45. Pell S., Armor J.N. Preparation and characterization of new series of *cis*-nitrosylruthenium complexes // Inorg. Chem. – 1973. – V. 12. – N. 4. – P. 873-877.
46. Joly A. Sur une nouvelle série de combinaisons ammoniacales du ruthénium, dérivées du chlorure nitrose // Compt. Rend. – 1890. – Bd 111. – S. 969.
47. Синицын Н.М., Новицкий Г.Г., Хартоник И.А., Борисов В.В., Ковриков А.Б. О гидроксотетраамминокомплексах нитрозорутения // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 8. – С. 2042-2051.
48. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В., Махиня А.Н., Ткачев С.В., Алферова Н.И. Новый метод синтеза дихлорида *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения(II) и исследование его некоторых свойств // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 7. – С. 1152-1159.
49. Bezerra C.W., Silva S.C., Gambardella M.T., Santos R.H., Plicas L.M., Tfouni E., Franco D.W. Water π -donation in *trans*-tetraammineruthenium(II): effect on coordinated-water properties induced by a *trans* NO ligand // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – N. 25. – P. 5660-5667.
50. Махиня А.Н., Шушарина Е. А., Байдина И.А., Ильин М.А. Строение и синтез первых нитрозоамминокомплексов рутения с координированным сульфат-ионом $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{HSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структурной химии. – 2011. – Т. 52. – № 5. – С.973-980.
51. П'ин М.А., Makhinya A.N., Baidina I.A., Tkachev S.V., Synthesis, crystal structure and acidic properties in aqueous solution of phosphate ammine complexes of ruthenium nitrosyl // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – V. 413. – P. 90–96.
52. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А., Васильев А. Д., Беляев, А. В. Синтез и кристаллическая структура триамминокомплекса нитрозорутения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ // Журн. структ. химии. – 2000. – Т. 41. – № 6. – С. 1242-1247.
53. Синицын Н.М., Светлов А.А., Брыкова Н.В. Синтез и исследование триамминнитрозокомплексов осмия и рутения // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3. – № 4. – С. 593-598.

54. Емельянов В.А., Громилов С.А., Байдина И.А. Синтез и кристаллическая структура нитротриамминокомплекса нитрозорутения(II) $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{Cl}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структ. химии. – 2004. – Т. 45. – № 5. – С. 923-932.
55. Емельянов В.А., Кабин Е.В., Байдина И.А. Строение $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ – продукта взаимодействия хлорида гидроксонитротриамминнитрозорутения (II) с азотной кислотой // Журн. структ. химии – 2009. – Т. 50. – № 3. – С. 598-601.
56. Fletcher J.M., Jenkins I.L., Lever F.M., Martin F.S., Powell A.R., Todd R. Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1955. – V. 1. – N. 2. – P. 378–401.
57. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А., Вировец А.В., Беляев А.В. Синтез, механизм образования и кристаллическая структура нитрохлоридного комплекса нитрозорутения(II) *гран*- $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$ // Журн. структ. химии. – 2002. – Т. 43. – № 2. – С. 327-335.
58. Пичков В.Н., Сеницын Н.М., Звягинцев О.Е. О соединении нитрозорутения $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$ // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 156. – № 4. – С. 891-893.
59. Саломов А.С., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т., Сеницын Н.М., Порай-Кошиц М.А., Светлов А.А. Кристаллическая структура трихлородиамминнитрозорутения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ // Журн. неорган. химии. – 1984. – Т. 29. – № 10. – С. 2608-2611.
60. Emel'yanov V.A., Baidina I.A., Il'in M.A., Gromilov S.A. Synthesis and crystal structure of nitrosoruthenium aquadiammine complex, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. структ. химии. – 2006. – Т. 47. – № 2. – С. 385-387.
61. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. Строение и синтез *транс*-диамминов нитрозорутения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ и $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. структ. химии. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 1128-1136.
62. Ильин М.А., Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А., Воробьев В.А. Первые *транс*-динитро- и *транс*-динитратокомплексы рутения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 341-348.
63. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. Первый пример моноамминокомплекса нитрозорутения. Строение и кристаллическая структура $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{RuNO}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структ. химии. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 105-112.
64. Müller A., Ishaque Khan M., Krickemeyer E., Bögge H. Preparation and X-ray Structure of Tetraphenylphosphonium Amminebis(tetrasulfido)nitrosylruthenate, $(\text{PPh}_4)[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)(\text{S}_4)_2]$:

The First Polysulfido Nitrosyl Complex of Ruthenium // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 2040-2043.

65. Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – V. 8. – Part 2. – P. 322-324.

66. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Rad.* – 2005. – V. 12. – N. 4. – P. 537-541.

67. NutsPro 6.0. NMR Utility Transform Software. 2D Professional Version 20060331. Acorn NMR, 1993-2005.

68. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс донорных атомов как инструмент для определения строения комплексов платиновых металлов в растворах // *Известия АН. Сер. хим.* – 2003. – № 4. – С. 743-755.

69. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 384 с.

70. Зубарева А.П., Кабин Е.В., Емельянов В.А. Особенности элементного анализа комплексных соединений нитрозорутения // IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»: Тез. докл. Красноярск – 2012. – С. 239.

71. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 339 с.

72. Сеницын Н.М., Пичков В.Н., Звягинцев О.Е. Экстракция нитрозонитрокомплексных соединений рутения аминами // *Радиохимия.* – 1966. – Т. 8. – № 5. – С. 545-555.

73. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Воробьев В.А., Алферова Н.И., Ткачев С.В., Байдина И.А. Взаимодействие *транс*-[RuNO(NH₃)₄(OH)]Cl₂ с азотной кислотой и синтез нитратоамминокомплексов нитрозорутения // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57. – № 8. – С. 1225-1233.

74. The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File 2001 (ICDD/JCPDS PDF 2001).

75. Воробьев В.А. Синтез и физико-химическое исследование аквадиамминокомплекса нитрозорутения [RuNO(NH₃)₂Cl₂H₂O]Cl·2H₂O // *Материалы XLVIII МНСК. Новосибирск: НГУ, 2010. С. 138.*

76. Воробьев В.А., Емельянов В.А., Алферова Н.И., Байдина И.А. Синтез и свойства дихлородиамминокомплексов рутения // Тез. докл. XIX Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск, 2010. С. 89.

77. Воробьев В.А. Физико-химическое исследование триаквадiamiнокомплекса нитрозорутения $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ // Материалы XLIX МНСК. Новосибирск: НГУ, 2011. С. 140.

78. Vorobyev, V., Kostin, G. A., Kuratieva, N. V., Emelyanov, V. A. Two Oxygen-Coordinated Metastable Ru-ON States for Ruthenium Mononitrosyl Complex // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – N. 18. – P. 9158–9161.

79. Валуев И.А., Воробьев В.А., Емельянов В.А., Алферова Н.И. Синтез и исследование димерного *цис*-диаминокомплекса рутения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ - $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})]\text{Cl}$ // Тез. докл. XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань, 2014. С. 628.

80. Vorobyev V., Emelyanov V. A., Valuev I. A., Baidina I. A. Nitrosyl *cis*-dichlorodiammine ruthenium complex with bridging H_3O_2^- ligand // Inorg. Chem. Commun. – 2017. – V. 76. – P. 40-43.

81. Плюсина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Воробьев В.А. Синтез и исследование *гран*-триаминокомплексов рутения $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ // Тез. докл. XX Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск, 2013. С. 54.

82. Воробьев В.А., Макаров Э.М., Емельянов В.А., Байдина И.А. Синтез и исследование *гран*-триаминокомплекса нитрозорутения с координированным нитрат-ионом // Тез. докл. XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань, 2014. С. 694.

83. Макаров Э.М., Воробьев В.А. Синтез и исследование аминокомплексов нитрозорутения с транс-координатой ON-Ru-NH₃ // Материалы 53-й МНСК. Новосибирск: НГУ, 2015. С. 120.

84. Vorobyev V., Emelyanov V. A., Plusnina O. A., Makarov E. M., Baidina I. A., Smolentsev A. I., Tkachev S. V., Asanova T. I. Triamine *fac* and *mer* coordination for nitrosyl ruthenium complexes: synthesis and characterization of $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 2017. – N. 5. – P. 971-978.

85. Емельянов В.А., Воробьев В.А., Плюсина О.А., Макаров Э.М. Синтез и исследование нитрозоаминокомплексов рутения с транс-координатой ON-Ru-NH₃ – предшественников фотоактивных материалов // Тез. докл. XXI Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 2016. С. 32.

86. Vorobyev V., Kabin E.V., Emelyanov V.A., Baidina I.A., Korolkov I.V. Synthesis and crystal structure of mer-nitroaquatriamminenitrosylruthenium(II) nitrate $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ // *Inorg. Chem. Comm.* – 2016. – V. 68. – P. 1-3.
87. Sheldrick G.M. // SHELX-97. Release 97-1. University of Göttingen. 1997.
88. Михайлов А.А., Воробьев В.А., Костин Г.А., Пищур Д.П., Куратьева Н.В. Метастабильные состояния нитрозокомплексов рутения в кристаллах с неэквивалентными частицами // Тез. докл. XXI Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 2016. С. 111.
89. Михайлов А.А., Костин Г.А., Воробьев В.А., Пищур Д.П., Кожемяченко С.И. Фотоиндуцируемая обратимая изомеризация в нитрозокомплексах рутения // Тез. докл. XXI Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 2016. С. 112.
90. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau. Bayern, Germany. 2005.
91. Михайлов А.А., Воробьев В.А., Емельянов В.А. Спектроскопические характеристики метастабильных состояний ряда нитрозокомплексов рутения // Тез. докл. XIII Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”. Краснодар, 2016. С. 213-214.
92. Михайлов А.А., Воробьев В.А., Емельянов В.А. Квантовохимические расчеты геометрических параметров и колебательных спектров нитрозильных комплексов рутения // Тез. докл. XIII Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”. Краснодар, 2016. С. 215.
93. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. Structural influence on the Photochromic Response of a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 7492-7501.
94. Kostin G. A., Borodin A. O., Mikhailov A. A., Kuratieva N. V., Kolesov B. A., Pishchur D. P., Woike T., Schaniel, D. Photocrystallographic, spectroscopic, and calorimetric analysis of light-induced linkage NO isomers in $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{pyridine})_2\text{OH}]$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – N. 29. – P. 4905-4913.
95. Bowden W.L., Little W.F. Meyer T.J. Nitrosoarene complexes of ruthenium. Nitrosation of activated aromatic compounds by the coordinated nitrosyl group // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – N. 2. – P. 444-448.

96. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. Исследование обратимых нитро-нитрозопревращений в комплексах рутения(II) методом ЯМР ^{15}N , ^{17}O , ^{99}Ru // Журн. неорганической химии – 1993. – Т. 38. – № 11. – С. 1842-1848.

97. Громилов С.А., Байдина И.А., Емельянов В.А., Беляев А.В., Алексеев В.И. Синтез и кристаллическая структура $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структур. химии. – 1993. – Т. 34. – № 3. – С. 159-162.

98. Емельянов В.А., Беляев А.В., Федотов М.А., Громилов С.А., Байдина И.А., Алексеев В.И. Синтез и свойства гексанитрорутената(II) калия-натрия // Журн. неорганической химии. – 1992. – Т. 37. – № 11. – С. 2515-2523.

99. Громилов С.А., Емельянов В.А., Алексеев В.И., Байдина И.А., Беляев А.В. Синтез и кристаллические структуры гексанитрорутенатов(II) лития и калия // Журн. структур. химии. – 1994. – Т. 35. – № 5. – С. 171-177.

100. Gromilov S.A., Alexeev V.I., Emelyanov V.A., Baidina I.A. Sodium hexanitroruthenate(II) monohydrate // Acta Cryst. (C). – 1996. – V. 52. – P. 288-290.

101. Беляев А.В., Емельянов В.А., Храненко С.П., Федотов М.А. Исследование взаимодействия нитритных комплексов Pd, Ru и Rh с сульфаминовой кислотой методом ЯМР // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27. – № 3. – С. 203-213.

102. Кабин Е. В., Емельянов В. А., Торгов В. Г., Ткачев С. В., Ус Т. В., Корда Т. М. Поведение нитритных форм нитрозорутения при экстракции и реэкстракции гетерометаллических комплексов Ru/Zn с триолкилфосфиноксидом // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 8. – С. 1113-1123.

103. Емельянов В.А., Федотов М.А. Состояние рутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах по данным ЯМР // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51. – № 11. – С. 1923-1930.

104. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В. Нитритно-нитратные комплексы нитрозорутения в водных и азотнокислых растворах по данным ЯМР ^{15}N // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 268-278.

105. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Плюснин П.Е., Воробьев В.А., Алексеев А.В., Алферова Н.И. Синтез и термические свойства нитратоаминокомплексов нитрозорутения // Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»: Тез. докл. Омск, 2010. С. 61- 62.

106. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В., Ткачев С.В. Исследование превращений нитрозохлоридных комплексов рутения(II) в водных растворах методом многоядерного ЯМР // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 8. – С. 1073-1081.

107. Невский Н.Н., Сеницын Н.М., Светлов А.А. Исследование тетрагалогеноаквокомплексов нитрозорутения $M_2[RuNOX_4H_2O]X \cdot H_2O$ // Журн. неорганической химии. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 1159-1166.
108. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А., Вировец А.В., Беляев А.В. Синтез и кристаллическая структура *транс*-нитрозоакватетрахлорорутената(II) натрия // Журн. структурной химии. – 2000. – Т. 41. – № 3. – С. 567-572.
109. Emel'yanov V.A., Virovets A.V., Baidina I.A., Gromilov S.A., Belyaev A.V. Synthesis and crystal structure of *trans*-nitrosoaquatetraammineruthenium(II) sulphate hydrosulphate, $[Ru(NO)(NH_3)_4(H_2O)](SO_4)(HSO_4)$ // Inorg. Chem. Commun. – 2001. – V. 4. – P. 33-35.
110. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W., Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes // Coord. Chem. Rev. – 2003. – V. 236. – P. 57-69.
111. Schmidt M., Schier A., Riede J., Schmidbaur H. The novel binuclear hydroxyberyllate species $[Be_2(OH)_7]^{3-}$ and the hydroxide hydrate anion $[H_3O_2]^-$ as components of beryllate equilibria // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – N. 14. – P. 3452-3453.
112. Frank W., Stetzer T., Heck L., Darstellung und Kristallstruktur von $[(NH_3)_5Rh(H_7O_4)Rh(NH_3)_5](S_2O_6) \cdot 2,5H_2O$ (1). Ein gemischtes Aquopentamminrhodium (III)-hydroxopentamminrhodium (III)-dithionat mit einer neuartigen μ - H_7O_4 -Struktureinheit/Preparation and Crystal Structure of $[(NH_3)_5Rh(H_7O_4)Rh(NH_3)_5](S_2O_6) \cdot 2,5H_2O$ (1). A Mixed Aquopentaamminerhodium(III)-hydroxopentaamminerhodium(III) Dithionate with a Novel μ - H_7O_4 Structural Unit // Z. Naturforsch. B – 1988. – V. 43. – N. 2. – P. 189-195.
113. Bino A., Gibson D. The hydrogen oxide bridging ligand ($H_3O_2^-$). 1. Dimerization and polymerization of hydrolyzed trinuclear metal cluster ions // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – V. 104. – N. 16. – P. 4383-4388.
114. Ardon M., Bino A., Jackson W.G. The structure of aqua-hydroxo double salts // Polyhedron – 1987. – V. 6. – N. 2. – P. 181-187.
115. Ardon M., Bino A., Michelsen K., Pedersen E., Thompson R.C. Chain-structured *cis*-hydroxo-aquachromium(III) complexes and their magnetic properties // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – N. 19. – P. 4147-4150.
116. Hirano T., Kuroda M., Takeda N., Hayashi M., Mukaida M., Oi T., Nagao H. *Cis-trans* isomerization of $\{RuNO\}^6$ -type nitrosylruthenium complexes containing 2-pyridinecarboxylate and structural characterization of a μ - H_3O_2 bridged dinuclear nitrosylruthenium complex // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – N. 10. – P. 2158-2162.

117. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P. G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. Structural Influence on the Photochromic Response of a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 7492-7501.

118. Ходашова Т.С., Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов динитрогидроксонитрозодиаминартуения // *Журн. структ. химии.* – 1971. – Т. 12. – № 3. – С. 478-485.