

УДК 542.91:546.96:548.736

**ПЕРВЫЕ *транс*-ДИНИТРО- И *транс*-ДИНИТРАТОКОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ  
[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)] И [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O**© 2009 М.А. Ильин<sup>1,2\*</sup>, Е.В. Кабин<sup>2</sup>, В.А. Емельянов<sup>1,2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, В.А. Воробьев<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 23 июня 2008 г.

Предложены методы синтеза *транс*-диамминокомплексов [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)] (**I**) и [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O (**II**). Соединения исследованы методами ИК спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные: пространственная группа *P*-1;  $a = 6,2328(2)$ ,  $b = 11,0488(3)$ ,  $c = 11,0981(4)$  Å;  $\alpha = 71,942(1)$ ,  $\beta = 83,291(1)$ ,  $\gamma = 86,877(1)^\circ$  (**I**) и пространственная группа *P*2<sub>1</sub>;  $a = 6,6290(2)$ ,  $b = 13,4389(5)$ ,  $c = 7,0180(2)$  Å,  $\beta = 114,281(1)^\circ$  (**II**). Комплекс **II** легко теряет часть кристаллизационной воды при хранении на открытом воздухе.

**Ключевые слова:** рутений, нитрозокомплексы, амминокомплексы, нитрокомплексы, нитратокомплексы, отработанное ядерное топливо, рентгеноструктурный анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Нитрозонитро- и нитрозонитратокомплексы являются основными формами существования осколочного рутения в азотнокислых растворах отходов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) [ 1 ]. Концентрация рутения в таких растворах колеблется от 0,7 до 29,4 г/л [ 2 ], что превышает его содержание в большинстве используемых в настоящее время видов природного сырья. Необходимость поиска путей выделения рутения из растворов ОЯТ обеспечивает устойчивый интерес к изучению состояния и химического поведения рутения в растворах азотной кислоты [ 3 ]. Однако до настоящего времени координацию нитрат-иона к рутению в таких растворах удавалось наблюдать только спектроскопическими методами, наиболее информативным из которых является ЯМР [ 4, 5 ]. При испарении этих растворов в твердую фазу выделяются хорошо растворимые стеклообразные смеси веществ, зачастую рентгеноаморфные [ 6, 7 ]. Одной из причин образования рентгеноаморфных продуктов может являться полимеризация нитратоаквакомплексов посредством мостиковых OH- и NO<sub>3</sub>-групп, как это установлено для комплексов родия(III) [ 8 ]. Избежать такой полимеризации или затруднить этот процесс можно на модельных системах, зафиксировав часть координационных мест в нитрозокомплексе рутения прочно связанными с ним лигандами.

В настоящее время структурно охарактеризованы два комплекса нитрозорутения, содержащие координированный нитрат-ион: *цис*-[RuCl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(pdma)(NO)] (pdma = 1,2-фенилен-бис-(диметиларсин)) [ 9 ] и *цис*-[Ru(NO)(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [ 10 ]. Первый из них получен обменной реакцией между соответствующим трихлорокомплексом и нитратом серебра в ацетонитрильном растворе, второй — нагреванием взвеси *цис*-[Ru(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] в разбавленной азотной кислоте (1:10) с последующим осаждением перхлоратной соли.

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

Наиболее адекватными моделями аквакомплексов нитро- и нитратонитрозорутения являются аминоккомплексы, поскольку молекулы аммиака и воды весьма близки по целому ряду параметров (заряд, размер, дипольный момент, способность к образованию водородных связей и т.д.). Синтез и установление структурных характеристик нитратоаминоккомплексов нитрозорутения, образующихся в крепких азотнокислых растворах, позволит судить о способах координации нитрат-иона к рутению в растворах отработанного ядерного топлива, геометрии образующихся комплексов, их константах устойчивости и получить другую фундаментальную информацию о состоянии рутения в этих растворах.

Целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза *транс*-динитродиаминоккомплекса  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  и установление строения продукта его взаимодействия с азотной кислотой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$**  (комплекс **I**, *транс*-гидроксодинитродиаминокнитрозорутений). Смесь 1,2 г ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  моль)  $\text{NaNO}_2$  и 1 г ( $3,7 \cdot 10^{-3}$  моль) *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , полученного по методике [11], помещали в стакан на 250 мл, заливали 100 мл воды, накрывали часовым стеклом и нагревали на плитке при постоянном перемешивании до полного растворения комплекса рутения (~1,5 ч). В ходе реакции из раствора выделяются оксиды азота, а красновато-розовый цвет раствора меняется на ярко-желтый. Происходящий процесс в основном может быть описан следующим уравнением:



Полученный раствор затем упаривали до минимального объема (~10 мл) и охлаждали до комнатной температуры. Выделяющийся после охлаждения желтый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали спиртом и эфиром и сушили в токе воздуха. Выход комплекса составляет 85—90 %. Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением маточного раствора, откуда может быть выделено дополнительное количество целевого продукта.

**Синтез  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**  (комплекс **II**, моногидрат нитрата 1-нитрозо-2,4-динитрато-6-аква-3,5-диамминрутения(II)).

Навеску 0,5 г *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  растворяли в 15 мл 3 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Полученный раствор кипятили на плитке до прекращения выделения оксидов азота, после чего испаряли на водяной бане до минимального объема. К охлажденному сиропобразному раствору темно-красного цвета добавляли несколько капель воды до резкого уменьшения вязкости и оставляли при комнатной температуре. Через несколько часов из раствора выделяется желтый мелкокристаллический осадок целевого комплекса, который отфильтровывали, промывали водно-спиртовой смесью, спиртом и эфиром и сушили в токе воздуха. Выход составляет ~50 %.

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

Термогравиметрический анализ соединения **II** был выполнен на дериватографе Paulic-Erdey Q-1000, модифицированном для съемки в различных газовых средах, с оцифровкой аналогового сигнала. Масса навески составляла ~150 мг при точности определения массы 0,1 мг. Разложение проводили в токе гелия (скорость потока 30 мл/мин) в открытом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигле при скорости нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В качестве стандарта на термопаре сравнения применяли прокаленный до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Рентгенографическое исследование измельченных кристаллов проведено на дифрактометрах ДРОН-3М (для **I**) и ДРОН-РМ4 (для **II**) ( $R = 192\text{ мм}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов  $2\theta$  от  $5$  до  $50^\circ$ . Образцы наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы. Все обнаружен-

Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	I	II
Температура, К	100(2)	100(2)
Параметры ячейки	$a = 6,2328(2) \text{ \AA}$ $b = 11,0488(3) \text{ \AA}$ $c = 11,0981(4) \text{ \AA}$	$a = 6,6290(2) \text{ \AA}$ $b = 13,4389(5) \text{ \AA}$ $c = 7,0180(2) \text{ \AA}$
	$\alpha = 71,942(1)^\circ$ $\beta = 83,291(1)^\circ$ $\gamma = 86,877(1)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 114,281(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>Z</i>	4	2
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	721,51(4)	569,90(3)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,524	2,256
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	2,183	1,458
<i>F</i> (000)	536	384
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	от 1,94 до 31,13	от 3,03 до 31,47
Диапазон <i>h, k, l</i>	$-8 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 19, -9 \leq l \leq 8$
Число измеренных рефлексов	7274	4870
Число независимых рефлексов	3571 [ <i>R</i> (int) = 0,0373]	2573 [ <i>R</i> (int) = 0,0152]
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3069	2528
Область съемки по $\theta$ , град.	25,00	25,00
Полнота сбора данных, %	93,8	98,8
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	
Число уточняемых параметров	227	189
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,259	1,049
<i>R</i> -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> 1 = 0,0643, <i>wR</i> 2 = 0,0911	<i>R</i> 1 = 0,0166, <i>wR</i> 2 = 0,0317
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0773, <i>wR</i> 2 = 0,0946	<i>R</i> 1 = 0,0172, <i>wR</i> 2 = 0,0319

ные на дифрактограммах продукта **I** рефлексы были проиндицированы по данным монокристалльного исследования, что подтверждает его однофазность. Дифрактограммы продукта **II** содержат ряд "лишних" линий, что свидетельствует о наличии кристаллических фаз иного строения в составе этого продукта.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при температуре 100(2) К (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор) на автоматических четырехкружных дифрактометрах: Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (для **I**), и Bruker X8 Apex (для **II**).

Обе структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для **II**) приближении. Атомы водорода в структуре **I** заданы геометрически, в структуре **II** — частично найдены из разностного синтеза, а частично заданы геометрически в идеализированных позициях. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [12].

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры соединений содержат следующие полосы (см<sup>-1</sup>):

**I**: 3549 см, 3466 см (νOH), 3337 с, 3284 с, 3193 см, 3085 см (νNH<sub>3</sub>), 1874 ос, 1856 ос (νNO), 1626 см ш (δOH), 1596 см, 1539 сл (δ<sub>д</sub>NH<sub>3</sub>), 1416 ос, 1390 с (ν<sub>ас</sub>NO<sub>2</sub>), 1330 ос, 1299 с, 1254 с (ν<sub>с</sub>NO<sub>2</sub>, δ<sub>с</sub>NH<sub>3</sub>), 921 см ш (δOH), 827 сл, 816 с, 801 с (ρNH<sub>3</sub>, ρNO<sub>2</sub>), 640 сл, 507 сл (δ<sub>в</sub>NO<sub>2</sub>), 610 с

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

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}^*$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}^*$
<i>транс</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH] (I)					<i>транс</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (II)				
Ru(1)	0,43343(9)	0,74208(5)	0,23289(5)	0,00494(13)	Ru(1)	0,202977(19)	0,332683(9)	0,70071(2)	0,00702(5)
Ru(2)	0,02343(9)	0,75522(5)	0,74939(5)	0,00622(13)	N(1)	0,4303(3)	0,54704(14)	0,3389(3)	0,0126(4)
N(10)	0,5827(10)	0,6769(5)	0,3630(5)	0,0104(12)	O(1)	0,2798(2)	0,49729(13)	0,1981(2)	0,0152(3)
O(10)	0,6868(8)	0,6388(4)	0,4463(4)	0,0142(11)	O(2)	0,3988(2)	0,57677(13)	0,4930(2)	0,0154(3)
N(20)	0,2058(10)	0,8777(5)	0,6813(5)	0,0113(12)	O(3)	0,6067(2)	0,56557(13)	0,3212(2)	0,0175(4)
O(20)	0,3271(8)	0,9575(4)	0,6405(4)	0,0143(11)	N(2)	0,4447(3)	0,30546(13)	0,4297(3)	0,0092(4)
N(1)	0,6333(10)	0,6495(5)	0,1258(5)	0,0119(13)	O(4)	0,60678(19)	0,3210(2)	0,3912(2)	0,0126(4)
O(1)	0,5550(8)	0,5905(4)	0,0632(5)	0,0145(11)	O(5)	0,46248(17)	0,3320(2)	0,61596(17)	0,0105(2)
O(2)	0,8319(8)	0,6543(5)	0,1213(5)	0,0149(11)	O(6)	0,2726(2)	0,26652(13)	0,3070(2)	0,0133(3)
N(2)	0,2197(10)	0,8381(5)	0,3335(5)	0,0104(12)	N(3)	-0,0927(3)	0,30069(14)	0,9179(3)	0,0107(4)
O(3)	0,2877(8)	0,8916(4)	0,4046(5)	0,0151(11)	O(7)	-0,0020(2)	0,36903(11)	0,8399(2)	0,0102(3)
O(4)	0,0227(8)	0,8370(5)	0,3261(5)	0,0148(11)	O(8)	-0,16907(17)	0,3330(2)	1,03996(18)	0,0138(3)
N(5)	0,1967(10)	0,6419(5)	0,6504(5)	0,0089(12)	O(9)	-0,0980(2)	0,21409(13)	0,8672(2)	0,0154(3)
O(5)	0,1097(8)	0,6074(5)	0,5725(4)	0,0151(11)	N	0,0513(4)	0,23651(18)	0,5440(3)	0,0098(5)
O(6)	0,3896(9)	0,6151(5)	0,6674(5)	0,0176(11)	O	-0,0494(2)	0,17349(13)	0,4359(2)	0,0141(3)
N(6)	-0,1615(11)	0,8621(5)	0,8491(5)	0,0121(13)	N(4)	0,0340(4)	0,43921(18)	0,4719(4)	0,0098(5)
O(7)	-0,3615(9)	0,8627(5)	0,8522(5)	0,0197(12)	N(6)	0,3951(3)	0,23777(17)	0,9427(3)	0,0095(5)
O(8)	-0,0752(9)	0,9278(5)	0,9015(5)	0,0183(12)	O(10)	0,3727(3)	0,44908(16)	0,8816(3)	0,0123(4)
N(3)	0,6352(9)	0,9025(5)	0,1541(5)	0,0101(12)	O(1W)	-0,2788(3)	0,54515(14)	0,8913(3)	0,0171(4)
N(4)	0,2097(9)	0,5951(5)	0,2865(5)	0,0100(12)					
N(7)	-0,1864(9)	0,8177(5)	0,6042(5)	0,0103(12)					
N(8)	0,1976(10)	0,6747(5)	0,9066(5)	0,0150(13)					
O(1W)	0,2804(9)	0,8136(5)	0,0823(5)	0,0111(11)					
O(2W)	-0,1725(10)	0,6138(5)	0,8206(5)	0,0132(12)					

\*  $U_{\text{eq}}$  определяется как одна треть следа ортогонализованного  $U_{ij}$  тензора.

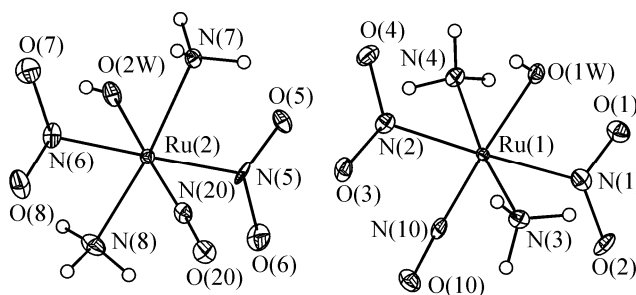
( $\nu_{\text{Ru-NO}}$ ), 585  $\text{ос}$  ( $\nu_{\text{Ru-OH}}$ ), 473  $\text{ср}$  ( $\nu_{\text{Ru-NH}_3}$ ). Спектр хорошо согласуется с таковым для *цис*-изомера [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] [13], но отличается от него меньшим числом полос, что связано с более симметричным строением комплекса I.

**II:** 3503  $\text{ср ш}$  ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}}$ ), 3337  $\text{с}$ , 3269  $\text{с}$ , 3212  $\text{ср}$  ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{NH}_3}$ ), 1923  $\text{ос}$  ( $\nu_{\text{NO}}$ ), 1635  $\text{ср ш}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta_{\text{d}}\text{NH}_3$ ), 1515  $\text{ос}$  ( $\delta_{\text{d}}\text{NH}_3$ ,  $\nu_3\text{NO}_{3\text{коорд}}$ ), 1416  $\text{с}$ , 1385  $\text{с}$ , 1310  $\text{с}$  ( $\nu_3\text{NO}_{3\text{внешн}}$ ,  $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3$ ), 1261  $\text{ос}$  ( $\nu_3\text{NO}_{3\text{коорд}}$ ), 1048  $\text{сл}$  ( $\nu_1\text{NO}_{3\text{внешн}}$ ), 971  $\text{ср}$  ( $\nu_1\text{NO}_{3\text{коорд}}$ ), 824  $\text{сл}$  ( $\rho_{\text{NH}_3}$ ,  $\nu_2\text{NO}_{3\text{внешн}}$ ,  $\nu_2\text{NO}_{3\text{коорд}}$ ), 790  $\text{ср}$ , 761  $\text{сл}$  ( $\nu_4\text{NO}_{3\text{коорд}}$ ), 723  $\text{сл}$ , 691  $\text{сл}$  ( $\nu_4\text{NO}_{3\text{внешн}}$ ), 611  $\text{сл}$  ( $\nu_{\text{Ru-NO}}$ ), 460  $\text{ср ш}$  ( $\nu_{\text{Ru-NH}_3}$ ).

По данным ТГА соединение II в температурном интервале 45—70°C (максимум эндотермического эффекта при 60°C) теряет молекулу кристаллизационной воды (потеря массы 4,00%, рассчитано на H<sub>2</sub>O 4,65%). В ИК спектре продукта, полученного нагреванием II при 70°C до прекращения потери массы (4,0%), отсутствует полоса  $\nu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}}$ , положение  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  смещено на 7  $\text{см}^{-1}$  в длинноволновую область (1628  $\text{см}^{-1}$ ). Положение остальных полос поглощения совпадает с точностью до  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$  с их положением в спектре II. Проведенный нами сравнительный рентгенофазовый анализ показал, что "лишние" линии на дифрактограммах соединения II принадлежат продукту, полученному нагреванием этого комплекса до температуры 70°C. Следовательно, можно утверждать, что выделяемое по описанной методике вещество II не загрязнено посторонними примесями, а является смесью моногидрата и комплекса [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>), что является следствием удаления молекулы кристаллизационной воды с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Несколько заниженный (по сравнению с рассчитанным на молекулу воды) процент потери массы на первой ступени подтверждает это предположение. Среднее гидратное число, рассчитанное на формульную единицу комплекса, составляет 0,86.

Рис. 1. Структура комплексов I

**Описание кристаллических структур.** Кристаллическая структура I построена из нейтральных комплексов  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ , структура II — из комплексных катионов состава  $[\text{RuNO} \times (\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]^+$ , внешних сферных нитрат-анионов  $\text{NO}_3^-$  и молекул кристаллизационной воды. Обе кристаллические структуры относятся к островному типу.



Строение комплексных частиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1, 2, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3, 4. В структуре I два кристаллографически независимых комплекса рутения, имеющих разную ориентацию в элементарной ячейке. Координационный полиэдр рутения в обоих структурах — искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого попарно в *транс*-положениях находятся по два атома азота молекул аммиака и два атома азота нитрогрупп (для I) или два атома кислорода нитрат-ионов (для II). Аксиальные позиции заняты нитрозогруппой и атомом кислорода от координированного гидроксид-иона (для I, среднее расстояние  $\text{Ru}-\text{O}_{\text{OH}}$  1,945 Å) или от молекулы воды (для II, расстояние  $\text{Ru}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  2,037(2) Å). Отклонения валентных углов на атоме Ru от идеальных  $90^\circ$  не превышают  $5,2^\circ$  для I и  $8,7^\circ$  для II.

Средние расстояния  $\text{Ru}-\text{N}_{\text{NH}_3}$  лежат в обычных для нитрозоамминокомплексов рутения пределах [13] и составляют 2,108 Å для I и 2,093 Å для II. Геометрия фрагмента  $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$  для обоих соединений также согласуется с литературными данными (средние значения для I: 1,746, 1,145 Å,  $177,3^\circ$ , для II: 1,727(2), 1,150(3) Å,  $178,5(2)^\circ$ ), атом рутения смещен из экваториальных плоскостей в сторону нитрозогруппы на 0,10 Å в I и 0,20 Å в II.

В структуре I среднее расстояние  $\text{Ru}-\text{N}_{\text{NO}_2}$  составляет 2,082 Å, угол между нормальными к экваториальным плоскостям двух независимых комплексов составляет  $93,8^\circ$ . Средние геометрические характеристики  $\text{NO}_2$ -групп также обычные [14]: расстояние  $\text{N}-\text{O}$  1,240 Å, угол  $\text{ONO}$   $120,0^\circ$ , их плоскости развернуты относительно экваториальных плоскостей комплексов для атома Ru(1) на 42 и  $47^\circ$ , для атома Ru(2) на 28 и  $46^\circ$ .

В структуре II среднее значение длин связей  $\text{Ru}-\text{O}_{\text{NO}_3}$  2,035 Å практически совпадает с длиной связи  $\text{Ru}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  (2,037 Å), угол между нормальными к плоскостям двух координированных  $\text{NO}_3^-$ -групп равен  $56,1^\circ$ . Наблюдается значительное отклонение от  $180^\circ$  *транс*-угла  $\text{O}(7)-\text{Ru}-\text{O}(5)$  (на  $17,7^\circ$ ). В координированных нитратогруппах длины связей  $\text{N}-\text{O}$ , так же как и величины углов  $\text{ONO}$ , заметно различаются. Координация атома кислорода приводит к некоторому увеличению расстояния  $\text{O}-\text{N}$  (1,313 и 1,332 Å) по сравнению с концевыми атомами кислорода в координированных (1,213—1,239 Å) и свободном (1,248—1,268 Å) нитрат-ионах. Аналогичное явление наблюдается и в других структурно охарактеризованных нитратокомплексах рутения [9, 10, 15—17].

Координированный нитрат-ион (как и свободный) — плоский треугольник с суммой углов  $360^\circ$ , однако величина угла  $\text{ONO}$  для концевых атомов кислорода заметно больше  $120^\circ$  и составляет  $124,4 \pm 0,2^\circ$ . В сво-

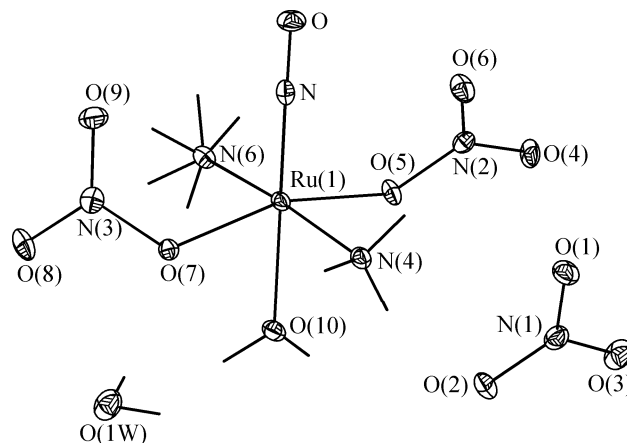


Рис. 2. Структура комплексных частиц II

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре I

Расстояние	$d$	Расстояние	$d$	Расстояние	$d$
Ru(1)—N(10)	1,751(6)	Ru(2)—O(2W)	1,942(5)	N(1)—O(2)	1,236(7)
Ru(1)—O(1W)	1,949(5)	Ru(2)—N(6)	2,077(6)	N(1)—O(1)	1,242(7)
Ru(1)—N(1)	2,068(6)	Ru(2)—N(5)	2,090(6)	N(2)—O(4)	1,241(7)
Ru(1)—N(2)	2,092(6)	Ru(2)—N(8)	2,095(5)	N(2)—O(3)	1,244(7)
Ru(1)—N(4)	2,095(5)	Ru(2)—N(7)	2,118(5)	N(5)—O(5)	1,234(7)
Ru(1)—N(3)	2,124(5)	N(10)—O(10)	1,150(6)	N(5)—O(6)	1,244(7)
Ru(2)—N(20)	1,740(6)	N(20)—O(20)	1,140(7)	N(6)—O(8)	1,237(7)
				N(6)—O(7)	1,243(8)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(10)—Ru(1)—O(1W)	177,1(2)	N(20)—Ru(2)—O(2W)	177,3(2)	O(10)—N(10)—Ru(1)	176,8(5)
N(10)—Ru(1)—N(1)	90,5(2)	N(20)—Ru(2)—N(6)	91,9(3)	O(20)—N(20)—Ru(2)	177,8(5)
O(1W)—Ru(1)—N(1)	86,8(2)	O(2W)—Ru(2)—N(6)	90,8(2)	O(2)—N(1)—O(1)	119,1(6)
N(10)—Ru(1)—N(2)	92,6(2)	N(20)—Ru(2)—N(5)	90,7(2)	O(2)—N(1)—Ru(1)	120,6(4)
O(1W)—Ru(1)—N(2)	90,1(2)	O(2W)—Ru(2)—N(5)	86,6(2)	O(1)—N(1)—Ru(1)	120,3(5)
N(1)—Ru(1)—N(2)	176,9(2)	N(6)—Ru(2)—N(5)	177,2(2)	O(4)—N(2)—O(3)	119,8(6)
N(10)—Ru(1)—N(4)	95,1(2)	N(20)—Ru(2)—N(8)	93,0(2)	O(4)—N(2)—Ru(1)	119,6(4)
O(1W)—Ru(1)—N(4)	86,2(2)	O(2W)—Ru(2)—N(8)	87,2(2)	O(3)—N(2)—Ru(1)	120,5(5)
N(1)—Ru(1)—N(4)	91,7(2)	N(6)—Ru(2)—N(8)	90,1(2)	O(5)—N(5)—O(6)	121,2(6)
N(2)—Ru(1)—N(4)	87,4(2)	N(5)—Ru(2)—N(8)	90,7(2)	O(5)—N(5)—Ru(2)	119,8(5)
N(10)—Ru(1)—N(3)	93,4(2)	N(20)—Ru(2)—N(7)	95,1(2)	O(6)—N(5)—Ru(2)	118,9(4)
O(1W)—Ru(1)—N(3)	85,2(2)	O(2W)—Ru(2)—N(7)	84,8(2)	O(8)—N(6)—O(7)	120,0(6)
N(1)—Ru(1)—N(3)	87,8(2)	N(6)—Ru(2)—N(7)	88,6(2)	O(8)—N(6)—Ru(2)	121,0(6)
N(2)—Ru(1)—N(3)	92,6(2)	N(5)—Ru(2)—N(7)	90,3(2)	O(7)—N(6)—Ru(2)	119,0(5)
N(4)—Ru(1)—N(3)	171,5(2)	N(8)—Ru(2)—N(7)	171,9(2)		

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре II

Расстояние	$d$	Расстояние	$d$	Расстояние	$d$
Ru(1)—N	1,727(2)	N(1)—O(2)	1,248(2)	N(2)—O(5)	1,313(2)
Ru(1)—O(7)	2,0323(15)	N(1)—O(3)	1,251(2)	N(3)—O(9)	1,213(2)
Ru(1)—O(10)	2,037(2)	N(1)—O(1)	1,268(2)	N(3)—O(8)	1,239(2)
Ru(1)—O(5)	2,0383(11)	N(2)—O(6)	1,2282(19)	N(3)—O(7)	1,332(2)
Ru(1)—N(6)	2,087(2)	N(2)—O(4)	1,229(2)	N—O	1,150(3)
Ru(1)—N(4)	2,098(2)				
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N—Ru(1)—O(7)	99,01(9)	O(5)—Ru(1)—N(6)	85,92(9)	O(6)—N(2)—O(4)	124,23(17)
N—Ru(1)—O(10)	178,08(10)	N—Ru(1)—N(4)	92,04(8)	O(6)—N(2)—O(5)	119,39(16)
O(7)—Ru(1)—O(10)	79,81(7)	O(7)—Ru(1)—N(4)	87,24(8)	O(4)—N(2)—O(5)	116,37(16)
N—Ru(1)—O(5)	98,68(10)	O(10)—Ru(1)—N(4)	86,40(9)	N(2)—O(5)—Ru(1)	123,43(11)
O(7)—Ru(1)—O(5)	162,31(7)	O(5)—Ru(1)—N(4)	91,65(9)	O(9)—N(3)—O(8)	124,6(2)
O(10)—Ru(1)—O(5)	82,50(9)	N(6)—Ru(1)—N(4)	174,21(10)	O(9)—N(3)—O(7)	120,30(18)
N—Ru(1)—N(6)	93,52(10)	O(2)—N(1)—O(3)	121,25(18)	O(8)—N(3)—O(7)	115,1(2)
O(7)—Ru(1)—N(6)	93,47(7)	O(2)—N(1)—O(1)	119,03(18)	N(3)—O(7)—Ru(1)	122,38(12)
O(10)—Ru(1)—N(6)	88,07(9)	O(3)—N(1)—O(1)	119,72(19)	O—N—Ru(1)	178,5(2)

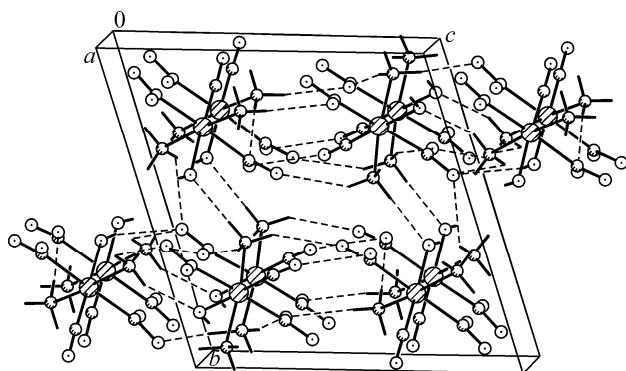


Рис. 3. Упаковка комплексов I в кристалле и схема водородных связей

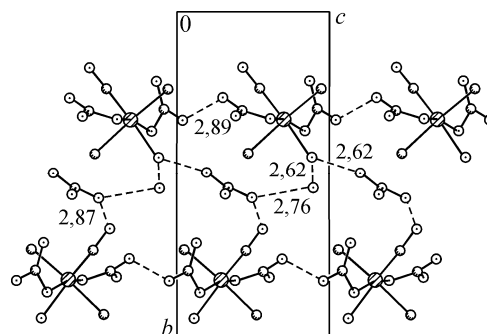


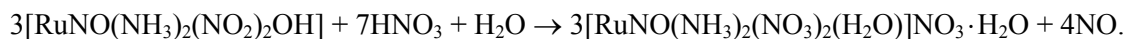
Рис. 4. Проекция структуры II на плоскость  $yz$

бодном нитрат-ионе валентные углы отклоняются от  $120^\circ$  не более чем на  $1,3^\circ$ . Длины связей N—O довольно близки ( $1,258 \pm 0,020 \text{ \AA}$ ), причем некоторое их увеличение связано с образованием водородных связей с молекулами координированной ( $2,62 \text{ \AA}$ ) и кристаллизационной воды ( $2,76 \text{ \AA}$ ). Молекула кристаллизационной воды образует еще одну водородную связь — с молекулой координированной воды ( $2,62 \text{ \AA}$ ).

Общая упаковка комплексов для структуры I вдоль направления X приведена на рис. 3. В кристалле структурные фрагменты связаны водородными связями N—H...O, в которых участвуют атомы кислорода нитрогрупп и молекулы аммиака. Следует отметить межмолекулярный контакт  $\text{O}_{\text{NO}} \dots \text{O}_{\text{NO}_2}$  с оценкой  $2,85 \text{ \AA}$ . В структуре каждый комплекс окружен 12 соседними с расстояниями между атомами Ru  $6,038$ — $7,204 \text{ \AA}$ .

Проекция структуры II вдоль направления X приведена на рис. 4. В структуре просматривается слоистый характер, шесть расстояний между центрами катионов Ru...Ru в слое имеют оценки  $6,629$ — $7,412 \text{ \AA}$ , в слоях отмечено межкатионное расстояние  $\text{O}_{\text{NO}_3} \dots \text{O}_{\text{NO}_3} \sim 2,89 \text{ \AA}$  между нитратогруппами соседних катионов. Первой линии на дифрактограмме 020 соответствует межслоевое расстояние  $d = 6,719 \text{ \AA}$ . Между катионными слоями располагаются внешнесферные анионы  $\text{NO}_3^-$  и молекулы кристаллизационной воды, которые связывают структурные единицы водородными связями в единый каркас. Помимо водородных связей, образуемых молекулами воды, многочисленные H-связи образуют аминогруппы комплексного катиона с кратчайшими оценками N—H...O  $\sim 3 \text{ \AA}$ . Отметим межкатионное расстояние O...O между атомами кислорода нитрогруппы и внешнесферного аниона, равное  $2,87 \text{ \AA}$ .

Таким образом, кипячение *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$  в 3 М  $\text{HNO}_3$  до прекращения выделения оксидов азота с последующим упариванием полученного раствора приводит к протонированию координированной гидроксогруппы, удалению двух координированных нитрогрупп и вхождению на их место двух нитрат-ионов. Происходящие в системе процессы суммарно могут быть описаны следующим уравнением:



Авторы выражают благодарность Е.В. Пересыпкиной и И.В. Королькову за проведение рентгеновских экспериментов, Н.И. Алферовой за регистрацию ИК спектров, П.Е. Плюснину за проведение термических исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 102-59-06).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forsterling H.U. // ZFI-Mitteilungen Leipzig. — 1983. — N 82. — P. 5.
2. Kolarik Z., Renard E.V. // Platinum Metals Review. — 2003. — 47, N 2. — P. 74.
3. Mun C., Cantrel L., Madic C. // Nucl. Technol. — 2006. — 156, N 3. — P. 332.
4. Торгов В.Г., Шульман Р.С., Ус Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. — 2003. — 48, № 7. — С. 1221.

5. Емельянов В.А., Федотов М.А. // Там же. – 2006. – **51**, № 11. – С. 1923.
6. Fletcher J.M., Jenkins I.L., Lever F.M. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1955. – **1**, N 2. – P. 378.
7. Brown P.G.M. // Ibid. – 1960. – **13**, N 1. – P. 73.
8. Беляев А.В., Федотов М.А., Храненко С.П., Емельянов В.А. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 12. – С. 907.
9. Coe B.J., McDonald C.I., Beddoes R.L. // Polyhedron. – 1998. – **17**. – P. 1997.
10. Mukaida M., Sato Y., Kato H. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2000. – **73**. – P. 85.
11. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **49**, № 6. – С. 1128.
12. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
13. Емельянов В.А., Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 923.
14. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А., Вировец А.В. // Там же. – 2006. – **47**, № 1. – С. 69.
15. Ghosh P., Chakravorty A. // Inorg. Chem. – 1997. – **36**, N 1. – P. 64.
16. Cao M., Do L.V., Hoffman N.W. et al. // Organometal. – 2001. – **20**, N 11. – P. 2270.
17. Shiu K.-B., Yang L.-T., Jean S.-W. et al. // Inorg. Chem. – 1996. – **35**, N 26. – P. 7845.