

УДК 542.91:546.96:548.736

**СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]NO₃·H₂O****А.Н. Махиня^{1,2}, М.А. Ильин^{1,2}, И.А. Байдина¹, П.Е. Плюснин^{1,2}, Н.И. Алферова¹,
Д.П. Пищур¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

E-mail: sas.fen@mail.ru

Статья поступила 19 февраля 2013 г.

При обработке *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ концентрированной серной кислотой при нагревании с выходом, близким к количественному, был получен *транс*-[Ru(NO)××(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O (**I**). При взаимодействии насыщенного раствора **I** с насыщенным раствором NaNO₃ образуется осадок *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]NO₃·H₂O (**II**), строение которого было установлено методом РСА: пр. гр. P₂₁2₁2₁, *a* = 6,8406(3), *b* = 12,6581(5), *c* = 13,3291(5) Å. Монодентатно координированный сульфат-ион находится в *транс*-положении к нитрозогруппе. Соединение **II** охарактеризовано методами ИК спектроскопии, РФА, СДО. Исследован процесс его термоллиза, методом ДСК проведена оценка теплового эффекта реакции дегидратации, происходящей при нагревании до 120 °С ($\Delta H = 58,9 \pm 1,5$ кДж/моль). Конечным продуктом термоллиза **II** является смесь Ru и RuO₂.

Ключевые слова: рутений, нитрозокомплексы, аминоккомплексы, сульфатоккомплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к химии нитрозоаминокомплексов рутения обусловлен несколькими активно развивающимися в настоящее время направлениями. Изменения способа координации нитрозогруппы к атому рутения, происходящие при облучении исходного нитрозокомплекса жестким лазерным излучением, открывают перспективу создания на основе этих комплексов полифункциональных фотомагнитных материалов [1, 2].

Открытие ключевой роли молекулы NO во многих физиологических процессах в человеческом организме поставило перед исследователями задачу синтеза и исследования свойств соединений, способных выступать в качестве доноров NO в биологических системах. Перспектива применения этих соединений в качестве компонентов высокоэффективных и низкотоксичных медицинских препаратов также не оставила без внимания нитрозокомплексы рутения [3–6].

Кроме того, нитрозоаминокомплексы рутения могут быть использованы для получения наноразмерных биметаллических и металлоксидных частиц различной дисперсности термическим разложением двойных комплексных солей [7, 8]. Создание таких композиций позволяет существенно снизить содержание благородных металлов, а иногда и повысить активность катализатора. Так, например, сплав Pt—Ru проявляет большую (по сравнению с чистой платиной) каталитическую активность в процессах электроокисления метанола [9, 10].

Для успешного развития всех этих перспективных направлений необходимо иметь информацию об эффективных методах синтеза, строении и свойствах комплексов-предшественников.

Настоящая работа посвящена разработке методики синтеза *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O с близким к количественному выходом, установлению кристаллической структуры нитратной соли этого сульфатоаминокомплекса *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]NO₃·H₂O и исследованию ее термического разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ был синтезирован с выходом ~95 % из (NH₄)₂[Ru(NO)Cl₅] по методике [11].

ИК спектры образцов в таблетках KBr регистрировали на ИК—Фурье спектрофотометре Scimitar FTS 2000 в области 4000—375 см⁻¹.

Электронные спектры диффузного отражения регистрировали на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC в области 240—800 нм при комнатной температуре. Полученные спектры отражения трансформировали в спектры Кубелка—Мунка [12, 13].

Спектры ЯМР ¹⁴N растворов были записаны на спектрометрах Bruker Avance 500 на частоте 36,14 МГц. Химические сдвиги отсчитывали относительно внешнего эталона 1 М NaNO₃.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Измерение образцов комплекса проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 6 К/мин в открытом алюминиевом тигле в токе Ar 25 мл/мин. Из экспериментальных результатов вычитали сигнал базовой линии, полученной при нагреве двух пустых тиглей. Значения температуры T_{onset} и энтальпии ΔH усредняли по трем измерениям. Массы навесок составляли ~8 мг.

Синхронный термический анализ (СТА), который включал в себя одновременное проведение *термогравиметрических определений (ТГ)*, *дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)* и *масс-спектрометрического анализа выделенного газа (АВГ-МС)* проводили на приборе STA 409 PC Luxx® фирмы NETZSCH (масса навески ~17 мг, скорость нагрева 10 град./мин в токе гелия 60 мл/мин, тигель Al₂O₃), совмещенном с газовым анализатором QMS 100 Series. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis [14].

Обработку спектроскопических данных и данных СТА проводили с использованием пакета программ OriginPro 7,5 [15].

Рентгенофазовый анализ измельченных кристаллов проведен на дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Образцы наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы.

Рентгеноструктурное исследование. Определение параметров элементарных ячеек и получение набора экспериментальных интенсивностей проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX фирмы Bruker (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, температура 150 К, диапазон сбора данных по θ от 2,22 до 30,45°, измеренных рефлексов 12911; независимых рефлексов 3469, размеры монокристалла 0,18×0,07×0,06 мм). Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном для H) приближении, положения всех атомов водорода локализованы из разностного синтеза. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [16]. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 854834, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Параметры эксперимента РСА: стехиометрическая формула RuN₆H₁₄SO₉ (II), молекулярный вес 375,30, сингония ромбическая, пр. гр. $P2_12_1$, параметры элементарной ячейки $a = 6,8406(3)$, $b = 12,6581(5)$, $c = 13,3291(5)$ Å, объем 1154,15(8) Å³, $Z = 4$, плотность (расчетная) 2,160 г/см³, коэффициент поглощения 1,591 мм⁻¹, $F(000) = 752$, полнота сбора данных по $\theta = 25,00$ (99,7 %), макс. и мин. пропускание 0,9106 и 0,7627, метод уточнения полноматричный МНК по F^2 , S -фактор по $F^2 = 1,119$, R -фактор [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0,0276$, $wR2 = 0,0441$, R -фактор

(все данные) $R1 = 0,0327$, $wR2 = 0,0450$, параметр абсолютности структуры $0,00(3)$, коэффициент экстинкции $0,0012(2)$; макс. и мин. остаточной эл. плотности $0,452$ и $-1,062 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Синтез *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O (I). Навеску $\sim 0,5$ г *транс*-[Ru(NO)×(NH₃)₄(OH)]Cl₂ помещали в стакан и добавляли по каплям при перемешивании ~ 2 мл концентрированной H₂SO₄. После прекращения выделения HCl (спустя ~ 3 ч) проводили нагревание раствора на кипящей водяной бане в течение ~ 5 ч. Затем к полученной реакционной массе при охлаждении в ледяной бане добавляли ~ 1 мл H₂O, спустя несколько минут выпадал ярко-желтый осадок **I** ($\sim 0,57$ г), который отделяли фильтрованием.

Для выделения дополнительного количества **I** к маточному раствору добавляли ~ 10 мл ацетона и отфильтровывали полученный осадок ($\sim 0,12$ г) на том же фильтре. Объединенные осадки промывали ацетоном и сушили в токе воздуха. Суммарный выход **I** ~ 95 %.

Соединение **I** было охарактеризовано электронной спектроскопией диффузного отражения и идентифицировано методами ИК спектроскопии и РФА.

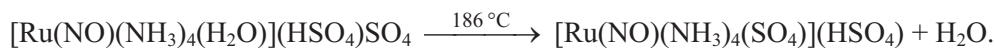
Синтез *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]NO₃·H₂O (II). К насыщенному раствору **I**, приготовленному растворением $\sim 0,5$ г **I** в ~ 1 мл дистиллированной воды, добавляли ~ 1 мл насыщенного раствора NaNO₃. Спустя ~ 1 ч отфильтровывали выпавший ярко-желтый осадок **II**, промывали его 5 — 10 мл ацетона и сушили в токе воздуха. Выход составил ~ 80 %.

Соединение было охарактеризовано методами ИК спектроскопии, РФА, электронной спектроскопии диффузного отражения и СТА.

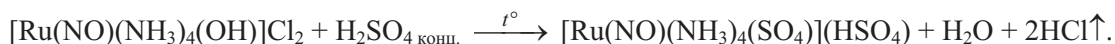
Монокристалл, пригодный для исследования методом РСА, был получен медленным испарением водного раствора **II**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сульфатотетраамминокомплексов I и II. Ранее [17] в литературе сообщалось о получении сульфатоконплекса рутения нитрозотетраамминового ряда *транс*-[Ru(NO)×(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O с выходом ~ 70 %. Это соединение было получено в результате нагревания *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄ до 186 °C:



В настоящей работе мы предлагаем методику синтеза этого соединения с близким к количественному выходом без использования термолиза:

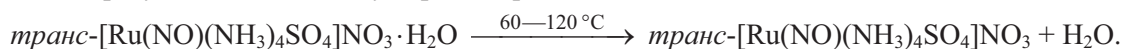


Для получения **I** к твердому *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ мы добавляли концентрированную H₂SO₄ и выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение ~ 3 ч. Эта предварительная подготовка необходима для того, чтобы образующийся хлороводород был максимально удален перед нагреванием. Если реакционную смесь нагревать сразу же после добавления H₂SO₄, образуется значительное количество нерастворимого *транс*-[Ru(NO)×(NH₃)₄Cl]Cl₂, а выход комплекса **I** заметно снижается.

Для получения **II** к насыщенному раствору **I** добавляли NaNO₃, за счет меньшей растворимости нитратная соль выпадала в осадок в виде желтых игольчатых кристаллов.

Исследование термического разложения II. Исследование процесса термолиза **II** проведено в атмосфере гелия, кривые термического анализа представлены на рис. 1.

Первая ступень потери массы в интервале температур 60 — 120 °C сопровождается эндозффе́ктом и отвечает удалению кристаллизационной воды (вычислено $4,8$ %, найдено по TG-кривой $4,8$ %), что подтверждается масс-спектрометрическим исследованием газовой фазы. В результате образуется безводный сульфатотетраамминокомплекс:



По данным ИК спектроскопии и РФА, процесс дегидратации **II** является обратимым и при хранении на воздухе безводная соль вновь превращается в гидрат.

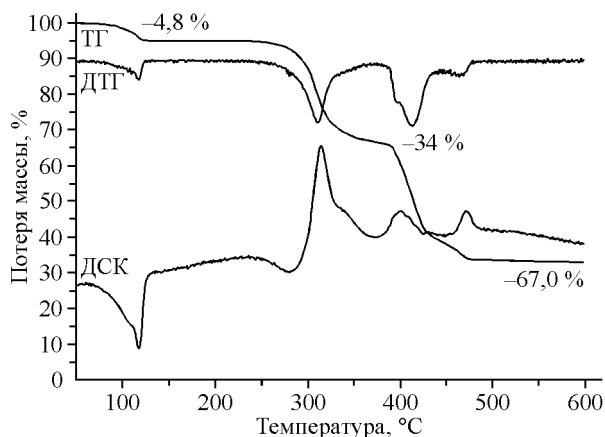


Рис. 1. Кривые термического разложения II

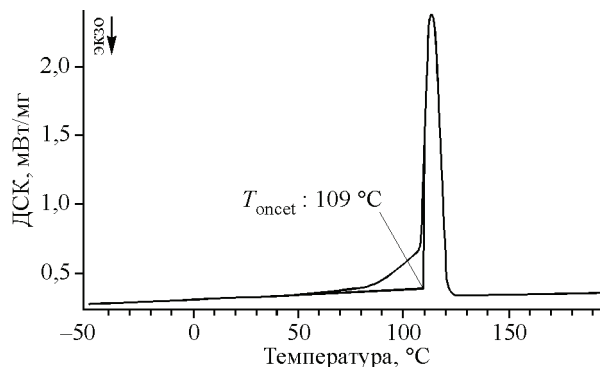


Рис. 2. Дифференциальная сканирующая калориметрия для II

С целью оценки теплоты, поглощаемой на первой стадии, дополнительно проведено калориметрическое исследование образца комплекса II. Завершенность процесса дегидратации проверяли повторным нагревом образцов сразу после первого измерения. Образцы комплекса массой 6—7 мг исследованы в температурном интервале от -90 до 200 °C. В исходных образцах комплекса II на температурной зависимости сигнала ДСК (рис. 2) наблюдается тепловая аномалия, соответствующая потере молекул воды при $T_{\text{onset}} = 109,0 \pm 0,5$ °C; энтальпия реакции дегидратации составляет $\Delta H = 58,9 \pm 1,5$ кДж/моль.

Дальнейшее разложение II имеет сложный характер и протекает в интервале температур 250 — 480 °C. По данным масс-спектрометрии, на этих стадиях термолитиза среди газообразных продуктов обнаруживается N_2 , H_2O , оксиды азота N_2O , NO и NO_2 , а также SO_2 , образующийся при температурах выше 380 °C.

С целью установления возможного состава и строения промежуточного соединения, образующегося при 250 — 380 °C, мы нагрели навеску II до 270 °C и выдержали полученный продукт в течение 3 ч. Потеря массы при этом составила ~ 33 % (найдено по TG-кривой при 380 °C 34 %). Относительная молекулярная масса полученного продукта, рассчитанная по этим данным, составляет ~ 250 а.е.м.

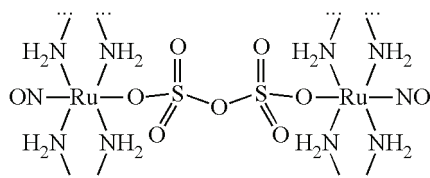
По данным РФА, полученный продукт термолитиза рентгеноаморфен. Частичное растворение его в воде происходит очень медленно и лишь при нагревании на кипящей водяной бане значение pH полученного раствора ~ 3 . Эти данные могут указывать на полимерное строение полученного продукта. Ранее [18, 19] при исследовании промежуточных продуктов термического разложения нитрозоаминокомплексов рутения уже сообщалось об образовании полимерных амидокомплексов $[Ru(NO)Cl(\mu-NH_2)(\mu-Cl)]_n$. В ИК спектре полученного нами продукта термолитиза присутствуют те же полосы, что и для описанного $[Ru(NO)Cl(\mu-NH_2)(\mu-Cl)]_n$: помимо полос колебаний координированной нитрозогруппы ($\nu(NO) = 1880$ cm^{-1}), явно содержатся полосы, обычно относимые к колебаниям молекул координированного аммиака ($\nu(NH) = 3280$ и 3120 cm^{-1} ; $\delta(NH_3) = 1632$ и 1235 cm^{-1}), а также интенсивные полосы при 3231 , 1528 , 1020 и 654 cm^{-1} , отнесенные к колебаниям мостиковых амидогрупп. Похожие полосы поглощения присутствуют также в полимерном амидохлориде ртути: 3200 , 3175 cm^{-1} ($\nu(NH_2)$), 1530 cm^{-1} ($\delta(NH_2)$) и 1022 , 668 cm^{-1} ($\rho(NH_2)$) [20]. Кроме того, в ИК спектре полученного нами продукта термолитиза присутствуют также полосы $\nu(SO) = 1234$, 1128 , 961 cm^{-1} и $\delta(O-S-O) = 1632$ и 1234 cm^{-1} , которые могут указывать на присутствие дисульфат-ионов. Полосы нитрат-ионов и воды в спектре отсутствуют.

Возможное присутствие мостиковых амидогрупп в полученном продукте термолитиза подтверждается также методом ЯМР ^{14}N . В спектре раствора, полученного после обработки про-

Рис. 3. Электронные спектры поглощения I и II

дукта термолитза концентрированной соляной кислотой, содержатся сигналы координированных молекул аммиака (–398 м.д.), нитрозогруппы (–17 м.д.), катионов аммония (–354 м.д.), а также сигнал при –325 м.д., который может быть отнесен к μ -NH₂.

Таким образом, полученный полимерный продукт, вероятнее всего, содержит мостиковые амидогруппы и мостиковые дисульфат-ионы (на присутствие которых указывают данные ИК спектроскопии, а также подкисление раствора при растворении продукта термолитза в воде). Необходимость сохранения наиболее характерного для нитрозокомплексов рутения координационного числа 6, а также значение относительной молекулярной массы полученного продукта ~250 а.е.м. позволяют для полученного полимерного продукта термолитза предположить следующее строение $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\mu\text{-NH}_2)_2\}(\mu\text{-S}_2\text{O}_7)\{\text{Ru}(\text{NO})(\mu\text{-NH}_2)_2\}]_n$ ($M_r = 251$ а.е.м.):



Конечным продуктом термолитза II по данным РФА является смесь Ru и RuO₂ с мольным содержанием металла ~40 %.

Электронная спектроскопия диффузного отражения. Спектры диффузного отражения (ЭСДО) были трансформированы в спектры поглощения с использованием преобразования Кубелки—Мунка (Kubelka—Munk) [12, 13]:

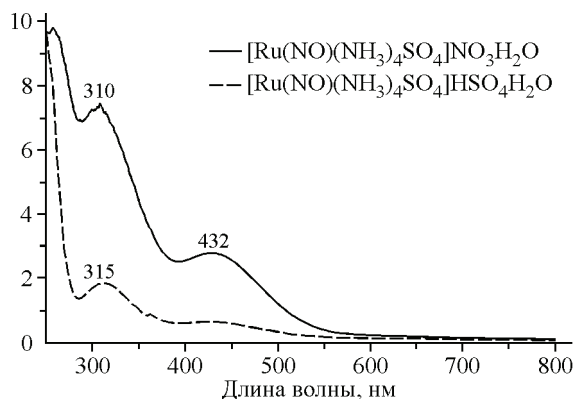
$$F(R) = (1 - R)^2/2R = K/S,$$

где R , K и S — отражение, поглощение и рассеяние соответственно.

Электронные спектры для твердых образцов I и II изображены на рис. 3 и содержат три полосы поглощения. Интенсивные полосы около 250 нм главным образом относятся к электронным переходам переноса заряда с металла на лиганд, в меньшей степени они обусловлены переносом заряда между лигандами. Вторая полоса поглощения в области 350—300 нм может быть отнесена к разрешенному по спину $d-d$ -переходу. Третья слабая и широкая полоса поглощения около 430 нм отвечает смеси двух переходов: один запрещенный по спину переход поля лигандов и один процесс переноса заряда $d-\pi^*(\text{NO})$. Эти отнесения согласуются с литературными данными для октаэдрических *транс*-тетраамминокомплексов нитрозорутения: *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{n+}$, $\text{L} = \text{NH}_3$, OAc^- , Cl^- , OH^- [21], SO_3^{2-} или NO_2^- [22], $\text{P}(\text{OEt})_3$ [23].

Описание кристаллической структуры II. Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений приведены в табл. 1. Кристаллическая структура относится к островному типу, построена из изолированных комплексных катионов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$, внешнесферных нитрат-анионов и молекул кристаллизационной воды. Строение структурных единиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 4. Основные межатомные расстояния и углы представлены в табл. 2.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 854834, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



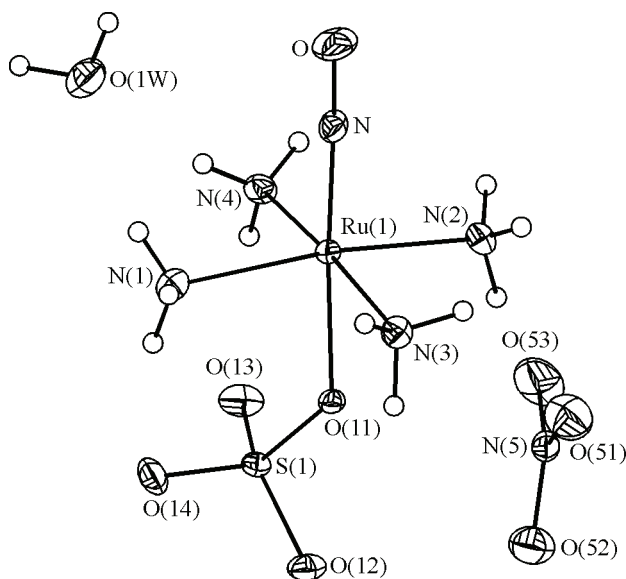
Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для II

Атом	x	y	z	U_{eq}^*
Ru(1)	-0,00289(3)	0,040450(14)	0,571824(12)	0,00924(5)
S(1)	0,36464(8)	0,04230(5)	0,41393(4)	0,01106(12)
N	-0,1969(3)	0,00346(18)	0,64786(16)	0,0145(5)
O	-0,3226(3)	-0,02270(17)	0,69876(15)	0,0275(5)
N(1)	0,1809(4)	-0,0781(2)	0,62876(18)	0,0139(5)
N(2)	-0,1560(4)	0,1640(2)	0,50294(19)	0,0149(5)
N(3)	0,1101(4)	0,1481(2)	0,67697(18)	0,0135(5)
N(4)	-0,0908(4)	-0,0604(2)	0,45511(18)	0,0144(5)
O(11)	0,2232(2)	0,09409(14)	0,48766(12)	0,0110(4)
O(12)	0,4916(4)	0,12609(14)	0,37646(12)	0,0181(4)
O(13)	0,2479(3)	-0,00621(17)	0,33374(13)	0,0185(4)
O(14)	0,4756(3)	-0,03857(16)	0,46888(13)	0,0196(4)
N(5)	0,0815(3)	0,27611(19)	0,25529(18)	0,0177(5)
O(51)	0,0383(3)	0,29520(18)	0,34279(14)	0,0311(6)
O(52)	0,2478(3)	0,30047(17)	0,22124(16)	0,0282(5)
O(53)	-0,0385(3)	0,2360(2)	0,19553(19)	0,0414(7)
O(1W)	-0,1159(4)	-0,24831(18)	0,57933(19)	0,0290(5)

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

Геометрия комплексного катиона очень близка к найденной ранее для *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO}) \times (\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{HSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [17]. Координационный полиэдр рутения — слегка искаженный октаэдр RuN_5O . Сульфат-ион монодентатно координирован к атому рутения в *транс*-положении к нитрозогруппе. Расстояние $\text{Ru}-\text{OSO}_3$ 2,028 Å, угол $\text{N}_{\text{NO}}-\text{Ru}-\text{OSO}_3$ составляет 175,9°. Фрагмент $\text{Ru}-\text{NO}$ практически линейный (угол $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ равен 178,5°), расстояния $\text{Ru}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$ равны 1,735 и 1,144 Å соответственно. В экваториальной плоскости октаэдра находятся четыре молекулы аммиака со средним значением длин связей $\text{Ru}-\text{N}_{\text{NH}_3}$ 2,10 Å. Валентные углы,



образованные атомами в экваториальной плоскости координационной сферы типа $\text{N}_{\text{NH}_3}-\text{Ru}-\text{N}_{\text{NH}_3}$, отклоняются от 90° не более чем на 0,8°, все углы типа $\text{N}_{\text{NO}}-\text{Ru}-\text{N}_{\text{NH}_3}$ несколько больше 90° и находятся в пределах 92,8—94,3°, наблюдаемое отклонение обусловлено стерическим влиянием координированного сульфат-иона. Атом рутения смещен из экваториальной плоскости N_4 в сторону нитрозогруппы на ~0,1 Å. В координированном сульфат-ионе длина связи $\text{S}-\text{O}(11)$ с координированным кислородом

Рис. 4. Строение комплексного катиона *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ и внешнесферных частиц NO_3^- и H_2O в соединении II

Основные межатомные расстояния и углы в II

Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.			
Ru(1)—N	1,735(2)	N—Ru(1)—O(11)	175,87(9)	N(1)—Ru(1)—N(3)	90,14(10)
Ru(1)—O(11)	2,0279(17)	N—Ru(1)—N(2)	94,30(11)	N(4)—Ru(1)—N(3)	173,27(10)
Ru(1)—N(2)	2,094(2)	O(11)—Ru(1)—N(2)	83,63(9)	O(12)—S(1)—O(13)	112,24(11)
Ru(1)—N(1)	2,100(2)	N—Ru(1)—N(1)	93,09(10)	O(12)—S(1)—O(14)	111,68(12)
Ru(1)—N(4)	2,100(2)	O(11)—Ru(1)—N(1)	89,01(9)	O(13)—S(1)—O(14)	110,62(12)
Ru(1)—N(3)	2,102(2)	N(2)—Ru(1)—N(1)	172,61(10)	O(12)—S(1)—O(11)	106,58(11)
S(1)—O(12)	1,459(2)	N—Ru(1)—N(4)	92,85(10)	O(13)—S(1)—O(11)	107,67(11)
S(1)—O(13)	1,4688(19)	O(11)—Ru(1)—N(4)	90,69(8)	O(14)—S(1)—O(11)	107,78(10)
S(1)—O(14)	1,4698(19)	N(2)—Ru(1)—N(4)	89,18(10)	O—N—Ru(1)	178,5(2)
S(1)—O(11)	1,5268(17)	N(1)—Ru(1)—N(4)	90,27(10)	S(1)—O(11)—Ru(1)	134,08(11)
N—O	1,144(3)	N—Ru(1)—N(3)	93,84(10)	O(51)—N(5)—O(53)	121,8(2)
N(5)—O(51)	1,227(3)	O(11)—Ru(1)—N(3)	82,60(8)	O(51)—N(5)—O(52)	120,7(2)
N(5)—O(53)	1,252(3)	N(2)—Ru(1)—N(3)	89,55(10)	O(53)—N(5)—O(52)	117,5(2)
N(5)—O(52)	1,263(3)				

равна 1,527 Å, длины связей S—O с терминальными атомами кислорода несколько короче, их среднее значение составляет 1,466 Å. Разброс в валентных углах при атоме серы укладывается в интервал 106,6—112,2°. Все полученные значения углов и длин связей являются обычными для нитрозоамминокомплексов рутения [24—26].

Геометрические характеристики внешнесферных нитрат-ионов обычные для комплексов нитрозорутения [27, 28]: длины связей N—O и валентные углы O—N—O лежат в интервалах 1,227—1,263 Å и 117,5—121,8° соответственно.

В кристаллах структурные фрагменты связаны между собой водородными связями (рис. 5). Молекулы кристаллизационной воды образуют водородные связи с атомами кислорода нитрат- и сульфат-ионов, а также с координированными молекулами аммиака. Оценки расстояний

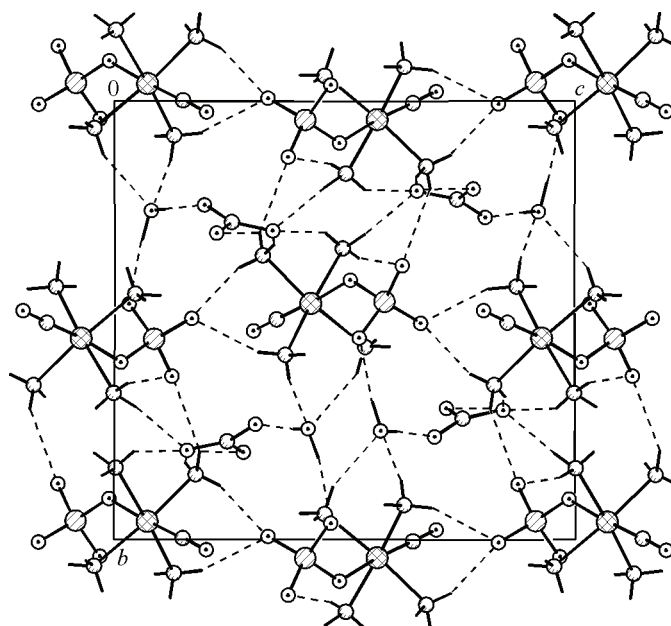


Рис. 5. Упаковка частиц в кристалле II (проекция вдоль оси *X*)

O...O лежат в интервале 1,96—2,84 Å, расстояний N...O — 2,18—3,03 Å. Кратчайшие расстояния между центрами комплексных катионов Ru...Ru составляют 6,596 Å.

Таким образом, были предложены методики получения *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]×(HSO₄)·H₂O и *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]NO₃·H₂O с высокими выходами. Строение соединения с нитрат-ионом во внешней сфере установлено методом РСА. Термическое разложение этого соединения проходит через стадии образования *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]NO₃ — полимерного продукта, содержащего мостиковые амидогруппы и дисульфат-ионы, и приводит к образованию смеси металлического рутения и его диоксида. Методом ДСК проведена оценка теплового эффекта реакции дегидратации, происходящей при нагревании до 120 °С ($\Delta H = 58,9 \pm \pm 1,5$ кДж/моль).

Авторы выражают благодарность к.х.н. И.В. Королькову за проведение дифракционного эксперимента, С.В. Ткачеву за регистрацию спектра ЯМР ¹⁴N, И.В. Юшиной за регистрацию спектров СДО.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-31314).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kusch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // J. Cluster Sci. — 2007. — **17**. — P. 303.
2. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // Chem. Phys. — 2007. — **340**, N 1-3. — P. 211.
3. Clarke M.J. // Coord. Chem. Rev. — 2002. — **232**. — P. 69.
4. Torsoni A.S., Barros B.F., Toledo J.C. et al. // Nitric Oxide Biol. Chem. — 2002. — **6**, N 3. — P. 247.
5. Barros B.F., Toledo J.C., Franco D.W. et al. // Nitric Oxide Biol. Chem. — 2002. — **7**, N 1. — P. 50.
6. Zanichelli P.G., Estrela H.F.G., Spadari-Bratfisch R.C. et al. // Nitric Oxide Biol. Chem. — 2007. — **16**, N 2. — P. 189.
7. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 1. — С. 114.
8. П'ин М.А., Куратиева Н.В., Кириченко О.А. et al. // Acta Crystallogr. — 2005. — **E61**, Part 06. — P. i126.
9. Pozio A., Silva R.F., Franchesco M.D. et al. // Electrochim. Acta. — 2002. — **48**. — P. 255.
10. Chu D., Gilman S. // J. Electrochem. Soc. — 1996. — **143**, N 5. — P. 1685.
11. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. // Журн. неорган. химии. — 2008. — **53**, № 7. — С. 1152.
12. Kubelka P., Munk F.Z. // Tech. Phys. — 1931. — **12**. — P. 593.
13. Tauc J. // Mater. Res. Bull. — 1970. — **5**. — P. 721.
14. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. — NETZSCH-Gerätebau — Bayern, Germany, 2005.
15. OriginPro 7.5. SR0 v.7.5714 B(714). — OriginLab Corporation — Northampton, USA, 2003.
16. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-1, University of Göttingen, 1997.
17. Махиня А.Н., Шушарина Е.А., Байдина И.А., Ильин М.А. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 5. — С. 973.
18. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. неорган. химии. — 2007. — **52**, № 1. — С. 71.
19. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 6. — С. 1128.
20. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 5-th Edition. Part B. — N. Y.—Chichester-Weinheim etc.: Wiley-Interscience, 1997. — P. 13.
21. Schreiner A.F., Lin S.W., Hauser P.J. et al. // Inorg. Chem. — 1972. — **11**. — P. 880.
22. Gomes M.G., Davanzo C.U., Silva S.C. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1998. — P. 601.
23. Lopes L.G.F., Castellano E.E., Ferreira A.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 2005. — **358**. — P. 2883.
24. Gorelsky S.I., Silva S.C., Lever A.B.P., Franco D.W. // Inorg. Chim. Acta. — 2000. — **300-302**. — P. 698.
25. Емельянов В.А., Байдина И.А., Ильин М.А., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 2. — С. 385.
26. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 6. — С. 1242.
27. Ильин М.А., Кабин Е.В., Емельянов В.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 2. — С. 341.
28. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 7. — С. 78.