

УДК 542.06:546.96:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
транс-[Ru(NO)(NH₃)₄SO₄]ClO₄ И [Ru(NO)(NH₃)₄SO₄][Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]HSO₄·H₂O

А.Н. Махиня^{1,2}, М.А. Ильин^{1,2}, И.А. Байдина¹, И.В. Корольков^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sas.fen@mail.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 августа 2015 г.

При добавлении насыщенного раствора NaClO₄ к раствору *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄SO₄]×H₂O с выходом ~80 % была получена перхлоратная соль *транс*-[Ru(NO)×(NH₃)₄SO₄]ClO₄ (**I**). Нагревание *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄ при температуре ~220 °C приводит к полному удалению координированной воды и частичному удалению молекул аммиака. При последовательной обработке продукта термолиза серной и соляной кислотами были получены кристаллы [Ru(NO)(NH₃)₄SO₄][Ru(NO)×(NH₃)₃Cl(SO₄)]HSO₄·H₂O (**II**). Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение полученных соединений: для **I** — пр. гр. P2₁/c, *a* = 6,6949(9), *b* = 13,7049(19), *c* = 12,8641(17) Å, β = 101,028(4)°; для **II** — пр. гр. P2₁/c, *a* = 14,1304(4), *b* = 12,4908(3), *c* = 11,6264(3) Å, β = 94,1980(10)°.

DOI: 10.15372/JSC20160618

Ключевые слова: рутений, нитрозокомплексы, аминокомплексы, сульфатокомплексы, хлорокомплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из наиболее активно развивающихся направлений химии нитрозокомплексов рутения связано с их способностью к образованию долгоживущих метастабильных изомеров [1—3]. Эти изомеры отличаются способом координации нитрозогруппы к атому рутения. В стабильном состоянии группа NO координирована к переходному металлу атомом азота. При облучении видимым светом исходного нитрозокомплекса образуются изомеры, в которых NO координируется либо атомом кислорода (состояние MS1), либо одновременно атомом кислорода и атомом азота (состояние MS2). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для получения гибридных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке, помимо фотохромных, другие свойства, такие как проводимость или магнетизм [4, 5]. Для развития этого направления прежде всего требуется возможно более полная информация о методах получения, строении и свойствах исходных нитрозокомплексов. Настоящая работа посвящена синтезу и установлению кристаллического строения соединений, содержащих комплексный катион *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄SO₄]⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные [Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)HSO₄ и [Ru(NO)(NH₃)₄SO₄]HSO₄·H₂O были получены из *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ по описанным в литературе методикам [6, 7].

Синтез транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]ClO₄ (I). Растворили ~0,5 г ($1,2 \cdot 10^{-3}$ моль) транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]HSO₄·H₂O в ~1 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавили ~1 мл насыщенного раствора NaClO₄. Спустя ~1 ч выпавший ярко-желтый осадок I отфильтровали, промыли 1—2 мл холодной воды, таким же объемом ацетона и высушили в токе воздуха (выход ~80 %). Монокристаллы, пригодные для исследования методом РСА, были получены медленным испарением водного раствора I.

Синтез [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)][Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]HSO₄·H₂O (II). Навеску ~1 г ($2,4 \times 10^{-3}$ моль) транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)HSO₄ помещали в кварцевую чашу и, накрыв ее часовым стеклом, нагревали в муфельной печи при температуре 220 °C в течение ~4 ч. Полученный продукт растворяли в ~2 M H₂SO₄ и отделяли выпавший осадок транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]HSO₄·H₂O. Оставшийся маточный раствор обрабатывали концентрированной соляной кислотой при нагревании, затем раствор упаривали до минимального объема (1—2 мл). Выпавший осадок (~0,1 г) отделяли на стеклянном пористом фильтре и растворяли в минимальном количестве воды. Медленным испарением части растворителя из водного раствора были получены красно-оранжевые кристаллы [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O и оранжевые кристаллы II, пригодные для РСА.

ИК спектры образцов в таблетках с KBr регистрировали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 4000—375 cm⁻¹.

Рентгенографические исследования соединений 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 50° при комнатной температуре. Образцы наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы. Дифрактограммы соединений полностью проиндексированы по данным монокристалльных исследований, что подтверждает однофазность выделенных продуктов.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex CCD (MoK_α-излучение). Структуры решены методом тяжелого атома и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении, атомы водорода заданы геометрически в идеализированных позициях — изотропно. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [8]. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами 1416860 и 854835 (http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I удается получить с высоким выходом в результате обменной реакции, поскольку растворимость в воде исходного транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]HSO₄·H₂O значительно выше, чем образующейся перхлоратной соли.

В ИК спектре соединения I присутствуют полосы (cm⁻¹): 3264 с, 3125 пл ν(NH₃); 2926 сл ν(H₃O⁺); 1892 ос ν(NO); 1618ср δ(H₂O); 1341ср, 1307ср δ(NH₃); 1219, 1189, 1133, 1053, 1024ср ν(SO₄^{коорд.}, HSO₄^{коорд.}); 1100 с ш ν(ClO₄^{внешн.}); 959 с ν(SO₄^{внешн.}); 836ср ρ(NH₃); 660 сл, 602ср, ν(Ru—NO), δ(Ru—NO); 640ср δ(SO₄^{коорд.}); 622 с δ(ClO₄^{внешн.}); 581ср δ(SO₄^{внешн.}); 488 сл ν(Ru—NH₃).

Ранее [9] нами подробно было изучено термическое разложение транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)HSO₄. Отмечалось, что при нагревании до 186 °C происходит потеря координированной молекулы воды:



Дальнейшее нагревание приводит к удалению координированных молекул аммиака, при этом, благодаря наличию во внешней сфере гидросульфат-иона, удаление первой молекулы аммиака происходит при относительно невысокой температуре (220 °C), что позволило выделить триамминокомплекс [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O [9].

Таблица 1

Кристаллографические данные и основные параметры уточнения

Характеристика	I	II
Соединение	<i>транс</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ SO ₄]ClO ₄	[Ru(NO)(NH ₃) ₄ SO ₄] ₂ [Ru(NO)(NH ₃) ₃ Cl(SO ₄)]-HSO ₄ ·H ₂ O
Температура, К	150(2)	150(2)
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β , град.	6,6949(9), 13,7049(19), 12,8641(17); 101,028(4)	14,1304(4), 12,4908(3), 11,6264(3); 94,1980(10)
Пространственная группа <i>Z</i> ; <i>V</i> , Å ³	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4; 1158,5(3)	4; 2046,55(9)
μ , мм ⁻¹	2,263	2,350
<i>F</i> (000)	1,812	2,000
	784	1440
Диапазон θ , град.	от 2,97 до 33,33	от 2,40 до 30,05
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-10 \leq h \leq 7$, $-18 \leq k \leq 21$, $-19 \leq l \leq 19$	$-19 \leq h \leq 18$, $-17 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 16$
Измерен. / независ. рефлексов [<i>R</i> (int)]	14533 / 4456 0,0340	14529 / 5977 0,0263
Область съемки по θ , град.	25,25	25,00
Полнота сбора данных, %	99,9	99,5
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	202	368
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,017	1,040
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0253 / 0,0508	0,0268 / 0,0698
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (все данные)	0,0355 / 0,0529	0,0307 / 0,0717

При повторении эксперимента по термолизу нам удалось закристаллизовать ранее не описанное соединение II, в котором присутствуют одновременно тетра- и триамминокомплекс.

ИК спектр II содержит полосы (см⁻¹): 3536 с, 3447 с ν(H₂O); 3264 с, 3125 пл ν(NH₃); 2926 сл ν(OH^{вод. связь}); 1911, 1890 ос ν(NO); 1632, 1618, 1576 ср δ(H₂O); 1340, 1316, 1307, 1295 ср δ(NH₃); 1219, 1189, 1053, 1043, 1133, 1024 с ν(SO₄^{коорд.}, HSO₄^{коорд.}); 959, 955 с ν(SO₄^{внешн.}); 880, 836 ср ρ(NH₃); 660, 620 сл ν(Ru—NO), δ(Ru—NO); 640 ср δ(SO₄^{коорд.}); 602 ср, 581 ср δ(SO₄^{внешн.}); 480, 488 сл ν(Ru—NH₃). Положения полос в спектре хорошо согласуются с таковыми для большинства известных нитрозоамминокомплексов рутения [10—12].

Соединения I и II были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Строение комплексных частиц и их внешнесферного окружения с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1.

Кристаллическая структура I построена из комплексных катионов [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]⁺ и анионов ClO₄⁻. Структура II содержит как комплексные катионы [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]⁺, так и нейтральные комплексные частицы [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)], а также внешнесферные гидросульфат-ионы и молекулы кристаллизационной воды.

Поскольку строение комплексных катионов [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]⁺ в структурах I и II практически не отличаются, сравним лишь геометрию комплексных частиц [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)]⁺ (*a*) и [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)] (*b*). Основные межатомные расстояния и валентные углы в этих частицах приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Центральный атом Ru в комплексных частицах (*a*) и (*b*) имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение, образованное атомом кислорода сульфат-иона, атомом азота нитрозогруппы и четырьмя атомами азота молекул амиака (для *a*) или тремя атомами азота молекул амиака и атомом хлора (для *b*), лежащими в экваториальной плоскости. В обеих частицах сульфат-ион находится в *транс*-положении к нитрозогруппе.

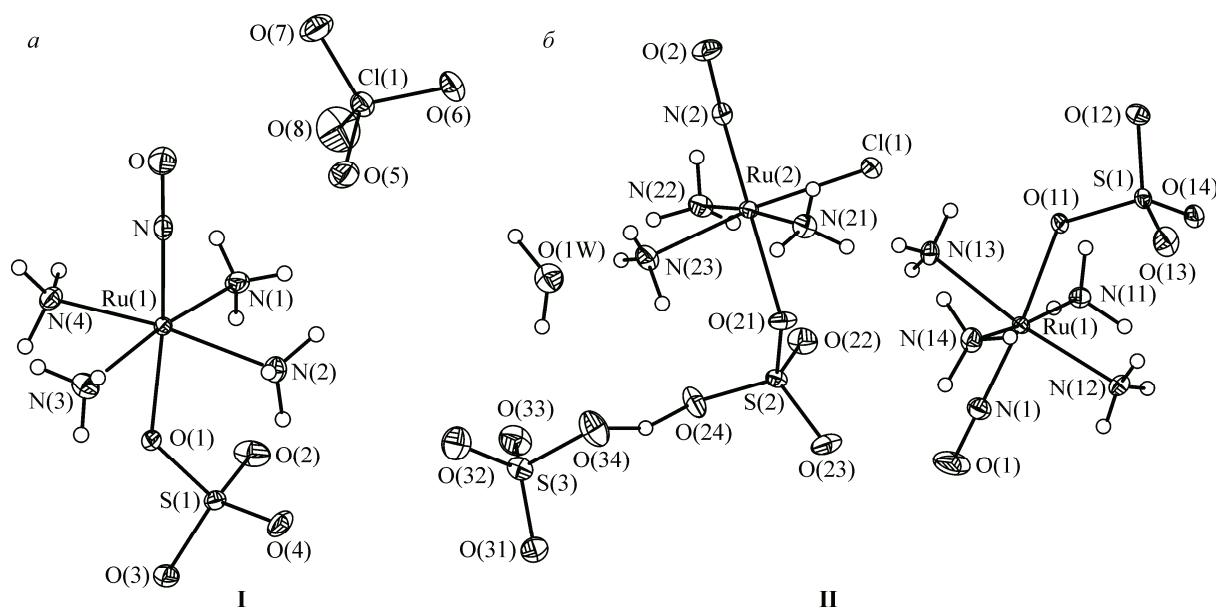


Рис. 1. Строение комплексных частиц и внешнесферного окружения в I (a) и II (б)

Расстояния Ru—N_(NH₃) в комплексных частицах (a) и (б) лежат в интервале 2,09—2,11 Å, атом рутения выходит из среднеквадратичной экваториальной плоскости в сторону нитрозогруппы на ~0,1 Å. Расстояния Ru(1)—N и N—O в структурах составляют ~1,73 и ~1,15 Å соответственно. Эти значения характерны для известных нитрозоамминокомплексов рутения [13, 14]. Расстояние Ru(1)—O(1) между центральным атомом и координированным сульфат-ионом составляет 2,028 (для a) и 2,033 Å (для б), что немножко короче, чем в [Ru(NO)(PPh₃)₂Cl×x(SO₄)] (Ru—O 2,079 Å), в котором сульфат-ион координирован бидентатно [15]. В сульфат-ионе длина связи с координированным кислородом составляет ~1,52 Å, остальные три — близки, их среднее значение составляет ~1,47 Å. Разброс в валентных углах укладывается в интервал 106,3—111,5°.

Длина связи Ru(1)—Cl(1) в комплексе (a) составляет 2,378 Å, что близко к аналогичному значению для известных амминокомплексов нитрозорутения с хлорид-ионом в экваториальной плоскости [14, 16].

Таблица 2

Основные межатомные расстояния (*d*, Å) и углы (ω , град.)
в комплексном катионе $[Ru(NO)(NH_3)_4(SO_4)]^+$ (a)

Расстояние	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Ru(1)—N	1,724(2)	N—Ru(1)—O(1)	174,9(1)	O(1)—Ru(1)—N(2)	90,8(1)
Ru(1)—O(1)	2,015(1)	N—Ru(1)—N(4)	92,6(1)	N(4)—Ru(1)—N(2)	173,5(1)
Ru(1)—N(4)	2,097(2)	O(1)—Ru(1)—N(4)	82,7(1)	N(3)—Ru(1)—N(2)	92,1(1)
Ru(1)—N(3)	2,109(2)	N—Ru(1)—N(3)	94,2(1)	N(1)—Ru(1)—N(2)	88,8(1)
Ru(1)—N(1)	2,087(2)	O(1)—Ru(1)—N(3)	83,58(1)	O—N—Ru(1)	178,2(2)
Ru(1)—N(2)	2,114(2)	N(4)—Ru(1)—N(3)	87,1(1)	O(3)—S(1)—O(2)	111,8(1)
N—O	1,150(2)	N—Ru(1)—N(1)	93,4(1)	O(3)—S(1)—O(4)	111,3(1)
S(1)—O(1)	1,532(1)	O(1)—Ru(1)—N(1)	88,7(1)	O(2)—S(1)—O(4)	111,4(1)
S(1)—O(2)	1,463(1)	N(4)—Ru(1)—N(1)	91,2(1)	O(3)—S(1)—O(1)	105,9(1)
S(1)—O(3)	1,459(1)	N(3)—Ru(1)—N(1)	172,2(1)	O(2)—S(1)—O(1)	108,5(1)
S(1)—O(4)	1,465(1)	N—Ru(1)—N(2)	93,9(1)	O(4)—S(1)—O(1)	107,7(1)

Таблица 3

Основные межатомные расстояния (d , Å) и углы (ω, град.)
в комплексной частице $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)]$ (б)

Расстояние	d	Угол	ω	Угол	ω
Ru(2)—N(2)	1,729(2)	N(2)—Ru(2)—O(21)	176,7(1)	N(21)—Ru(2)—Cl(1)	88,2(1)
Ru(2)—O(21)	2,020(2)	N(2)—Ru(2)—N(23)	94,6(1)	N(22)—Ru(2)—Cl(1)	89,6(1)
Ru(2)—N(21)	2,102(2)	O(21)—Ru(2)—N(23)	85,3(1)	N(23)—Ru(2)—Cl(1)	173,9(1)
Ru(2)—N(22)	2,097(2)	N(2)—Ru(2)—N(22)	93,0(1)	O(24)—S(2)—O(23)	111,6(1)
Ru(2)—N(23)	2,083(2)	O(21)—Ru(2)—N(22)	90,4(1)	O(24)—S(2)—O(22)	110,3(1)
Ru(2)—Cl(1)	2,398(1)	N(23)—Ru(2)—N(22)	91,0(1)	O(23)—S(2)—O(22)	112,1(1)
S(2)—O(24)	1,469(2)	N(2)—Ru(2)—N(21)	94,2(1)	O(24)—S(2)—O(21)	108,2(1)
S(2)—O(23)	1,461(21)	O(21)—Ru(2)—N(21)	82,4(1)	O(23)—S(2)—O(21)	105,1(1)
S(2)—O(22)	1,453(2)	N(23)—Ru(2)—N(21)	90,4(1)	O(22)—S(2)—O(21)	109,4(1)
S(2)—O(21)	1,523(1)	N(22)—Ru(2)—N(21)	172,5(1)	S(2)—O(21)—Ru(2)	134,7(1)
N(2)—O(2)	1,141(3)	N(2)—Ru(2)—Cl(1)	91,5(1)	O(2)—N(2)—Ru(2)	177,2(2)
				O(21)—Ru(2)—Cl(1)	88,6(1)

Угол O—N—Ru(1) в структурах составляет $\sim 178^\circ$, а угол N—Ru(1)—O(1) 174° (для **а**) и 178° (для **б**). Эти значения являются обычными для нитрозокомплексов рутения [13—17]. Валентные углы, образованные атомами в экваториальной плоскости координационной сферы типа N(1)—Ru(1)—N(2), близки к 90° (отклоняются на $\pm 1,2^\circ$), в то время как углы O(1)—Ru(1)—N(1) и O(1)—Ru(1)—N(2) в комплексе **(а)** заметно меньше 90° ($81,5$ и $83,1^\circ$ соответственно). В комплексной частице **(б)** отклонение в углах менее выражено, однако все же имеется тенденция к уменьшению величин углов O(1)—Ru(1)—N(2) ($86,6^\circ$) и O(1)—Ru(1)—N(2) ($87,2^\circ$).

Структура **II** — островная, построена из комплексных катионов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ и анионов ClO_4^- , находящихся в общих положениях. Общая упаковка структуры вдоль направления Z приведена на рис. 2. В кристалле структурные фрагменты связаны многочисленными водородными связями N—H···O, в которых участвуют атомы кислорода сульфат- и перхлорат-ионов и все молекулы координированного аммиака, оценки расстояний N···O для этих связей лежат в области 2,89—3,21 Å. Между атомами кислорода нитрозогруппы и перхлорат-иона присутствуют межмолекулярные контакты с оценками 2,80 и 2,93 Å. Кратчайшие расстояния между центральными атомами Ru в структуре лежат в интервале 6,486—7,383 Å. В анионе ClO_4^- максимальное различие длин связей Cl—O (1,430—1,446 Å) не превышает 0,016 Å, среднее значение валентных углов — $109,5^\circ$.

В кристаллической структуре **II** (рис. 3) комплексные частицы упакованы слоями, перпендикулярными направлению Z. Между слоями располагаются внешнесферные гидросульфат-ионы и молекулы воды, связанные широкой сетью водородных связей с координированными сульфат-ионами. Оценка

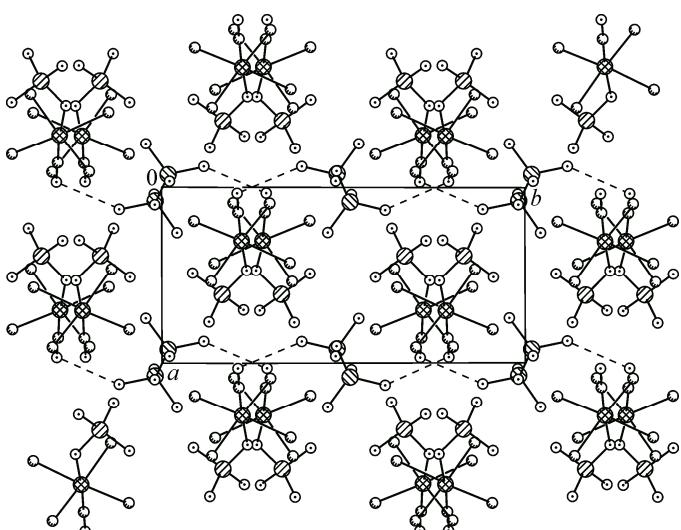


Рис. 2. Упаковка частиц в кристалле I (проекция вдоль оси z)

Рис. 3. Упаковка частиц в кристалле II (проекция вдоль оси у)

расстояний O···O между молекулой воды и гидросульфат-ионом составляет $\sim 2,92 \text{ \AA}$, а оценка длины водородных связей между координированным сульфат-ионом в комплексе $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)]^+$ и внешнесферным гидросульфат-ионом составляет $\sim 2,52 \text{ \AA}$. Между комплексными частицами также присутствуют водородные связи, образованные координированными сульфат-ионами и координированными молекулами аммиака соседних комплексных частиц, оценки расстояний O···N составляют 2,8—2,9 \AA .

Таким образом, были получены и структурно охарактеризованы новые примеры нитрозоамминокомплексов рутения, содержащие координированные сульфат-ионы в транс-положении к нитрозогруппе. Выделение соединения II, в котором присутствуют одновременно тетра- и триамминокомплексы, подтвердило предложенные ранее схемы реакций, происходящих при термическом разложении *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)\text{HSO}_4$.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой и Л.А. Шелудяковой за регистрацию ИК спектров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31314\15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woike T., Kirchner W., Shetter G. et al. // Opt. Commun. – 1994. – **106**. – P. 6.
2. Coppens P., Novozhilova I., Kovalevsky A. // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 861.
3. Schaniel D., Woike T., Delley B. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 1164.
4. Kushch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // J. Cluster Sci. – 2006. – **17**. – P. 303.
5. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // Chem. Phys. – 2007. – **340**. – P. 211.
6. Emel'yanov V.A., Virovets A.V., Baidina I.A. et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2001. – **4**. – P. 33.
7. Махиня А.Н., Ильин М.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 331.
8. Sheldrick G.M. SHELLX-97, Release 97-1, University of Göttingen, 1997.
9. Махиня А.Н., Шушарина Е.А., Байдина И.А., Ильин М.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 973.
10. Mercer E.E., McAlister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. – 1966. – **5**, N 11. – P. 1881.
11. Светлов А.А., Синицын Н.М., Кравченко В.В. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **34**, № 4. – С. 953.
12. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1128.
13. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 1. – С. 67.
14. Emel'yanov V.A., Baidina I.A., Il'in M.A., Gromilov S.A. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 385.
15. Reed J., Soled S. L., Eisenberg R. // Inorg. Chem. – 1974. – **13**, N 12. – P. 3001.
16. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 105.
17. Gorelsky S.I., Silva S.C., Lever A.B.P., Franco D.W. // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – **300-302**. – P. 698.

