

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91:546.96:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕНТАХЛОРОАКВАРУТЕНАТА(III) АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$

© 2008 В.А. Емельянов*, А.В. Вировец, И.А. Байдина

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

Статья поступила 4 августа 2007 г.

С доработки — 26 ноября 2007 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение пентахлороакварутената аммония. Структура построена из комплексных анионов $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и катионов NH_4^+ . Соединение получено в виде мелких кристаллов темно-красного цвета, устойчивых при хранении на воздухе.

Ключевые слова: рутений, хлорокомплексы, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

В настоящее время известны кристаллические структуры четырех солей аква- и нитрозо-пентахлорокомплексов рутения, имеющих близкие параметры кристаллической решетки: $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (**1**), $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ (**2**), $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (**3**) и $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (**4**). Однако в литературе имеются некоторые разночтения, связанные с выбором пространственных групп. Так, для изоструктурных калиевых солей **1** и **2** Т.С. Ходашовой в начале 60-х годов прошлого века была предложена центросимметричная группа $Pnma$ [1–3]. В 1972 г. Веал и Ходжсон провели уточнение структуры калиевой и аммониевой солей аниона $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ [4, 5], так как длина связи N—O, установленная в [1], оказалась заметно больше, чем в остальных нитрозо-соединениях рутения. Они обнаружили, что соли **1** и **3** также изоструктурны, и предположили, что они кристаллизуются в нецентросимметричной группе $P2_12_12_1$, поскольку обнаружили слабые отражения, которые должны отсутствовать в случае группы $Pnma$. Двадцать лет спустя Рэдлингер с соавторами вернулся к соединению **1**, исследовав его структуру методом порошковой дифракции нейтронов [6], и снова предложил для него пространственную группу $Pnma$. В 1997 г. Хоманен с сотрудниками провел рентгеноструктурный анализ соединения **4**, о чем сообщил в работе [7]. Работа была посвящена исследованию бипиридилных комплексов нитрозо-рутения, и авторы не стали обсуждать структуру **4**, ограничившись ссылкой на то, что она оказалась очень похожа на структуру калиевой соли, описанную Веалом и Ходжсоном [4]. Депонировав CIF-файл в электронный архив Supplementary Materials журнала Inorganic Chemistry, авторы [7] для структуры **4** предложили пространственную группу $Pna2_1$.

В 2004 г. С.А. Громиловым [8] было установлено, что взаимное расположение комплексных анионов в структуре $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ (**5**), так же как и в структурах **1** и **3**, можно описать слабоискаженной ромбоэдрической подъячейкой. Индексирование дифрактограммы было проведено автором на основании полученных нами параметров элементарной ячейки, которые оказались близки к параметрам соединений **1–4**.

Целью настоящей работы было исследование строения соединения **5** методом рентгеноструктурного анализа и обсуждение вопроса о пространственных группах, в которых кристаллизуются соединения **1–5**.

Экспериментальная часть. Красные кристаллы пентахлороакварутената(III) аммония получены нами с низким выходом как побочный продукт в ходе синтеза нитрозоамминокомплекс-

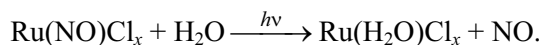
* E-mail: eva@che.nsk.su

Межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в комплексном анионе соединения **5**

Расстояние	d	Угол	ω	Угол	ω
Ru(1)—O(1)	2,106(5)	O(1)—Ru(1)—Cl(1)	91,05(17)	Cl(1)—Ru(1)—Cl(3)	179,79(8)
Ru(1)—Cl(1)	2,370(2)	O(1)—Ru(1)—Cl(2)	178,70(17)	Cl(1)—Ru(1)—Cl(4)	89,85(4)
Ru(1)—Cl(2)	2,383(2)	O(1)—Ru(1)—Cl(3)	88,74(17)	Cl(2)—Ru(1)—Cl(3)	89,95(7)
Ru(1)—Cl(3)	2,336(2)	O(1)—Ru(1)—Cl(4)	88,73(4)	Cl(2)—Ru(1)—Cl(4)	91,27(4)
Ru(1)—Cl(4)	2,366(2)	Cl(1)—Ru(1)—Cl(2)	90,26(7)	Cl(3)—Ru(1)—Cl(4)	90,14(4),

сов рутения. При взаимодействии $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5]$ с водным раствором аммиака образуется соединение $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ и раствор смеси полимерных нитрозогидроксоамминоккомплексов рутения [9]. Мы обработали этот раствор равным объемом концентрированной соляной кислоты, отделили образовавшийся осадок $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, а маточный раствор испарили досуха на водяной бане. Полученный остаток был обработан водой, малорастворимый комплекс *гран*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ отделен фильтрованием, а образовавшийся бледно-розовый раствор испарен на воздухе при комнатной температуре. Помимо бесцветных кристаллов NH_4Cl в остатке от испарения раствора было обнаружено небольшое количество красных кристаллов соединения **5**. Идентификация полученных в ходе эксперимента продуктов проведена нами методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа в сопоставлении с данными, приведенными для этих веществ в работах [8—11].

Известно, что нитрозосоединения рутения отличаются повышенной устойчивостью, и группировка RuNO^{3+} может быть разрушена только в очень жестких условиях. Образование небольшого количества не содержащего нитрозогруппы комплекса в ходе проведенных нами экспериментов связано с фотолизом нитрозохлоридов рутения, описанным в [12, 13] и идущим в незначительной степени даже при естественном освещении:



Рентгеноструктурный анализ проведен на монокристалле комплекса **5** размерами 0,12×0,16×0,26 мм. Трехмерный набор интенсивностей получен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, область углов θ от 1,72 до 30°, 1228 независимых отражений) при комнатной температуре. Учет поглощения осуществлен по данным Ψ -сканирования двух рефлексов. Кристаллографические данные: $\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{ORu}$, $M.W. = 332,42$, сингония ромбическая, $a = 13,566(2)$, $b = 10,359(1)$, $c = 6,8874(8)$ Å, $V = 967,9(2)$ Å³, пр. гр. *Pnma*, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,281$ г·см⁻³, $\mu = 2,937$ мм⁻¹.

Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ SHELX-97 [14]. Атомы водорода молекул координированной воды локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены с фиксированной длиной O—H связи 1 Å. Атомы водорода катионов аммония не локализованы из-за их разупорядоченности. Окончательные значения факторов расходимости $R_1 = 0,0284$, $wR_2 = 0,0696$ для 858 $F_{hkl} \geq 4\sigma(F)$, $R_1 = 0,0437$, $wR_2 = 0,0730$, $\text{GOOF} = 0,711$ для всех независимых отражений. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблице.

Кристаллографические данные для соединения **5** депонированы в Неорганическом банке кристаллических структур (Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen), депозитарный номер CSD-411727, и могут быть получены у авторов.

Описание кристаллической структуры и выводы. Общий вид кристаллической структуры показан на рисунке. Рутений находится в октаэдрическом окружении пяти хлорид-ионов и молекулы координированной воды. Длина связи Ru—OH₂ (2,106 Å) попадает в узкий интервал значений 2,104—2,120 Å, найденных для цезиевой [15] и калиевой [3] солей этого аниона. Расстояния Ru—Cl изменяются в пределах 2,336—2,383 Å, что также согласуется с литературными данными [1—7, 16, 17]. Один из атомов хлора, Cl(2), находящийся в *транс*-положении

Общий вид кристаллической структуры соединения **5**

к молекуле воды, образует слабые межмолекулярные водородные связи с координированной молекулой воды соседнего аниона (см. рисунок): расстояния O...Cl и H...Cl составляют 3,38 и 2,41 Å соответственно. Валентные углы при атоме Ru отклоняются от 90° не более чем на 1,3°.

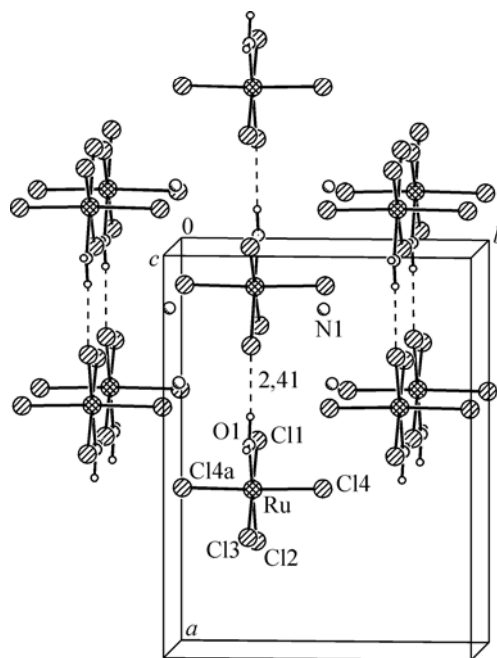
Каждый комплексный анион в структуре окружен 12 соседними анионами, что подтверждает выводы работы [8]. Расстояния Ru...Ru находятся в пределах 6,531—7,378 Å.

Катион аммония находится в окружении десяти атомов хлора на расстояниях N...Cl 3,31÷3,67 Å. Катион не образует коротких водородных связей, что может являться причиной, по которой мы наблюдаем его ориентационное разупорядочение на разностных синтезах электронной плотности.

С целью уточнения пространственных групп соединений **1**, **3** и **4** мы провели анализ структурных данных с использованием программы PLATON [18] через Интернет-сервис CIFCheck Международного Союза кристаллографов. Анализ показал наличие в структурах **1** и **3** псевдоплоскостей m_x , n_y и b_z , а в структуре **4** — псевдоплоскости m_z . Таким образом, с определенной точностью все три структуры можно описать пространственной группой $Pnma$, в которую данные по **1** [4] и **3** [5] переводятся перестановкой $x \leftrightarrow y$ и последующим смещением по y на 0,25, а структура **4** [7] — перестановкой $y \leftrightarrow z$ и смещением по y на 0,2466. При этом координаты центрального атома комплекса, трех атомов хлора и атомов NO-групп оказываются очень близки (с отклонением в пределах тысячных) или равны 0,25, т. е. эти атомы оказываются как бы лежащими на зеркальной плоскости m_y . Из двух оставшихся атомов хлора один оказывается связанным с другим этой же плоскостью. Отклонения от "идеальности", хотя и невелики, в целом превышают точность определения координат. Однако следует иметь в виду, что координаты получены методом МНК, который работает корректно только в том случае, когда уточняемые параметры независимы. В данном случае в МНК было включено достаточно много зависимых и незначимых параметров (по одной координате шести атомов и уточняемые параметры одного "лишнего" атома хлора). Это должно приводить к сильным корреляциям, неустойчивому уточнению и, как следствие, к ошибкам в уточняемых параметрах. Разумеется, не имея в руках наборов F_{hkl} , мы не можем проверить это расчетами. В частности, не совсем ясно, насколько велики "нарушения в погасаниях", упоминаемые в [4, 5], и достаточно ли они значимы для включения их в уточнение.

Вопрос о пространственной группе в данном случае тесно связан с вопросом о степени искажения ближайшего окружения атома рутения. В группе $Pnma$ наличие зеркальной плоскости приводит к тому, что группа $RuCl_3NO$ становится идеально плоской, а расстояния Ru—Cl до двух "аксиальных" по отношению к ней атомов хлора строго уравниваются. В группе $Pna2_1$ снимаются оба эти ограничения, как и в еще более низкосимметричной группе $P2_12_12_1$. Анализ кристаллической упаковки показывает, что никаких очевидных стерических причин отклонения от плоскости $RuCl_3NO$ нет, поэтому с этой точки зрения пространственная группа $Pnma$ ничему не противоречит.

В результате мы можем полагать, что структура **4** с очень большой вероятностью решена неточно и истинная пространственная группа для этого соединения может быть представлена как $Pnma$. Что касается **1** [4] и **3** [5], то в этих случаях для окончательного суждения необходимо иметь структурные данные. В процессе же определения структуры **5** мы не обнаружили



никаких существенных нарушений в погасаниях и не увидели никаких оснований предпочесть группу $Pna2_1$ группе $Pnma$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходашова Т.С., Бокий Г.Б. // Журн. структур. химии. – 1960. – **1**, № 2. – С. 151.
2. Ходашова Т.С., Бокий Г.Б. // Там же. – 1964. – **5**, № 1. – С. 144.
3. Ходашова Т.С. // Там же. – 1960. – **1**, № 3. – С. 333.
4. Veal J.T., Hodgson D.J. // Acta Crystallogr. B. – 1972. – **28**. – P. 3525.
5. Veal J.T., Hodgson D.J. // Inorg. Chem. – 1972. – **11**, N 6. – P. 1420.
6. Ruedlinger M., Schefer J., Fischer P. et al. // J. Solid State Chem. – 1993. – **103**, N 1. – P. 170.
7. Homanen P., Naukka M., Ahlgren M. et al. // Inorg. Chem. – 1997. – **36**. – P. 3794.
8. Громилов С.А. // Вестник Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. физ. – 2004. – Вып. 1, № 7. – С. 51.
9. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1242.
10. Саломов А.С., Партиева Н.А., Шарипов Х.Т. и др. // Журн. неорганич. химии. – 1984. – **29**, № 10. – С. 2608.
11. Светлов А.А., Сеницын Н.М., Кравченко В.В. // Там же. – 1989. – **34**, № 4. – С. 953.
12. Cox A.B., Wallace R.M. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1971. – **7**, N 12. – P. 1191.
13. Никольский А.Б., Попов А.М., Василевский И.В. // Координац. химия. – 1976. – **2**, № 5. – С. 671.
14. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Göttingen, 1998.
15. Hopkins T.E., Zalkin A., Templeton D.H., Adamson M.G. // Inorg. Chem. – 1966. – **5**, N 8. – P. 1431.
16. Hopkins T.E., Zalkin A., Templeton D.H., Adamson M.G. // Ibid. – P. 1427.
17. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 327.
18. Spek A.L. // Acta Crystallogr. A. – 1990. – **46**. – P. 34.