

УДК 542.06:546.96:548.736.5

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НИТРАТОАММИНОКОМПЛЕКСОВ
НИТРОЗОРУТЕНИЯ МЕТОДАМИ РСА И EXAFS© 2010 Е.В. Кабин^{1,2*}, В.А. Емельянов^{1,2}, И.А. Байдина¹, Т.И. Недосейкина¹,
В.А. Воробьев²¹ Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 22 марта 2010 г.

Методом РСА установлено строение *транс*-[RuNO(NH₃)₄(H₂O)](NO₃)₃ (**I**) и *транс*-[RuNO(NH₃)₄(NO₃)](NO₃)₂ (**II**). Кристаллографические данные: пр. гр. *I4₁/a*; *a* = *b* = 18,280(1), *c* = 15,129(1) Å, *R* = 0,0244 (**I**) и пр. гр. *Cm*, *a* = 11,5620(3), *b* = 7,9934(2), *c* = 7,7864(2) Å, β = 127,124(1)°, *R* = 0,0139 (**II**). Межатомные расстояния для комплексных частиц *гран*- и *ос*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] (**III** и **IV** соответственно) определены методом EXAFS.

Ключевые слова: рутений, нитрозокомплексы, аминоккомплексы, нитратокомплексы, рентгеноструктурный анализ, EXAFS.

ВВЕДЕНИЕ

Возрождение интереса к нитрозокомплексам рутения связано с открывшимися в последние годы широкими перспективами получения и применения медицинских препаратов на их основе [1—4], а также с использованием этих комплексов в качестве прекурсоров полифункциональных фотомагнитных материалов [5—7] и нанопорошков металлических сплавов [8]. Для успешного развития всех этих направлений необходимо, прежде всего, иметь фундаментальную информацию о строении, свойствах и реакционной способности комплексов-предшественников.

Нитрозокомплексы рутения при низких температурах образуют долгоживущие метастабильные состояния. Важной характеристикой этих состояний является температура распада, которая коррелирует с частотой валентного колебания ν(NO) в основном состоянии и π-донорной способностью *транс*-лиганда. С увеличением частоты валентного колебания ν(NO) наблюдается повышение температуры распада метастабильного состояния. Экваториальные лиганды в нитрозокомплексах также в некоторой степени влияют на температуру распада [9].

Близкими аналогами нитрозокомплексов рутения являются нитрозокомплексы осмия. Известные комплексы *транс*-[OsNO(NH₃)₄X]ⁿ⁺ по возрастанию частоты валентных колебаний нитрозогруппы можно расположить в следующий ряд: X = OH⁻ (ν_{NO} = 1807—1812 см⁻¹), Cl⁻ (1834 см⁻¹), Br⁻ (1840 см⁻¹), I⁻ (1847 см⁻¹), H₂O (1867 см⁻¹) NO₃⁻ (1883 см⁻¹) [10]. Наличие *транс*-координаты ON—Os—ONO₂ в исследованном комплексе было доказано методом РСА [11].

Среди нитратных комплексов нитрозорутения структурно охарактеризованы лишь соединения, содержащие координированный нитрат-ион в *цис*-положении к нитрозогруппе: *цис*-

* E-mail: john_kabin@ngs.ru

[RuCl(NO₃)₂(pdma)(NO)] (pdma = 1,2-фенилен-бис-(диметиларсин)) [12], *цис*-[Ru(NO)(ONO₂)₂×(bpy)₂](ClO₄)₂·H₂O (bpy = 2,2'-бипиридин) [13] и *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂]NO₃·H₂O [14]. Отметим, что бипиридилный и *транс*-диамминовый комплексы характеризуются весьма высокими частотами валентных колебаний нитрозогруппы (1941 и 1923 см⁻¹ соответственно). Для комплексов с *транс*-координатой NO—Ru—ONO₂ в литературе нет ни спектроскопических, ни структурных данных.

Целью настоящей работы являлось установление строения продуктов взаимодействия *транс*-[RuNO(NH₃)₄OH]Cl₂ и *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] с азотной кислотой и определение частоты валентных колебаний нитрозогруппы в образующихся комплексах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *транс*-[RuNO(NH₃)₄(H₂O)](NO₃)₃ (комплекс **I**, нитрат *транс*-акватетраамминнитрозорутения), ***транс*-[RuNO(NH₃)₄(NO₃)](NO₃)₂** (комплекс **II**, нитрат *транс*-нитратотетраамминнитрозорутения) и ***гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃]** (комплекс **III**, *гран*-тринитратодиамминнитрозорутений). Комплексы **I**, **II** и **III** являются продуктами взаимодействия *транс*-[RuNO(NH₃)₄OH]Cl₂, полученного по методике [15], с водными растворами HNO₃ различной концентрации. Соединение **I** кристаллизуется из растворов исходного комплекса в 3—9 М HNO₃ при комнатной температуре. Комплексы **II** и **III** образуются при кипячении *транс*-[RuNO(NH₃)₄OH]Cl₂ в HNO₃(конц.) (C(HNO₃) ≈ 16,8 М) в течение 5 мин и 1 ч соответственно. Монокристаллы, пригодные для РСА, получали постепенным упариванием при комнатной температуре маточного раствора от синтеза комплекса **I** и перекристаллизацией комплекса **II** из горячего водного раствора.

Синтез *ос*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] (комплекс **IV**, *ос*-тринитратодиамминнитрозорутений). Комплекс **IV** образуется при взаимодействии *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH], полученного по методике [14], с HNO₃(конц.). Наряду с ним образуется описанный нами ранее *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂]NO₃·H₂O [14].

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. Дифрактограмма **I** полностью проиндексирована по данным исследований отобранных монокристаллов, что подтверждает однофазность полученного продукта.

РСА монокристаллов проведены на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Структуры решены методом тяжелого атома и уточнены в анизотропном (изотропном для H) приближении. В структуре **I** локализованы все атомы водорода, в структуре **II** атомы водорода частично найдены из разностного синтеза, частично заданы геометрически в идеализированных позициях. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [16]. Кристаллографические характеристики, основные параметры эксперимента и уточнения структуры представлены в табл. 1, координаты базисных атомов, за исключением атомов водорода, и эквивалентные тепловые параметры — в табл. 2.

Спектры EXAFS Ru K-края комплексов сняты по методике на прохождении на EXAFS-станции 7С Поханговского синхротронного центра при Поханговском университете науки и технологии (PAL PUST, Республика Корея). Обработку спектров EXAFS проводили по стандартной процедуре с помощью программ Афина и Артемида [17, 18]. Фурье-преобразование функций EXAFS осуществляли в интервале волновых чисел от 2,6 до 12,7 Å⁻¹. Для определения параметров локальной структуры Ru проводили подгонку в интервале r 1,0—2,0 Å с учетом вкладов от второй координационной сферы.

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для I и II

Характеристика	I	II
Стехиометрическая формула	H ₁₄ N ₈ O ₁₁ Ru	H ₁₂ N ₈ O ₁₀ Ru
Молекулярный вес	403,23	385,25
Температура, К	150(2)	100(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Параметры ячейки, Å, β, град.	a = b 18,2800(2) c 15,1286(5) β 90	a 11,5620(3), b 7,9934(2), c 7,7864(2), β 127,124(1)
Пространственная группа	I4 ₁ /a	Cm
Z	12	2
V, Å ³	5055,35(18)	573,77(3)
d _x , г/см ³	2,119	2,230
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,318	1,439
F(000)	3232	384
Диапазон сбора данных по θ, град.	2,83—37,16	3,28—31,58
Диапазон h, k, l	-14 ≤ h ≤ 25, -7 ≤ k ≤ 31, -11 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 8
Число измер. / независ. рефлексов	7242 / 4050 [R(int) = 0,0142]	2378 / 1337 [R(int) = 0,0161]
Полнота сбора данных по θ = 25,00°, %	79,6	99,4
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²	
Число рефлексов / огр. / параметров	4050 / 0 / 238	1337 / 2 / 106
S-фактор по F ²	1,125	1,085
R-фактор [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0244, wR2 = 0,0655	R1 = 0,0139, wR2 = 0,0321
R-фактор (все данные)	R1 = 0,0291, wR2 = 0,0670	R1 = 0,0139, wR2 = 0,0321
Макс. / мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,706 / -1,598	0,471 / -0,576

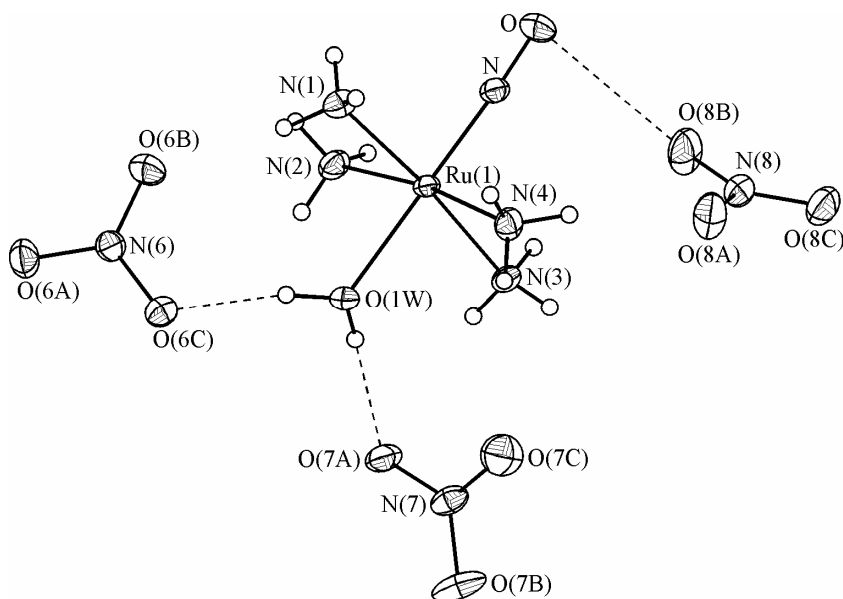
Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры, Å² для I и II

Атом	x/a	y/b	z/c	U _{eq} *	Атом	x/a	y/b	z/c	U _{eq} *
<i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ (H ₂ O)](NO ₃) ₃ (I)					<i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ (NO ₃)](NO ₃) ₂ (II)				
Ru(1)	0,762784(6)	0,735542(6)	0,013157(11)	0,01306(5)	Ru(1)	-0,1479	0	-0,0441	0,00735(5)
N	0,78038(7)	0,67616(7)	0,09975(13)	0,0167(3)	N	-0,3326(4)	0	-0,1716(6)	0,0099(8)
O	0,78831(8)	0,63656(7)	0,15691(13)	0,0253(4)	O	-0,4551(3)	0	-0,2572(4)	0,0170(5)
O(1W)	0,74168(7)	0,80495(7)	-0,08952(12)	0,0188(3)	N(1)	-0,1584(3)	-0,1851(5)	-0,2462(4)	0,0109(6)
N(1)	0,79325(9)	0,65834(8)	-0,08298(16)	0,0202(4)	N(2)	-0,1107(3)	-0,1851(5)	0,1754(4)	0,0130(6)
N(2)	0,65334(8)	0,70031(8)	0,00476(16)	0,0197(4)	N(3)	0,1791(3)	0	0,2756(4)	0,0114(5)
N(3)	0,73071(9)	0,81956(8)	0,10028(15)	0,0188(3)	O(31)	0,0651(3)	0	0,0738(5)	0,0097(7)
N(4)	0,86829(9)	0,78096(9)	0,00988(15)	0,0200(4)	O(32)	0,1625(2)	0	0,4188(3)	0,0160(5)
N(6)	0,02921(8)	0,38693(8)	-0,00252(14)	0,0193(4)	O(33)	0,2963(2)	0	0,3084(3)	0,0182(5)
O(6A)	0,03614(8)	0,34521(8)	0,06160(13)	0,0274(4)	N(4)	-0,3776(3)	0	-0,7541(5)	0,0144(6)
O(6B)	0,08006(8)	0,39615(9)	-0,05608(14)	0,0308(4)	O(41)	-0,3640(3)	-0,1366(4)	-0,8196(4)	0,0256(6)
O(6C)	-0,03082(7)	0,42074(8)	-0,01356(12)	0,0233(3)	O(42)	-0,4079(2)	0	-0,6240(3)	0,0195(5)
N(7)	0,73853(9)	0,47742(8)	0,02892(15)	0,0214(4)	N(5)	-0,3558(3)	-0,5	-0,2387(4)	0,0119(5)
O(7A)	0,68809(7)	0,43207(6)	0,04953(13)	0,0242(4)	O(51)	-0,4224(2)	-0,3639(4)	-0,3018(4)	0,0172(5)
O(7B)	0,72475(9)	0,54378(7)	0,03131(15)	0,0349(5)	O(52)	-0,2180(2)	-0,5	-0,1103(3)	0,0129(4)
O(7C)	0,79966(9)	0,45361(9)	0,00690(15)	0,0362(5)					
N(8)	0,54795(8)	0,35766(9)	-0,00020(14)	0,0229(4)					
O(8A)	0,56263(9)	0,32096(9)	0,06722(14)	0,0317(4)					
O(8B)	0,50772(10)	0,41243(10)	0,00503(14)	0,0374(5)					
O(8C)	0,57529(8)	0,33938(10)	-0,07219(14)	0,0327(4)					

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

Рис. 1. Строение комплексных частиц в соединении I

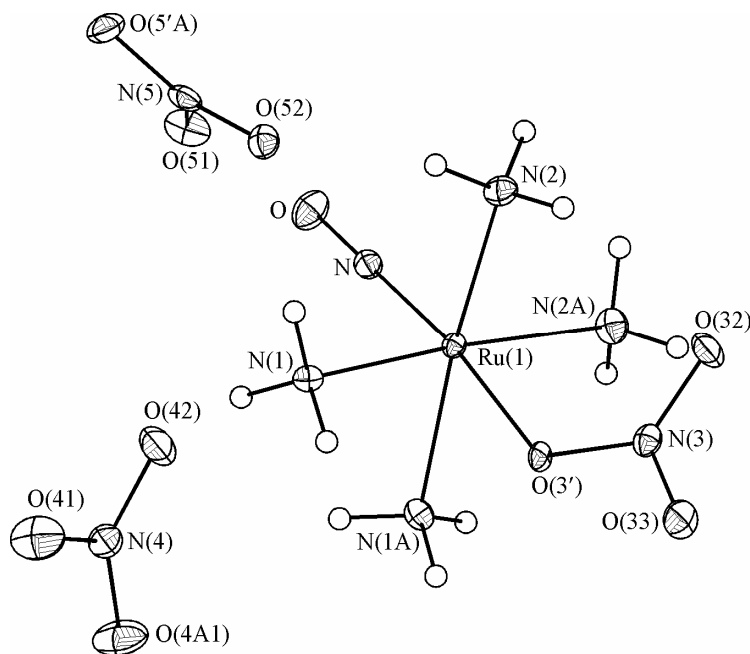


РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание кристаллических структур. Обе кристаллические структуры построены из комплексных катионов состава $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (**I**) или $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)]^{2+}$ (**II**) и внешнесферных нитрат-анионов NO_3^- . 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. Координационный полиэдр рутения в обеих структурах — слегка искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого находятся четыре молекулы аммиака. Аксиальные позиции заняты нитрогруппой и атомом кислорода от координированной молекулы воды (для **I** расстояние $\text{Ru}(1)\text{—O}(1\text{W})$ 2,042 Å) или от нитратогруппы (для **II** расстояние $\text{Ru}(1)\text{—O}(31)$ 2,044 Å). Отклонения валентных углов на атоме Ru от идеальных 90° не превышают $5,5^\circ$ для **I** и $8,8^\circ$ для **II**.

Рис. 2. Строение комплексных частиц в соединении II



Межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

Расстояние	$d, \text{Å}$	Расстояние	$d, \text{Å}$	Расстояние	$d, \text{Å}$
Ru(1)—N	1,7315(17)	N—O	1,137(2)	N(7)—O(7C)	1,245(2)
Ru(1)—O(1W)	2,0423(15)	N(6)—O(6A)	1,240(2)	N(7)—O(7A)	1,2784(19)
Ru(1)—N(4)	2,1003(15)	N(6)—O(6B)	1,244(2)	N(8)—O(8C)	1,244(3)
Ru(1)—N(1)	2,1016(19)	N(6)—O(6C)	1,2706(19)	N(8)—O(8B)	1,245(2)
Ru(1)—N(2)	2,1056(15)	N(7)—O(7B)	1,239(2)	N(8)—O(8A)	1,250(3)
Ru(1)—N(3)	2,1071(17)				
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
N—Ru(1)—O(1W)	179,56(7)	N(4)—Ru(1)—N(2)	172,73(8)	O(6A)—N(6)—O(6B)	121,08(16)
N—Ru(1)—N(4)	95,46(7)	N(1)—Ru(1)—N(2)	90,26(7)	O(6A)—N(6)—O(6C)	119,35(17)
O(1W)—Ru(1)—N(4)	84,83(7)	N—Ru(1)—N(3)	92,03(8)	O(6B)—N(6)—O(6C)	119,58(18)
N—Ru(1)—N(1)	93,06(8)	O(1W)—Ru(1)—N(3)	88,30(7)	O(7B)—N(7)—O(7C)	122,17(16)
O(1W)—Ru(1)—N(1)	86,61(7)	N(4)—Ru(1)—N(3)	88,98(7)	O(7B)—N(7)—O(7A)	118,75(17)
N(4)—Ru(1)—N(1)	90,33(7)	N(1)—Ru(1)—N(3)	174,91(8)	O(7C)—N(7)—O(7A)	119,08(15)
N—Ru(1)—N(2)	91,74(7)	N(2)—Ru(1)—N(3)	89,79(7)	O(8C)—N(8)—O(8B)	120,6(2)
O(1W)—Ru(1)—N(2)	87,98(7)	O—N—Ru(1)	176,60(14)	O(8C)—N(8)—O(8A)	118,95(17)
				O(8B)—N(8)—O(8A)	120,4(2)

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре II

Расстояние	$d, \text{Å}$	Расстояние	$d, \text{Å}$	Расстояние	$d, \text{Å}$
Ru(1)—N	1,728(3)	N—O	1,145(4)	N(4)—O(41)	1,254(3)
Ru(1)—O(31)	2,044(3)	N(3)—O(33)	1,218(3)	N(4)—O(42)	1,256(3)
Ru(1)—N(2)	2,099(3)	N(3)—O(32)	1,240(3)	N(5)—O(51)	1,250(3)
Ru(1)—N(1)	2,109(3)	N(3)—O(31)	1,306(4)	N(5)—O(52)	1,270(3)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
N—Ru(1)—O(31)	173,74(19)	N(2)#1—Ru(1)—N(1)	173,15(11)	O(32)—N(3)—O(31)	119,3(3)
N—Ru(1)—N(2)	92,44(11)	N(2)—Ru(1)—N(1)	90,24(6)	N(3)—O(31)—Ru(1)	127,4(2)
O(31)—Ru(1)—N(2)	92,00(9)	N(2)—Ru(1)—N(1)#1	173,15(11)	O(41)—N(4)—O(41)#1	121,0(3)
N(2)#1—Ru(1)—N(2)	89,63(19)	N(1)—Ru(1)—N(1)#1	89,06(18)	O(41)—N(4)—O(42)	119,48(17)
N—Ru(1)—N(1)	94,40(11)	O—N—Ru(1)	179,6(4)	O(51)#2—N(5)—O(51)	121,0(4)
O(31)—Ru(1)—N(1)	81,16(9)	O(33)—N(3)—O(32)	124,6(3)	O(51)—N(5)—O(52)	119,48(18)
		O(33)—N(3)—O(31)	116,1(3)		

Средние расстояния Ru—N_{NH₃} лежат в обычных для нитрозоамминокомплексов рутения пределах [19, 20] и составляют 2,104 Å для I и II. Геометрия фрагмента Ru(1)—N—O для обоих соединений также согласуется с литературными данными (для I: 1,732 Å, 1,137 Å, 176,6°, для II: 1,728 Å, 1,145 Å, 179,6°), атом рутения смещен из экваториальных плоскостей в сторону нитрозогруппы на 0,11 Å в I и 0,12 Å в II.

В структуре I три кристаллографически независимых внешнесферных аниона (NO₃)⁻, в них длины связей N—O меняются в интервале 1,239—1,278 (ср. 1,250) Å, среднее значение валентных углов O—N—O равно 120°.

Рис. 3. Проекция структуры II вдоль направления Y

В кристаллах структурные фрагменты связаны водородными связями. Координированная молекула воды образует две водородные связи O(1W)—H...O с атомами кислорода аниона N(6) (2,61 Å) и аниона N(7) (2,59 Å). Все амминогруппы комплексного катиона участвуют в многочисленных связях N—H...O с кратчайшими оценками 2,90 (2,02) Å. Следует отметить наличие межмолекулярных контактов N—O...O, кратчайший из которых составляет 2,74 Å. Расстояния между центрами катионов Ru...Ru в структуре лежат в интервале 7,176—7,994 Å.

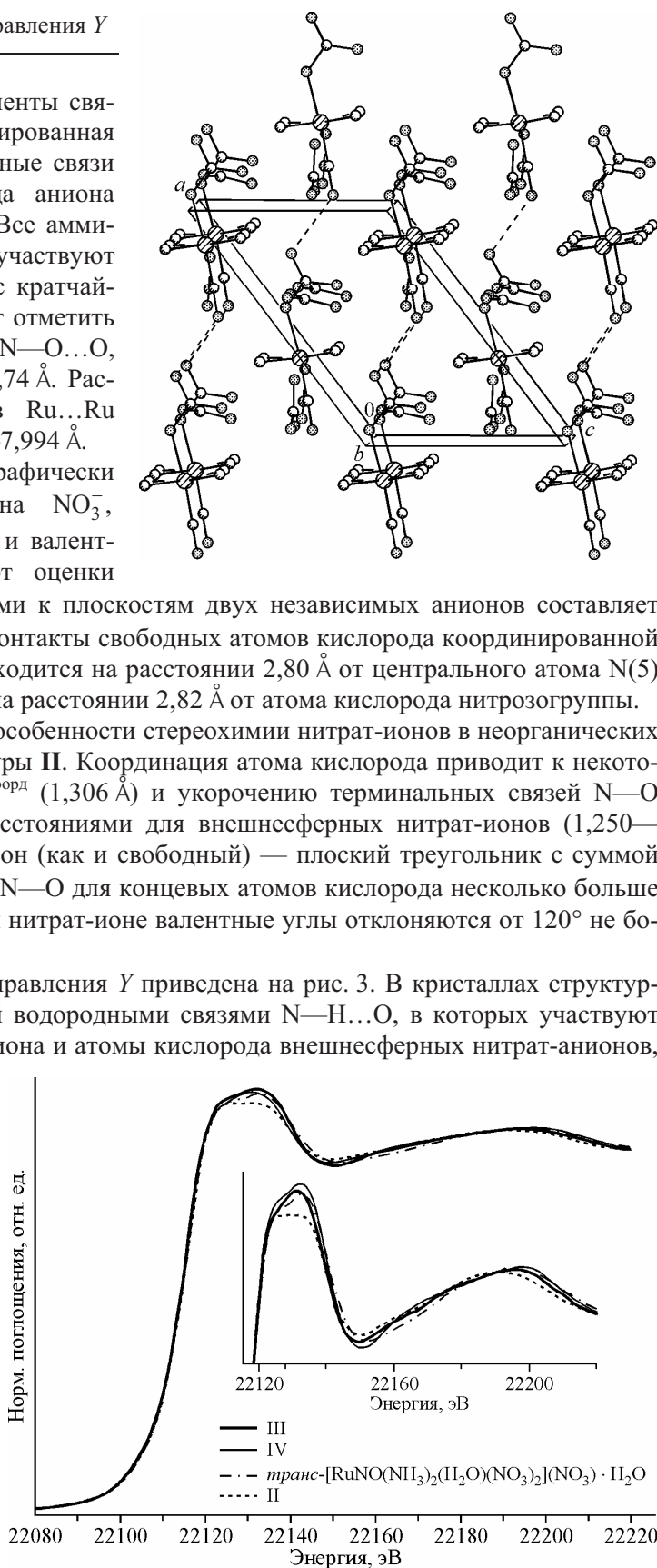
В структуре II два кристаллографически независимых внешнесферных аниона NO₃⁻, средние значения длин связей N—O и валентных углов O—N—O в них имеют оценки 1,256 Å и 120°. Угол между нормальными к плоскостям двух независимых анионов составляет 79,5°. В структуре следует отметить контакты свободных атомов кислорода координированной NO₃-группы: один атом кислорода находится на расстоянии 2,80 Å от центрального атома N(5) внешнесферного аниона, а второй — на расстоянии 2,82 Å от атома кислорода нитрозогруппы.

Авторами обзора [21] отмечены особенности стереохимии нитрат-ионов в неорганических нитратах, справедливые и для структуры II. Координация атома кислорода приводит к некоторому увеличению расстояния N—O^{коорд} (1,306 Å) и укорочению терминальных связей N—O (1,218 и 1,240 Å) по сравнению с расстояниями для внешнесферных нитрат-ионов (1,250—1,270 Å). Координированный нитрат-ион (как и свободный) — плоский треугольник с суммой углов 360°, однако величина угла O—N—O для концевых атомов кислорода несколько больше 120° и составляет 124,6°. В свободном нитрат-ионе валентные углы отклоняются от 120° не более чем на 1,0°.

Проекция структуры II вдоль направления Y приведена на рис. 3. В кристаллах структурные фрагменты связаны между собой водородными связями N—H...O, в которых участвуют аммиачные группы комплексного катиона и атомы кислорода внешнесферных нитрат-анионов, кратчайшие оценки расстояний N...O (H...O) 2,96, 2,06 Å. Каждый комплексный катион Ru в структуре окружен 12 соседними катионами на расстояниях между центрами Ru...Ru 7,028—7,462 Å. Можно отметить слоистый характер структуры, межслоевое расстояние $d[020] = 5,850$ Å.

EXAFS-исследования. На рис. 4 представлены XANES спектры

Рис. 4. Нормированные XANES спектры Ru K-края исследуемых комплексов (III, IV) и комплексов-стандартов (*транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O, II)



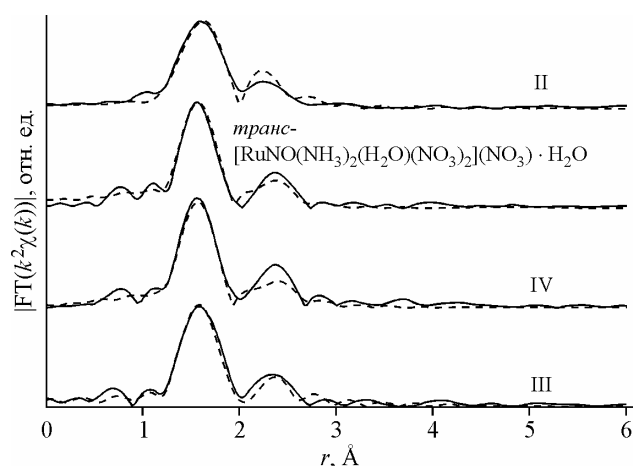


Рис. 5. Модули Фурье-преобразований экспериментальных (сплошная) и расчетных (штриховая линия) EXAFS Ru *K*-краев исследуемых комплексов (III, IV) и комплексов-стандартов (*транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O, II)

и стандартов (рис. 5) показывают заметные отличия только в области второго пика при $\sim 2,3$ Å, его амплитуда и положение различны для всех образцов. Согласно структурным данным для соединения-стандарта *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O [14], основной пик МФП при 1,6 Å относится к координационной сфере, состоящей из трех атомов азота и трех атомов кислорода. Расстояния между этими атомами и поглощающим атомом Ru лежат в интервале от 1,72 до 2,10 Å. Второй пик МФП также относится к атомам азота и кислорода, а также атомам водорода, вкладом которых можно пренебречь из-за малой амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны на них. Для соединения-стандарта II первая координационная сфера состоит из пяти атомов азота и одного атома кислорода. В табл. 5 представлены результаты подгонки, EXAFS-параметры и частоты валентных колебаний нитрозогруппы для исследуемых комплексов и комплексов-стандартов. С учетом точности определения межатомных расстояний, приведенных в таблице, можно считать, что они одинаковые для образца IV и соединения-стандарта *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O. В то же время для образца III наблюдается небольшое увеличение всех межатомных расстояний в первой координационной сфере.

Из проведенного анализа данных EXAFS следует, что локальная структура Ru в исследуемых образцах III и IV близка к таковой в стандарте *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O. Учитывая близость длин связей Ru—O для нитрато- и аква-групп в *транс*-положении к нитрозогруппе для соединений I и II (2,044 и 2,042 Å соответственно), а также отсутствие в ИК спектрах соединений III и IV полос, отвечающих координированной воде, и наличие полос коорди-

Т а б л и ц а 5

Межатомные расстояния R , фактор Дебая—Валлера σ^2 , качество подгонки F и частоты валентных колебаний нитрозогруппы исследуемых комплексов III, IV и комплексов-стандартов *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O, II

Образец	<i>Транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂](NO ₃)·H ₂ O		II		III	IV
	PCA	EXAFS	PCA	EXAFS	EXAFS	EXAFS
$R(\text{Ru—N})$, Å	1,727(2)	1,749(5)	1,728(3)	1,746(9)	1,758(7)	1,745(7)
$R(\text{Ru—O1})$, Å	2,0323(15)	2,058(6)			2,069(8)	2,054(8)
$R(\text{Ru—O2})$, Å	2,037(2)	2,063(6)	2,044(3)	2,06(1)	2,074(8)	2,058(8)
$R(\text{Ru—O3})$, Å	2,0383(11)	2,064(6)			2,075(8)	2,059(8)
$R(\text{Ru—N1})$, Å	2,087(2)	2,113(6)	2,099(3)	2,12(1)	2,124(8)	2,108(8)
$R(\text{Ru—N2})$, Å	2,098(2)	2,125(6)	2,109(3)	2,13(1)	2,136(8)	2,120(8)
σ^2 , Å		0,0016(5)		0,0010(6)	0,0009(5)	0,0012(8)
F , %	1,66	0,3	1,39	0,6	0,3	0,4
$\nu(\text{NO})$, cm ⁻¹		1923		1927	1937	1926

нированного нитрата, мы с уверенностью можем говорить о наличии *транс*-координаты NO—Ru—ONO₂ в комплексах III и IV.

Таким образом, нами впервые установлено строение комплексов, содержащих *транс*-координату ON—Ru—ONO₂. Анализ ИК спектроскопических данных позволяет сделать вывод о том, что полученные нитрозокомплексы могут обладать достаточно высокой температурой термической дезактивации фотоиндуцированного метастабильного состояния и являться перспективными предшественниками для получения полифункциональных фотохромных и фотомагнитных материалов.

В заключение авторы выражают благодарность к.х.н. Е.В. Пересыпкиной за помощь при проведении рентгеноструктурного эксперимента, Н.И. Алферовой за регистрацию ИК спектров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта 5.9 ОХНМ РАН и Госконтрактов № П280 от 23.07.09 г. Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг." и № 02.740.11.0628.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fricker S.P., Slade E., Powell N.A. et al. // Br. J. Pharmacol. – 1997. – **122**, N 7. – P. 1441.
2. Zanichelli P.G., Miotto A.M., Estrela H.F.G. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2004. – **98**, N 11. – P. 1921.
3. Torsoni A.S., Barros B.F., Toledo J.C. et al. // Nitric Oxide, Biol. Chem. – 2002. – **6**, N 3. – P. 247.
4. Barros B.F., Toledo J.C., Franco D.W. et al. // Nitric Oxide, Biol. Chem. – 2002. – **7**, N 1. – P. 50.
5. Kushch L.A., Plotnikova L.S., Shvachko Yu.N. et al. // J. Phys. IV France. – 2004. – **114**. – P. 459.
6. Schaniel D., Woike T., Kushch L., Yagubskii E. // Chem. Phys. – 2007. – **340**. – P. 211.
7. Kushch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // J. Cluster Sci. – 2006. – **17**, N 2. – P. 303.
8. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 114.
9. Coppens Ph., Novozhilova I., Kovalevsky A. // Chem. Rev. – 2002. – **102**, N 4. – P. 861.
10. Синицын Н.М., Светлов А.А. // Журн. неорганической химии. – 1980. – **25**, № 11. – С. 3063.
11. Канищева А.С., Михайлов Ю.Н., Светлов А.А. // Журн. неорганической химии. – 1990. – **35**, № 7. – С. 1760.
12. Coe B.J., McDonald C.I., Beddoes R.L. // Polyhedron. – 1998. – **17**, N 11-12. – P. 1997.
13. Mukaida M., Sato Y., Kato H., Mori M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2000. – **73**, N 1. – P. 85.
14. Ильин М.А., Кабин Е.В., Емельянов В.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 341.
15. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 7. – С. 1152.
16. Sheldrick G.M. // SHELX-97 Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
17. Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2005. – **12**, N 4. – P. 537.
18. Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2001. – **8**. Part 2. – P. 322.
19. Emel'yanov V.A., Virovets A.V., Baidina I.A. et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2001. – **4**, N 1. – P. 33.
20. Bezerra C.W.B., da Silva S.C.D., Gambardella M.T.P. et al. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**, N 25. – P. 5660.
21. Морозов И.В., Сереежкин В.Н., Троянов С.И. // Изв. АН. Сер. химич. – 2008. – № 3. – С. 429.