

УДК 542.91:546.96:548.736

СТРОЕНИЕ ПЕРВЫХ НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ
С КООРДИНИРОВАННЫМ СУЛЬФАТ-ИОНОМ
[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O И [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O

© 2011 А.Н. Махиня^{1,2}, Е.А. Шушарина^{1,2}, И.А. Байдина¹, М.А. Ильин^{1,2*}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 17 августа 2010 г.

Проведено термогравиметрическое исследование процесса термоллиза *транс*-[Ru(NO)×(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄ в атмосфере гелия. После обработки промежуточного продукта термоллиза (при 186 °С) раствором 2 М H₂SO₄ был получен первый пример сульфатоамминокомплекса нитрозорутения [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O (I) с выходом ~70 %. В результате термоллиза при более высокой температуре (220 °С) после обработки полученного продукта кислотами (H₂SO₄ и HCl) был выделен триамминокомплекс [Ru(NO)×(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O (II). Строение соединений установлено методом РСА: пространственная группа *Pna*2₁, *a* = 10,8005(2), *b* = 14,9032(3), *c* = 7,7603(1) Å (I) и пространственная группа *P2*₁/*n*, *a* = 8,9397(1), *b* = 8,3276(1), *c* = 13,8993(2) Å; β = 97,358(1)° (II).

Ключевые слова: рутений, нитрозокомплексы, амминокомплексы, сульфатоккомплексы, хлорокомплексы, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к нитрозоамминокомплексам рутения связан с их использованием в качестве прекурсоров полифункциональных фотомагнитных материалов [1—3] и порошков металлических сплавов [4, 5], а также с перспективами получения и применения медицинских препаратов на основе этих комплексов [6—8].

Первое упоминание об образовании комплекса нитрозорутения, содержащего сульфат-ион во внутренней сфере, относится к 1955 г. [9]. По данным авторов в результате упаривания нитрозонитратокомплексов рутения с серной кислотой был получен продукт состава [Ru(NO)(NO₃)×(SO₄)(H₂O)₃]. Структурные исследования авторами не проводились, а вывод о составе продукта был сделан лишь на основании элементного анализа. Позднее был получен [10] и структурно охарактеризован методом РСА [11] комплекс нитрозорутения [Ru(NO)(PPh₃)₂Cl(SO₄)], содержащий бидентатно координированный сульфат-ион.

Таким образом, в литературе описаны немногочисленные примеры сульфатоккомплексов нитрозорутения, а информация о строении и методах синтеза нитрозокомплексов рутения с координированными молекулами аммиака и сульфат-ионами в литературе в настоящее время отсутствует.

Цель настоящей работы — исследование процесса термического разложения *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄ и установление кристаллического строения образующихся при этом сульфатоамминокомплексов нитрозорутения.

* E-mail: ima@niic.nsc.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄ был синтезирован с выходом ~90 % из *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ по методике [12].

Термогравиметрический анализ был выполнен на дериватографе STA 409 PC Luxx® фирмы Netzsch в атмосфере гелия (скорость нагрева 10 град./мин, скорость потока гелия 60 мл/мин, Al₂O₃-тигель, навеска вещества ~30 мг). Обработку результатов экспериментов проводили с использованием пакета программ OriginPro 7,5 [13].

Синтез *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O (соединение I, моногидрат гидросульфата *транс*-сульфатотетраамминнитрозорутения). Кристаллы *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)×(SO₄) (~0,5 г) измельчали в агатовой ступке и переносили в кварцевую чашку. Чашку закрывали часовым стеклом, помещали в муфельную печь, нагретую до 186 °С, и выдерживали в течение ~2 ч. Полученный продукт растворяли в 5 мл 2 М H₂SO₄. Спустя несколько минут началось выпадение кристаллического осадка. Осадок отделяли на стеклянном пористом фильтре (40 пор), промывали небольшим количеством (1—2 мл) спирта и ацетона, после чего сушили на воздухе и взвешивали. Выход *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O составил ~70 %.

Продукт был охарактеризован методами ИК спектроскопии и РФА. Медленным испарением маточного раствора были получены кристаллы I, пригодные для PCA.

Получение [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O (соединение II, дигидрат сульфатохлоротриамминнитрозорутения). Для выделения триамминокомплекса нитрозорутения, содержащего координированный сульфат-ион, нами был проведен термолиз *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]×(SO₄)(HSO₄) при 220 °С в течение ~4 ч. Полученный продукт растворяли в 2 М H₂SO₄ и отделяли выпавший *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O. Оставшийся маточный раствор обрабатывали концентрированной соляной кислотой при нагревании, осадок отделяли на стеклянном пористом фильтре (40 пор) и растворяли в минимальном количестве воды. Медленным испарением части растворителя из водного раствора были получены красно-коричневые кристаллы, пригодные для PCA. Соединение было охарактеризовано методами ИК спектроскопии и РФА.

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

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

Определение параметров элементарных ячеек и получение набора экспериментальных интенсивностей проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX Bruker (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Структуры решены методом тяжелого атома и уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода заданы геометрически в идеализированных позициях — изотропно. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [14].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

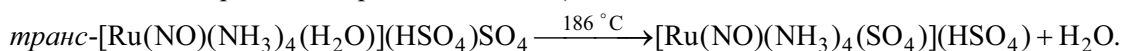
Термическое разложение *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)(HSO₄). Исследование процесса термолиза *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)(HSO₄) проведено нами в атмосфере гелия. На рис. 1 представлена термограмма этого соединения. Разложение происходит в несколько ступеней: первая ступень с максимумом эндотермического эффекта при 186 °С, последующие три плохо разделенные ступени с максимумами эндоэффектов при 250, 384 и 424 °С. Конечный продукт термолиза *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄ по данным РФА представляет собой эквимольную смесь Ru и RuO₂.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	I	II
Температура, К	150(2)	150(2)
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	10,8005(2), 14,9032(3), 7,7603(1)	8,9396(1), 8,3275(1), 13,8993(2); 97,357(1)
Пространственная группа	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>V</i> , Å ³	1249,11(4)	1026,21(2)
ρ _{выч} , г/см ³	2,166	2,264
μ, мм ⁻¹	1,644	2,013
<i>F</i> (000)	812	696
Диапазон θ, град.	от 2,33 до 36,44	от 2,57 до 35,02
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Измерен. / независ. реф- лексов	15203 / 4761	14066 / 4506
[<i>R</i> (int)]	0,0209	0,0162
Область съемки по θ, град.	25,00	25,00
Полнота сбора данных, %	100,0	99,9
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых пара- метров	188	180
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,044	1,064
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0183	0,0165
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0463	0,0437
<i>R</i> 1 (все данные)	0,0198	0,0201
<i>wR</i> 2 (все данные)	0,0469	0,0456

Первый эндотермический эффект (с максимумом при 186 °С) отвечает удалению координированной молекулы воды и вхождению сульфат-иона во внутреннюю сферу (рассчитано 4,39 %, найдено по кривой потери массы 4,62 %):



При исследовании продукта, полученного нагреванием в течение ~2 ч при 186 °С транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)SO₄, было обнаружено, что после охлаждения образца до комнатной температуры и выдерживания его на воздухе происходит быстрое увеличение массы (на 4,4 %). Спустя сутки масса образца перестает изменяться. Увеличение массы образца происходит за счет поглощения паров воды из воздуха. В ИК спектре полученного продукта присутствуют полосы (см⁻¹): 3264 с, 3125 пл (ν(NH₃)); 2926 сл (ν(H₃O⁺)); 1892 ос (ν(NO));

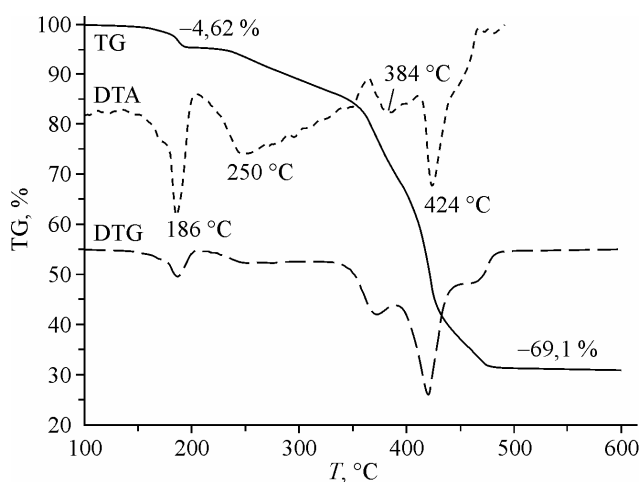


Рис. 1. Кривые термического анализа транс-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)(HSO₄)

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

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (SO ₄)](HSO ₄)·H ₂ O				
Ru(1)	0,2647(1)	0,1243(1)	0,5312(1)	0,010(1)
N	0,4244(1)	0,1309(1)	0,5497(2)	0,013(1)
O	0,5301(1)	0,1338(1)	0,5572(2)	0,021(1)
N(1)	0,2551(2)	0,2212(1)	0,3340(3)	0,015(1)
N(2)	0,2738(1)	0,0198(2)	0,3477(3)	0,015(1)
N(3)	0,2508(2)	0,0298(1)	0,7318(3)	0,016(1)
N(4)	0,2323(2)	0,2264(1)	0,7118(2)	0,015(1)
O(1)	0,0805(1)	0,1170(1)	0,4822(2)	0,014(1)
S(2)	-0,0333(1)	0,1060(1)	0,5947(1)	0,012(1)
O(21)	-0,1407(1)	0,1142(1)	0,4837(2)	0,020(1)
O(22)	-0,0270(1)	0,0181(1)	0,6792(2)	0,020(1)
O(23)	-0,0310(1)	0,1773(1)	0,7261(2)	0,020(1)
S(1)	0,4969(1)	0,1389(1)	0,0690(1)	0,013(1)
O(11)	0,3677(1)	0,1429(1)	0,0098(2)	0,022(1)
O(12)	0,5122(1)	0,2211(1)	0,1920(2)	0,019(1)
O(13)	0,5179(1)	0,0617(1)	0,1795(2)	0,021(1)
O(15)	0,5856(2)	0,1468(1)	-0,0690(2)	0,028(1)
O(1W)	0,4328(2)	0,3628(1)	0,0595(3)	0,036(1)
[Ru(NO)(NH ₃) ₃ Cl(SO ₄)]·2H ₂ O				
Ru(1)	0,23518(1)	0,24632(1)	0,050671(5)	0,00896(3)
S(1)	0,03077(3)	0,25744(2)	0,22348(2)	0,00983(4)
Cl(1)	0,06705(3)	0,26190(3)	-0,09611(2)	0,01605(5)
O(1)	0,0438(1)	0,2540(1)	0,11531(6)	0,0139(1)
O(2)	-0,1295(1)	0,2847(1)	0,23191(5)	0,0161(1)
O(3)	0,0801(1)	0,1017(1)	0,26465(5)	0,0185(1)
O(4)	0,1244(1)	0,3882(1)	0,26806(5)	0,0174(1)
N	0,3939(1)	0,2389(1)	-0,00785(6)	0,0119(1)
O	0,5015(1)	0,2320(1)	-0,04477(6)	0,0184(1)
N(1)	0,3692(1)	0,2340(1)	0,1859(1)	0,0128(1)
N(2)	0,2340(1)	0,4982(1)	0,05708(6)	0,0144(1)
N(3)	0,2121(1)	-0,0048(1)	0,0486(1)	0,0152(1)
O(1W)	0,6267(1)	0,4422(1)	0,1248(1)	0,0196(1)
O(2W)	0,6585(1)	0,0623(1)	0,13865(6)	0,0204(1)

1618 см ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 1341 см, 1307 см ($\delta(\text{NH}_3)$); 1219 см, 1189 см, 1133 см, 1053 см, 1024 см ($\nu(\text{SO}_4^{\text{коорд.}}, \text{HSO}_4^{\text{коорд.}})$); 959 см ($\nu(\text{SO}_4^{\text{внешн.}})$); 836 см ($\rho(\text{NH}_3)$); 660 см ($\nu(\text{Ru}-\text{NO})$); 640 см ($\delta(\text{SO}_4^{\text{коорд.}})$); 602 см, 581 см ($\delta(\text{SO}_4^{\text{внешн.}})$); 520 оч.см ($\delta(\text{Ru}-\text{NO})$); 488 см ($\nu(\text{Ru}-\text{NH}_3)$).

Дальнейшее разложение *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)(HSO₄) (при нагревании выше 186 °С) происходит в три плохо разделенные ступени (см. рис. 1). Этот процесс сопровождается постепенным удалением координированных молекул аммиака.

В спектре ЯМР ¹⁴N (рис. 2) водного раствора продукта термолитиза, полученного при выдерживании *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](SO₄)(HSO₄) в течение ~4 ч при 220 °С, присутствует сигнал при -28 м.д., квинтет при -356 м.д. и два уширенных сигнала с химическим сдвигом -399 м.д. и -408 м.д. (в виде плеча).

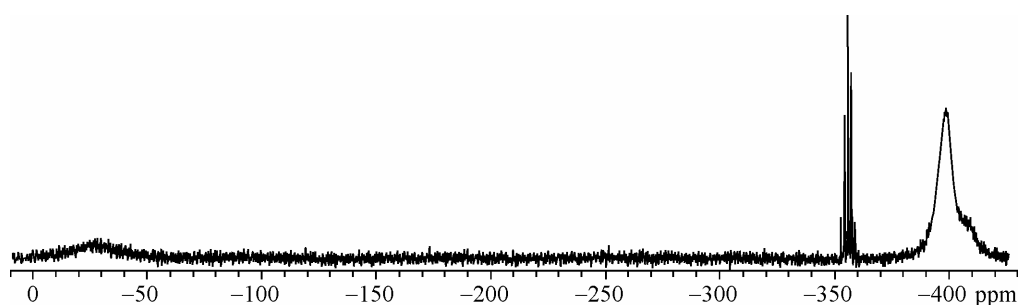


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{14}N водного раствора продукта термоллиза *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$ при 220 °С

Руководствуясь данными [15, 16], наблюдаемый в нашем спектре сигнал при -28 м.д. можно отнести к атому азота нитрозогруппы, находящейся в *транс*-положении к координированному сульфат-иону; квинтет при -356 м.д. — к атому азота катиона аммония, а сигналы при -399 и -408 м.д. — к атомам азота координированных молекул аммиака в *транс*-положении друг к другу ($\text{NH}_3\text{—Ru—NH}_3$) и в *транс*-положении к молекуле воды ($\text{NH}_3\text{—Ru—OH}_2$) соответственно.

Таким образом, раствор, полученный при растворении продукта термоллиза, может представлять собой смесь, содержащую тетраамминокомплекс нитрозорутения, в котором все молекулы аммиака находятся в *транс*-положении друг к другу, и триамминокомплекс, в котором две молекулы аммиака координированы в *транс*-положении друг к другу (при -399 м.д.), а третья — в *транс*-положении к молекуле воды (при -408 м.д.):



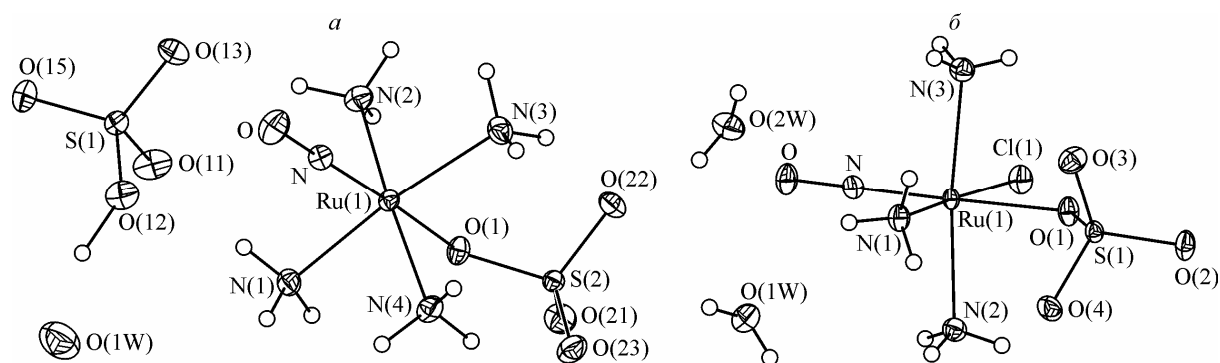
С целью выделения отдельных комплексных форм мы растворили продукт термоллиза *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{HSO}_4)\text{SO}_4$ в 2 М растворе H_2SO_4 . Отделили выпавшие при этом кристаллы *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{HSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, а маточный раствор обработали концентрированной соляной кислотой при нагревании. Медленным испарением раствора были получены красно-коричневые кристаллы, пригодные для ПСА.

В ИК спектре полученных кристаллов присутствуют полосы (см^{-1}): 3536 с, 3447 с ($\nu(\text{H}_2\text{O})$); 3294 с, 3186 пл ($\nu(\text{NH}_3)$); 1911 с, 1885 с ($\nu(\text{NO})$); 1632 с, 1576 ср ($\delta(\text{H}_2\text{O})$); 1334 ср, 1316 ср, 1295 ср ($\delta(\text{NH}_3)$); 1190 пл, 1043 с ($\nu(\text{SO}_4^{\text{коорд.}})$); 955 с ($\nu(\text{SO}_4^{\text{внешн.}})$); 880 ср ($\rho(\text{NH}_3)$); 636 ср ($\delta(\text{SO}_4^{\text{коорд.}})$); 620 сл ($\nu(\text{Ru—NO})$); 597 ср ($\delta(\text{HSO}_4^{\text{внешн.}})$); 480 ср ($\nu(\text{Ru—NH}_3)$).

Дальнейшее термическое разложение *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{HSO}_4)\text{SO}_4$ сопровождается более глубоким разрушением амминокомплекса. Так, после обработки концентрированной соляной кислотой продукта, полученного нагреванием *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{HSO}_4)\text{SO}_4$ при ~ 340 °С в течение ~ 2 ч, был выделен *гран*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ (ИК, РФА).

Конечным продуктом термоллиза *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{HSO}_4)\text{SO}_4$ является эквимольная смесь Ru и RuO_2 (РФА).

Описание кристаллических структур. Строение соединений **I** и **II** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура **I** построена из комплексных катионов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$, анионов HSO_4^- и кристаллизационных молекул воды; структура **II** — из нейтральных комплексных частиц $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)]$ и молекул кристаллизационной воды. Строение комплексных частиц с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 3. Основные межатомные расстояния и валентные углы соединения **I** приведены в табл. 3, соединения **II** — в табл. 4.

Рис. 3. Структура соединений: *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O (а) и [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O (б)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (d , Å) и углы (ω , град.) в [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O

Расстояние	d	Угол	ω	Угол	ω
Ru(1)—N	1,733(2)	N—Ru(1)—O(1)	173,9(1)	O—N—Ru(1)	177,9(2)
Ru(1)—O(1)	2,028(2)	N—Ru(1)—N(4)	94,0(1)	S(2)—O(1)—Ru(1)	133,9(1)
Ru(1)—N(4)	2,098(2)	O(1)—Ru(1)—N(4)	90,0(1)	O(21)—S(2)—O(22)	112,3(1)
Ru(1)—N(3)	2,105(2)	N—Ru(1)—N(3)	92,8(1)	O(21)—S(2)—O(23)	111,4(1)
Ru(1)—N(1)	2,107(2)	O(1)—Ru(1)—N(3)	91,9(1)	O(22)—S(2)—O(23)	109,5(1)
Ru(1)—N(2)	2,113(2)	N(4)—Ru(1)—N(3)	88,8(1)	O(21)—S(2)—O(1)	107,3(1)
N—O	1,144(2)	N—Ru(1)—N(1)	94,0(1)	O(22)—S(2)—O(1)	108,4(1)
O(1)—S(2)	1,517(2)	O(1)—Ru(1)—N(1)	81,5(1)	O(23)—S(2)—O(1)	107,9(1)
S(2)—O(21)	1,449(2)	N(4)—Ru(1)—N(1)	88,8(1)	O(15)—S(1)—O(13)	113,5(1)
S(2)—O(22)	1,466(2)	N(3)—Ru(1)—N(1)	173,0(1)	O(15)—S(1)—O(11)	113,3(1)
S(2)—O(23)	1,473(2)	N—Ru(1)—N(2)	93,0(1)	O(13)—S(1)—O(11)	111,4(1)
S(1)—O(15)	1,442(2)	O(1)—Ru(1)—N(2)	83,1(1)	O(15)—S(1)—O(12)	108,6(1)
S(1)—O(13)	1,452(2)	N(4)—Ru(1)—N(2)	173,1(1)	O(13)—S(1)—O(12)	104,2(1)
S(1)—O(11)	1,470(2)	N(3)—Ru(1)—N(2)	90,5(1)	O(11)—S(1)—O(12)	105,1(1)
S(1)—O(12)	1,562(2)	N(1)—Ru(1)—N(2)	91,1(1)		

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния (d , Å) и углы (ω , град.) в [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O

Расстояние	d	Угол	ω	Угол	ω
Ru(1)—N	1,725(1)	N—Ru(1)—O(1)	178,1(1)	N(1)—Ru(1)—Cl(1)	175,6(1)
Ru(1)—O(1)	2,033(1)	N—Ru(1)—N(1)	90,6(1)	N(2)—Ru(1)—Cl(1)	88,6(1)
Ru(1)—N(1)	2,098(1)	O(1)—Ru(1)—N(1)	91,3(1)	N(3)—Ru(1)—Cl(1)	89,6(1)
Ru(1)—N(2)	2,099(1)	N—Ru(1)—N(2)	93,7(1)	O(4)—S(1)—O(3)	111,5(1)
Ru(1)—N(3)	2,101(1)	O(1)—Ru(1)—N(2)	86,6(1)	O(4)—S(1)—O(2)	111,2(1)
Ru(1)—Cl(1)	2,378(1)	N(1)—Ru(1)—N(2)	90,9(1)	O(3)—S(1)—O(2)	110,7(1)
S(1)—O(4)	1,462(1)	N—Ru(1)—N(3)	92,5(1)	O(4)—S(1)—O(1)	108,7(1)
S(1)—O(3)	1,463(1)	O(1)—Ru(1)—N(3)	87,2(1)	O(3)—S(1)—O(1)	108,2(1)
S(1)—O(2)	1,470(1)	N(1)—Ru(1)—N(3)	90,4(1)	O(2)—S(1)—O(1)	106,3(1)
S(1)—O(1)	1,523(1)	N(2)—Ru(1)—N(3)	173,6(1)	S(1)—O(1)—Ru(1)	127,7(1)
N—O	1,149(1)	N—Ru(1)—Cl(1)	93,7(1)	O—N—Ru(1)	178,2(1)
				O(1)—Ru(1)—Cl(1)	84,4(1)

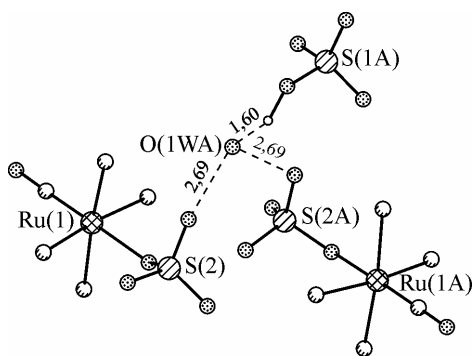


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и схема водородных связей в кристалле

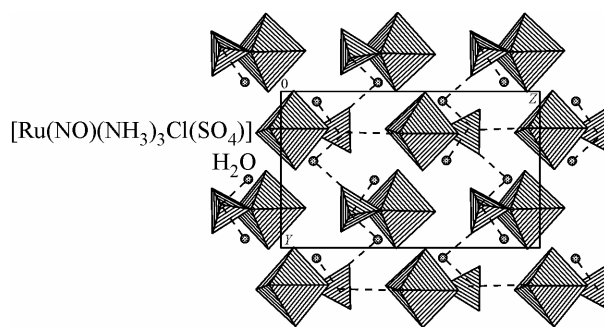


Рис. 5. Упаковка $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристалле и схема водородных связей

Центральный атом Ru в комплексных частицах $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ (I) и $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3 \times \text{Cl}(\text{SO}_4)]$ (II) имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение, образованное атомом кислорода сульфат-иона, атомом азота нитрозогруппы и четырьмя атомами азота аммиака (для I) или тремя атомами азота аммиака и атомом хлора (для II), лежащими в экваториальной плоскости. В обоих структурах сульфатогруппа находится в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Угол O—N—Ru в структурах составляет $\sim 178^\circ$, а угол N—Ru—O 174° (I) и 178° (II), эти значения являются обычными для нитрозокомплексов рутения [11, 17, 18]. 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 структуре I заметно меньше 90° ($81,5$ и $83,1^\circ$ соответственно). В структуре II 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) ($87,2^\circ$).

Расстояния Ru—N(NH_3) в соединениях I и II лежат в интервале $2,09$ — $2,11$ Å, атом рутения выходит из среднеквадратичной экваториальной плоскости в сторону нитрозогруппы на $\sim 0,1$ Å. Расстояния Ru(1)—N и N—O в структурах составляют $\sim 1,73$ и $\sim 1,15$ Å соответственно. Эти значения характерны для известных нитрозоаминокомплексов рутения [17, 18]. Расстояние Ru(1)—O(1) между центральным атомом и координированным сульфат-ионом составляет $2,028$ Å, что немного короче, чем в $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{SO}_4)]$ (Ru—O $2,079$ Å), в котором сульфат-ион координирован бидентатно [11]. В сульфатогруппе длина связи S—O с координированным атомом кислорода равна $1,523$ Å, остальные три близки, их среднее значение составляет $1,465$ Å. Разброс в валентных углах укладывается в интервал $106,3$ — $111,5^\circ$.

Длина связи Ru(1)—Cl(1) в структуре II составляет $\sim 2,378$ Å, что близко к аналогичному значению для известных аминокомплексов нитрозорутения с хлорид-ионом в экваториальной плоскости [17, 19].

Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и схема водородных связей с внешнесферной молекулой воды показаны на рис. 4. Общая упаковка структуры II вдоль направления X приведена на рис. 5 — структура островного типа. Длина водородной связи O—H \cdots O имеет оценку O \cdots O $\sim 2,7$ Å. Следует отметить, что связь O—H \cdots O между молекулой кристаллизационной воды и гидросульфат-ионом имеет оценку длины того же порядка ($2,5$ Å). В кристалле II структурные фрагменты также связаны водородными связями O—H \cdots O, оценки расстояний несколько больше, чем в структуре I, и лежат в области $2,80$ — $2,96$ Å. Оценки кратчайших расстояний между атомами Ru в структуре I составляют $6,57$ — $7,86$, а в структуре II несколько меньше — $6,04$ — $7,20$ Å.

Таким образом, установлено, что термическое разложение *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \times (\text{HSO}_4)\text{SO}_4$ сопровождается последовательным удалением координированных молекул воды и аммиака. После обработки промежуточных продуктов термолиты растворами кислот (H_2SO_4

и HCl) были выделены и структурно охарактеризованы методом РСА первые примеры сульфатоамминокомплексов нитрозорутения *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O и [Ru(NO)]×(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Алексею за помощь при проведении РФА, Н.И. Алферовой за регистрацию ИК спектров, С.В. Ткачеву за регистрацию спектра ЯМР ¹⁴N и к.х.н. П.Е. Плюснину за запись термограммы.

Исследования проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kusch L.A., Kurochkina L.S., Yagubskii E.B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – **20**. – P. 4074.
2. Kusch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // J. Cluster Sci. – 2007. – **17**. – P. 303.
3. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // Chem. Phys. – 2007. – **340**, N 1-3. – P. 211.
4. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 114.
5. Il'in M.A., Kuratieva N.V., Kirichenko O.A. et al. // Acta Crystallogr. E61. – 2005. – Part 06. – P. i126.
6. Clarke M.J. // Coord. Chem. Rev. – 2002. – **232**. – P. 69.
7. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **236**. – P. 57.
8. Zanichelli P.G., Estrela H.F.G., Spadari-Bratfisch R.C. et al. // Nitric Oxide Biol. Chem. – 2007. – **16**, N 2. – P. 189.
9. Fletcher J.M., Jenkins I.L. et al. // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1955. – **1**, N 6. – P. 378.
10. Stiddard M.H.B., Townsend R.E. // Chem. Commun. – 1969. – P. 1372.
11. Reed J., Soled S. L., Eisenberg R. // Inorg. Chem. – 1974. – **13**, N 12. – P. 3001.
12. Emel'yanov V.A., Virovets A.V., Baidina I.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2001. – **4**. – P. 33.
13. OriginPro 7.5. SR0 v.7.5714 B(714). – OriginLab Corporation – Northampton, USA, 2003.
14. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
15. Mason J., Larkworthy L.F., Moore E.A. // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 913.
16. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 7. – С. 1152.
17. Emel'yanov V.A., Baidina I.A., Il'in M.A., Gromilov S.A. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – P. 385.
18. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 2007. – **52**, № 1. – С. 67.
19. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 105.