

УДК 542.91:546.96:548.736

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР МОНОАММИНОКОМПЛЕКСА НИТРОЗОРУТЕНИЯ.
СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

© 2010 М.А. Ильин^{1,2*}, В.А. Емельянов^{1,2}, И.А. Байдина¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 12 января 2009 г.

Проведено исследование строения продуктов взаимодействия раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с ацетатом аммония при нагревании. Установлена кристаллическая структура соединения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соединение **I**), содержащего ранее неизвестный анион нитрозомоноамминового ряда: пр. гр. *Cc*; $a = 33,530(7)$, $b = 8,202(2)$, $c = 11,844(2)$ Å; $\beta = 101,54(3)^\circ$.

Ключевые слова: рутений, нитрозокомплексы, аминоккомплексы, хлорокомплексы, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Возрождение интереса к нитрозоаминокомплексам 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 фотоманитных материалов [5–8] и порошков металлических сплавов [9, 10]. Для успешного развития всех этих направлений необходимо, прежде всего, иметь фундаментальную информацию о строении, свойствах и реакционной способности комплексов-предшественников.

В настоящее время доподлинно известны аминоккомплексы нитрозорутения с числом молекул аммиака во внутренней сфере от двух до пяти. Наиболее изучены их хлоридные производные. Строение таких соединений однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа [11–16]. В то же время, сведения о комплексах рутения нитрозомоноамминового ряда ограничиваются данными единственной работы [17], в которой описан продукт с предполагаемой формулой $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{OH})_2]$. Продукт был получен упариванием раствора морфолиниевой соли нитрозотетрахлорогидросорутенат-иона в 1 М растворе NH_3 с последующим высаливанием ацетоном. Состав внутренней сферы этого комплекса был предложен авторами на основании данных элементного анализа и ИК спектроскопии. Других исследований полученного вещества они не проводили. Поскольку взаимодействие нитрозохлорокомплексов рутения с аммиаком сопровождается образованием набора комплексных форм, в том числе и полимерного строения [13, 18, 19], мономерность и индивидуальность описанного в работе [17] моноаминокомплекса нитрозорутения вызывает большие сомнения.

Как было нами показано в работе [19], при взаимодействии раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с трехкратным избытком карбоната аммония при $\text{pH} \sim 10$ получается комплекс нитрозорутения тетраамминового ряда *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ с близким к количественному выходом.

* E-mail: max_ilyin@ngs.ru

Снижение количества $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и уменьшение pH приводят к понижению выхода тетраамминокомплекса. По данным ЯМР, в маточном растворе осаждения *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$, полученном при $\text{pH} \sim 7$, на один атом рутения в среднем приходится полторы молекулы координированного аммиака. Эти данные показывают, что растворы, полученные взаимодействием нитрозохлорокомплексов рутения с солями аммония в нейтральной области pH, могут содержать нитрозомоноаминокомплекс.

Целью настоящей работы являлось исследование строения продуктов взаимодействия нитропентахлорорутенат-иона с буферным раствором ацетата аммония, pH которого близок к нейтральному.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соединение I). Навеску $\sim 0,7$ г ($2 \cdot 10^{-3}$ моль) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, синтезированного по методике, описанной в [20], помещали в стакан, добавляли ~ 100 мл дистиллированной воды и 2,3 г ($3 \cdot 10^{-2}$ моль) или 4,6 г ($6 \cdot 10^{-2}$ моль) ацетата аммония. Стакан, накрытый часовым стеклом, нагревали на водяной бане при $t \sim 90$ °С в течение 8 ч, после чего раствор упаривали до минимального объема (~ 10 мл) и охлаждали до комнатной температуры. К образовавшемуся вязкому раствору добавляли ~ 10 мл конц. HCl и снова нагревали раствор на бане в течение 2—3 ч, по мере испарения восстанавливая объем смеси конц. HCl. Затем раствор упаривали до минимального объема (~ 10 мл), охлаждали до комнатной температуры и добавляли ~ 5 мл дистиллированной воды для растворения выпавшего осадка NH_4Cl . Красно-коричневый осадок, остающийся на дне стакана, отфильтровывали, промывали ~ 10 мл водного раствора этанола (~ 85 %) и сушили в токе воздуха.

Полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой (~ 10 мл) до тех пор, пока промывные воды не переставали быть окрашенными. На фильтре после этого остается светло-коричневый осадок, дифрактограмма и ИК спектры которого совпадают с описанными в [16] для *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ (выход ~ 30 — 50 %).

К растворам, полученным в результате частичного растворения первоначальных осадков, добавляли равный объем конц. HCl и оставляли растворы при комнатной температуре. В случае, когда для проведения реакции с $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ использовали большее количество ацетата аммония, из раствора выделялся осадок, данные РФА и ИК для которого совпадают с описанными в [13] для $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (выход ~ 50 %). В случае использования меньшего количества ацетата аммония через несколько дней из раствора выпадали красновато-коричневые кристаллы соединения I, пригодные для исследования методом РСА.

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

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. Дифрактограмма I полностью проиндексирована по данным монокристалльных исследований, что подтверждает однофазность выделенного продукта.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [21].

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
Температура, К	293(2)	Число измеренных рефлексов	2092
Пр. группа	Cc	Число независимых рефлексов [R(int)]	2092 [0,0000]
a, Å	33,530(7)	Диапазон h, k, l	0 ≤ h ≤ 39, 0 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 13
b, Å; β, град.	8,202(2); 101,54(3)	Область съемки по θ, град.	24,96
c, Å	11,844(2)	Полнота сбора данных	73,8 %
Z	12	Метод уточнения	полноматричный
V, Å ³	3191,4(11)	Число уточняемых параметров	227
ρ _{выч.} , г/см ³	2,315	S-фактор по F ²	0,663
μ, мм ⁻¹	2,826	R1; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0362; 0,0757
F(000)	2124	R1; wR2 (все данные)	0,0719; 0,0840
Диапазон θ, град.	2,48—24,96		

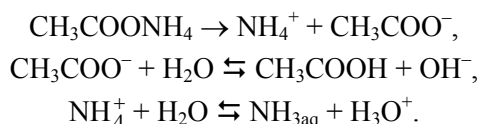
Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (Å²)

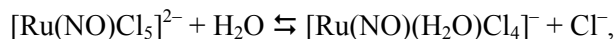
Атом	x/a	y/b	z/c	U _{экв} ×10 ³	Атом	x/a	y/b	z/c	U _{экв} ×10 ³
Ru(1)	3874(1)	1258(8)	7158(3)	15(1)	N(15)	4376(18)	1470(90)	7950(50)	150(20)
Ru(2)	2800(1)	3712(9)	2556(3)	24(2)	O(15)	4667(9)	1460(40)	8660(30)	42(9)
Ru(3)	4(1)	11232(8)	6600(4)	29(2)	N(21)	2789(10)	1190(60)	2830(30)	17(8)
Ru(4)	1075(1)	16290(9)	6213(3)	22(2)	N(22)	3282(16)	4130(70)	3490(40)	78(17)
Cl(1)	1973(12)	11176(13)	6940(60)	125(5)	O(22)	3589(7)	4060(30)	4050(20)	10(6)
O(1W)	1693(11)	8620(70)	9350(40)	110(16)	N(24)	3041(10)	3420(40)	1050(30)	19(9)
O(2W)	2348(9)	11350(50)	9850(30)	51(8)	O(25)	2256(7)	3550(30)	1577(19)	8(6)
Cl(11)	3914(5)	-1600(20)	7395(9)	25(4)	N(26)	2765(8)	6250(50)	1930(20)	30(8)
Cl(12)	3863(5)	4120(20)	6869(15)	34(4)	O(35)	-253(14)	10950(70)	8170(40)	55(14)
Cl(13)	3522(5)	1450(30)	8703(14)	36(5)	N(36)	-456(6)	11320(30)	5637(18)	0(5)
Cl(16)	3255(5)	980(30)	5933(14)	32(5)	O(36)	-731(9)	11040(40)	4980(30)	38(9)
Cl(23)	2463(6)	4270(30)	4069(14)	39(5)	N(42)	834(10)	16940(40)	7720(20)	18(9)
Cl(31)	56(5)	14080(20)	6879(13)	29(4)	O(43)	1628(10)	16670(40)	7360(30)	43(10)
Cl(32)	-6(5)	8360(20)	6405(16)	59(6)	N(44)	611(8)	16110(40)	5320(20)	0(6)
Cl(33)	663(5)	10980(30)	7853(12)	27(4)	O(44)	334(11)	15750(50)	4520(30)	72(14)
Cl(34)	351(5)	11570(30)	5037(12)	30(4)	N(45)	1158(8)	13740(50)	6530(20)	21(7)
Cl(41)	1416(6)	15710(30)	4662(14)	42(6)	N(46)	1135(11)	18830(60)	5760(30)	30(10)
O(14)	4122(12)	1020(60)	5730(30)	42(11)					

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При растворении ацетата аммония в воде протекают следующие процессы:



В водных растворах при нагревании на водяной бане происходит аквагидратация нитрозопентахлорорутенат-иона с образованием аквахлорокомплекса, проявляющего свойства слабой кислоты (pK_a ~ 6,0) [22, 23]:

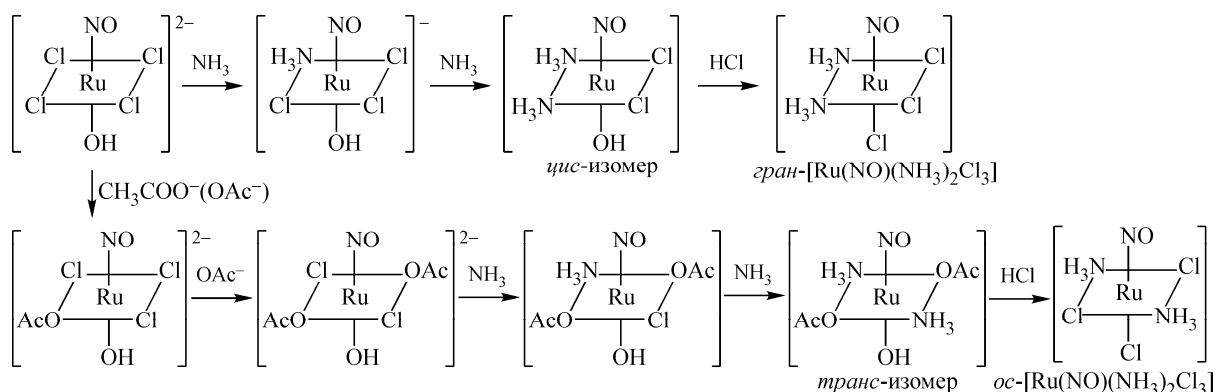




В реакционных растворах, полученных при нагревании $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с ацетатом аммония, возможно образование комплексов, содержащих во внутренней сфере нитрозогруппу, координированные хлорид- и ацетат-ионы, молекулы воды и аммиака. Методом ИК спектроскопии нами было установлено, что сухой остаток, полученный упариванием досуха такого реакционного раствора, содержит смесь нитрозоамминокомплексов рутения с ацетат-ионом во внутренней сфере: 3549 см⁻¹, 3264 см⁻¹, 3140 см⁻¹, 3046 см⁻¹ ($\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$), 2807 см⁻¹ ($\nu(\text{CH})$), 1876 см⁻¹ ($\nu(\text{NO})$), 1642 см⁻¹ ш пл, 1562 см⁻¹ ($\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{NH})$), 1404 см⁻¹ ($\nu(\text{COO})$), 1298 см⁻¹ ($\delta(\text{NH})$), 1103 см⁻¹, 1082 см⁻¹ ($\delta(\text{CH}_3)$), 937 см⁻¹ ($\nu(\text{CC})$), 878 см⁻¹ ($\rho(\text{NH})$), 688 см⁻¹, 625 см⁻¹ ($\delta(\text{OCO})$, $\nu(\text{Ru}-\text{NO})$), 485 см⁻¹ ($\nu(\text{Ru}-\text{NH}_3)$). Отнесение полос поглощения проведено нами на основании данных [24, 25]. Попытка закристаллизовать такие комплексы с целью установления их точного состава и строения методом рентгеноструктурного анализа была безуспешной — образовывались карамелеподобные стекловидные массы красновато-коричневого цвета.

Для разделения образовавшейся смеси и выделения индивидуальных нитрозоамминокомплексов мы обработали растворы соляной кислотой. При взаимодействии полученных растворов с HCl с выходом, не превышающим 50 %, был выделен *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$.

Интересно, что при взаимодействии раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с недостатком карбоната аммония [19] получается граневой изомер этого же состава *гран*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$. Такое различие в образовании изомерных диамминокомплексов, по нашему мнению, объясняется конкурентным комплексообразованием с ацетат-ионом. В случае карбоната аммония замещение происходит в полном соответствии с закономерностью о *транс*-влиянии: на двух координатах $\text{Cl}-\text{Ru}-\text{Cl}$ в октаэдре исходного хлорокомплекса, за счет большего *транс*-влияния хлорид-ионов по сравнению с молекулами NH_3 , происходит образование *цис*-диамминокомплекса. При наличии в системе молекул NH_3 и ацетат-ионов образуются ацетатоамминокомплексы (с моноили бидентатно координированным ацетат-ионом), последующая обработка которых концентрированной HCl приводит к протонированию координированных ацетат-ионов и дальнейшему их замещению на хлорид-ионы. Одна из возможных схем протекающих при этом превращений:



Помимо осадка *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ из маточных растворов был выделен сложный комплекс **I**. Этот же комплекс образовывался в одном из опытов при взаимодействии раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с карбонатом аммония [19]. В спектре ЯМР ^{14}N маточного раствора, оставшегося после отделения *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$, наблюдалось три сигнала — нитрозогруппы ($\delta \sim -40$ м.д.), координированного аммиака ($\delta = -398$ м.д.) и иона аммония ($\delta = -354$ м.д.). Соотношение интегральных интенсивностей линий нитрозогруппы и координированных молекул аммиака в этом спектре составляло 1:1,5. Выяснить строение твердой фазы соединения **I**, образовавшегося после обработки маточного раствора концентрированной HCl при нагревании, нам на тот момент не удалось. Строение этого соединения в настоящее время установлено нами методами ИК спектроскопии и РСА.

В ИК спектре соединения **I** присутствует две полосы валентных колебаний нитрозогруппы (при 1910 и 1875 см⁻¹), что указывает на присутствие как минимум двух неравноценных групп

NO, входящих в состав соединения (полосу при $\sim 1880 \text{ см}^{-1}$ обычно относят к нитрозогруппе, находящейся в *транс*-положении к хлорид-иону [25, 26], при $\sim 1910 \text{ см}^{-1}$ — в *транс*-положении к координированной молекуле H_2O [27, 28]), расщеплены также полосы $\nu(\text{Ru—NO})$ (600 и 585 см^{-1}). В спектре присутствует полоса валентных колебаний координированной молекулы H_2O (при 2850 см^{-1}), связанной сильными водородными связями. Подобная особенность в этой же области ИК спектра отмечалась для нитрозотриамминокомплекса $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [29]. Помимо уже перечисленных полос, в спектре также присутствуют (см^{-1}): 3510 ($\nu(\text{OH})$); 3260 и 3160 ($\nu(\text{NH}_3)$); 1580 , 1535 , 1300 и 1280 ($\delta(\text{NH}_3)$); 840 и 805 ($\rho(\text{NH}_3)$); 500 и 470 ($\nu(\text{Ru—NH}_3)$).

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ I

По данным РСА соединение I содержит две молекулы кристаллизационной воды, один внешнесферный хлорид-ион и четыре кристаллографически независимых комплексных иона. Основные межатомные расстояния в комплексных частицах приведены в табл. 3, валентные углы — в табл. 4. Строение комплексных частиц с нумерацией атомов показано на рис. 1.

Все центральные атомы рутения имеют искаженно-октаэдрическое окружение, валентные углы при атомах Ru отклоняются от 90° на $\pm 10^\circ$. Геометрические характеристики нитрозогрупп, входящих в состав всех комплексов, обычные и хорошо согласуются с литературными данными [2, 11, 29—31]: средняя величина длин связей $\text{Ru—N}(\text{NO})$ равна $1,7 \text{ \AA}$, расстояний N—O $1,15 \text{ \AA}$. Однако отметим весьма необычное заметное отклонение углов Ru—N—O от 180° (изменяются в пределах $164—166^\circ$). Со схожей проблемой столкнулись авторы работ [17, 32]. По всей видимости, в структуре имеет место статистическое расположение двух аксиальных лигандов (NO и ее *транс*-лиганда), что и приводит к искажениям при расчете параметров. Расстояния Ru—Cl во всех четырех комплексных частицах попадают в интервал $2,29—2,411 \text{ \AA}$, что согласуется с приведенными в литературе значениями [31, 32].

Атомы Ru(2) и Ru(4) имеют схожее между собой координационное окружение, образованное атомом хлора, четырьмя атомами азота, принадлежащими трем молекулам аммиака и нитрозогруппе, и атомом кислорода. Отметим заметное различие в значениях длин связей $\text{Ru}(2)—\text{O}(25)$ ($1,96(2) \text{ \AA}$) и $\text{Ru}(4)—\text{O}(43)$ ($2,09(3) \text{ \AA}$), что говорит о неравноценности кислородсодержащих лигандов при атомах рутения. Обычно, когда в *транс*-положении к нитрозогруппе находится координированная молекула воды, расстояния Ru—O лежат в пределах $2,062—2,080 \text{ \AA}$ [33, 34], если в *транс*-положении к NO находится координированный гидроксид-ион, это расстояние заметно короче ($\sim 1,96 \text{ \AA}$) [14, 29]. Следовательно, один из триамминокатионов в полученном нами соединении — $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}]^+$ (для Ru(2)), а другой — $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3 \times (\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ (для Ru(4)). Наличие в полученном соединении и координированных молекул воды, и гидроксид-ионов подтверждается данными ИК спектроскопии, которые мы обсуждали ранее.

Т а б л и ц а 3

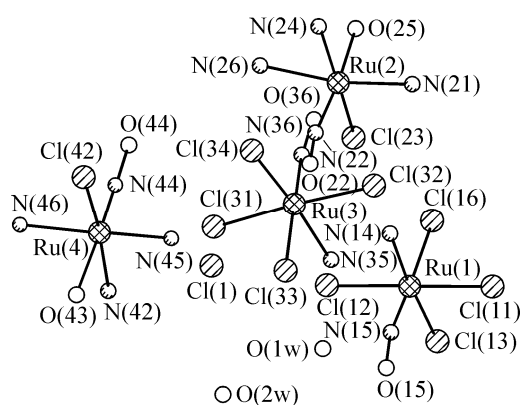
Межатомные расстояния в комплексных частицах соединения I

Расстояние	<i>d</i> , Å	Расстояние	<i>d</i> , Å	Расстояние	<i>d</i> , Å	Расстояние	<i>d</i> , Å
Ru(1)—N(15)	1,76(6)	Ru(2)—N(22)	1,80(5)	Ru(3)—N(36)	1,3(2)	Ru(4)—N(44)	1,70(3)
Ru(1)—N(14)	2,04(4)	Ru(2)—O(25)	1,96(2)	Ru(3)—O(35)	2,1(4)	Ru(4)—O(43)	2,09(3)
Ru(1)—Cl(16)	2,293(18)	Ru(2)—N(21)	2,09(5)	Ru(3)—Cl(31)	2,36(2)	Ru(4)—N(45)	2,13(4)
Ru(1)—Cl(11)	2,365(19)	Ru(2)—N(24)	2,11(3)	Ru(3)—Cl(32)	2,37(2)	Ru(4)—N(42)	2,17(3)
Ru(1)—Cl(12)	2,37(2)	Ru(2)—N(26)	2,1(4)	Ru(3)—Cl(34)	2,390(17)	Ru(4)—N(46)	2,17(5)
Ru(1)—Cl(13)	2,375(16)	Ru(2)—Cl(23)	2,48(18)	Ru(3)—Cl(33)	2,411(18)	Ru(4)—Cl(41)	2,397(16)
N(15)—O(15)	1,16(6)	N(22)—O(22)	1,11(5)	N(36)—O(36)	1,11(3)	N(44)—O(44)	1,22(4)

Валентные углы в комплексных частицах соединения I

Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
N(15)—Ru(1)—O(14)	87(2)	N(21)—Ru(2)—N(24)	92,2(13)	N(36)—Ru(3)—Cl(33)	176,1(10)
N(15)—Ru(1)—Cl(16)	173,0(18)	N(22)—Ru(2)—N(26)	90,3(19)	O(35)—Ru(3)—Cl(33)	86,4(13)
N(14)—Ru(1)—Cl(16)	86,2(12)	O(25)—Ru(2)—N(26)	83,4(11)	Cl(31)—Ru(3)—Cl(33)	88,1(7)
N(15)—Ru(1)—Cl(11)	90(2)	N(21)—Ru(2)—N(26)	169,4(12)	Cl(32)—Ru(3)—Cl(33)	88,2(8)
N(14)—Ru(1)—Cl(11)	89,0(15)	N(24)—Ru(2)—N(26)	80,1(12)	Cl(34)—Ru(3)—Cl(33)	87,7(6)
N(15)—Ru(1)—Cl(12)	88(2)	N(22)—Ru(2)—Cl(23)	90,4(16)	O(36)—N(36)—Ru(3)	165(3)
N(14)—Ru(1)—Cl(12)	88,3(15)	O(25)—Ru(2)—Cl(23)	86,1(8)	N(44)—Ru(4)—O(43)	175,5(13)
N(15)—Ru(1)—Cl(13)	98,8(18)	N(21)—Ru(2)—Cl(23)	92,8(10)	N(44)—Ru(4)—N(45)	95,6(13)
N(14)—Ru(1)—Cl(13)	174,2(12)	N(24)—Ru(2)—Cl(23)	172,0(10)	O(43)—Ru(4)—N(45)	87,9(12)
Cl(11)—Ru(1)—Cl(12)	177,0(5)	N(26)—Ru(2)—Cl(23)	94,1(9)	N(44)—Ru(4)—N(42)	95,0(12)
Cl(16)—Ru(1)—Cl(11)	90,1(8)	O(22)—N(22)—Ru(2)	166(5)	O(43)—Ru(4)—N(42)	81,8(12)
Cl(16)—Ru(1)—Cl(12)	91,1(8)	N(36)—Ru(3)—Cl(31)	94,6(10)	N(45)—Ru(4)—N(42)	98,8(11)
Cl(16)—Ru(1)—Cl(13)	88,1(6)	O(35)—Ru(3)—Cl(31)	90,9(15)	N(44)—Ru(4)—N(46)	92,7(14)
Cl(11)—Ru(1)—Cl(13)	90,0(7)	N(36)—Ru(3)—Cl(32)	89,1(10)	O(43)—Ru(4)—N(46)	84,4(13)
Cl(12)—Ru(1)—Cl(13)	92,8(7)	N(36)—Ru(3)—O(35)	96,4(14)	N(45)—Ru(4)—N(46)	165,7(12)
O(15)—N(15)—Ru(1)	164(5)	O(35)—Ru(3)—Cl(32)	88,7(15)	N(42)—Ru(4)—N(46)	92,0(12)
N(22)—Ru(2)—O(25)	172,5(19)	Cl(31)—Ru(3)—Cl(32)	176,3(6)	N(44)—Ru(4)—Cl(41)	91,4(9)
N(22)—Ru(2)—N(21)	98(2)	N(36)—Ru(3)—Cl(34)	89,6(8)	O(43)—Ru(4)—Cl(41)	91,7(9)
O(25)—Ru(2)—N(21)	89,0(12)	O(35)—Ru(3)—Cl(34)	173,9(13)	N(45)—Ru(4)—Cl(41)	82,9(9)
N(22)—Ru(2)—N(24)	95,1(18)	Cl(31)—Ru(3)—Cl(34)	87,8(7)	N(42)—Ru(4)—Cl(41)	173,2(11)
O(25)—Ru(2)—N(24)	87,8(11)	Cl(32)—Ru(3)—Cl(34)	92,3(7)	N(46)—Ru(4)—Cl(41)	85,3(11)
				O(44)—N(44)—Ru(4)	164(3)

Комплексные частицы с центральными атомами Ru(1) и Ru(3) имеют одинаковое окружение, образованное четырьмя хлорид-ионами, атомом азота нитрозогруппы и еще одним лигандом. Поскольку суммарный заряд триамминокатионов в структуре полученного соединения составляет величину 3+, то, учитывая один внешнесферный хлорид-ион, на оставшиеся два комплексных аниона приходится суммарный заряд 2- (т.е. каждый из анионов имеет заряд по 1-). Следовательно, шестой лиганд, дополняющий октаэдрическое окружение атомов Ru(1) и Ru(3), является нейтральным. Длина связи между центральным атомом рутения (Ru(1) или Ru(3)) в этих комплексных анионах и координационно-связанным атомом нейтрального лиганда (2,04 Å для Ru(1) и 2,1 Å для Ru(3)) позволяют заключить, что шестой лиганд — молекула NH₃ (интервал расстояний Ru—N(NH₃) 2,03—2,14 Å [11, 28, 29]). Координированную молекулу



воды в *цис*-положении к нитрозогруппе следует исключить из рассмотрения, поскольку *цис*-изомер [Ru(NO)(H₂O)Cl₄]⁻ неустойчив и при нагревании изомеризуется в *транс*-изомер, который в концентрированной HCl превращается в нитрозопентахлорокомплекс [Ru(NO)Cl₅]²⁻ [35—37]. Таким образом, формулу анионов, входящих в состав полученного соединения, можно записать в виде [Ru(NO)×(NH₃)Cl₄]⁻.

Рис. 1. Строение комплексных частиц в соединении I

Т а б л и ц а 5

Кратчайшие расстояния между атомами в комплексных частицах соединения I

Расстояние	<i>d</i> , Å
O(1w)...O(43)	2,82
O(1w)...O(2w)	3,11
O(2w)...O(25)	2,79
O(43)...O(25)	2,48
O(1w)...Cl(1)	3,03
Ru(1)...Ru(2)	5,52
Ru(3)...Ru(4)	5,49
O(44)...O(15)	2,90
O(22)...O(36)	2,83

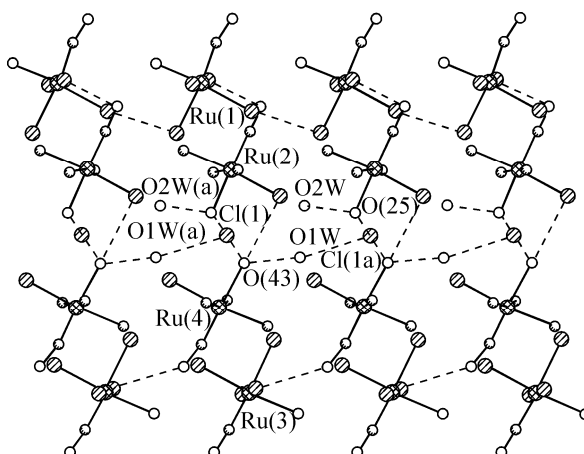


Рис. 2. Фрагмент структуры и схема водородных связей и некоторых кратчайших расстояний в I

На рис. 2 показана связь всех структурных единиц $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}]^+$, $[\text{Ru}(\text{NO}) \times (\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]^-$, Cl^- и H_2O в кристалле полученного соединения. Структурные единицы связаны между собой водородными связями, в которых участвуют молекулы кристаллизационной и координированной воды. В табл. 5 приведены значения кратчайших расстояний между атомами.

Таким образом, исследование строения продуктов взаимодействия $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с раствором ацетата аммония показало, что в этой реакции образуются аминокомплексы нитрозорутения с числом молекул координированного аммиака менее четырех. Обработка полученного раствора соляной кислотой приводит к получению $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO}) \times (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ и соединения I, содержащего ранее не известный нитрозомоноамминанион $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]^-$. Строение этого комплексного соединения установлено методами РСА и ИК спектроскопии. Комплексы того же состава образуются, если вместо ацетата использовать недостаток карбоната аммония, но получающийся диамминокомплекс в этом случае имеет не осевое, а граневое строение.

Авторы выражают благодарность Н.В. Куратьевой и И.В. Королькову за помощь при проведении рентгеновских исследований, Н.И. Алферовой — за регистрацию ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarke M.J. // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – **232**. – P. 69.
2. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. // *Ibid.* – 2003. – **236**. – P. 57.
3. Torsoni A.S., de Barros B.F., Toledo J.C. et al. // *Nitric Oxide Biol. Chem.* – 2002. – **6**, N 3. – P. 247.
4. Zanichelli P.G., Estrela H.F.G., Spadari-Bratfisch R.C. et al. // *Ibid.* – 2007. – **16**, N 2. – P. 189.
5. Kusch L.A., Plotnikova L.S., Shvachko Yu.N. et al. // *J. Phys. IV France.* – 2004. – **114**. – P. 459.
6. Kusch L.A., Kurochkina L.S., Yagubskii E.B. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – **20**. – P. 4074.
7. Kusch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // *J. Cluster Sci.* – 2007. – **17**. – P. 303.
8. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // *Chem. Phys.* – 2007. – 340, N 1-3. – P. 211.
9. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 1. – С. 114.
10. П'ин М.А., Куратиева Н.В., Кириченко О.А. et al. // *Acta Crystallogr. E* 61. – 2005. – Part 06. – P. i126.
11. Bottomley F. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1974. – **15**. – P. 1600 – 1605.
12. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2007. – **52**, № 1. – С. 71.
13. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**, № 6. – С. 1242.

14. Саломов А.С., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т. и др. // Журн. неорганической химии. – 1984. – **29**, № 10. – С. 2608.
15. Emel'yanov V.A., Baidina I.A., Il'in M.A., Gromilov S.A. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 385.
16. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Там же. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1129.
17. Балакаева Т.А., Анцышкина А.С., Езерницкая М.Г. и др. // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 5. – С. 751.
18. Емельянов В.А., Вировец А.В., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 585.
19. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 7. – С. 1152.
20. Емельянов В.А., Храненко С.П., Беляев А.В. // Там же. – 2001. – **46**, № 3. – С. 404.
21. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
22. Mercer E.E., Campbell W.M., Wallace R.M. // Inorg. Chem. – 1964. – **3**, N 7. – P. 1018.
23. Mercer E.E., Cox A.B. // Inorg. Chim. Acta. – 1972. – **6**, N 4. – P. 577.
24. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. – N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
25. Светлов А.А., Сеницын Н.М., Кравченко В.В. // Журн. неорганической химии. – 1989. – **34**, № 4. – С. 953.
26. Mercer E.E., McAlister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. – 1966. – **5**, N 11. – P. 1881.
27. Emel'yanov V.A., Virovets A.V., Baidina I.A. et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2001. – **4**, N 1. – P. 33.
28. Bezerra C.W.B., Silva S.C.D., Gambardella M.T.P. et al. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**, N 25. – P. 5660.
29. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1242.
30. Gorelsky S.I., Silva S.C., Lever A.B.P., Franco D.W. // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – **300-302**. – P. 698.
31. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 327.
32. Емельянов В.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Там же. – 2003. – **44**, № 1. – С. 48.
33. Невский Н.Н., Сеницын Н.М., Светлов А.А. // Журн. неорганической химии. – 1990. – **35**, № 5. – С. 1159.
34. Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. и др. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 6. – С. 1105.
35. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. и др. // Там же. – 2000. – **41**, № 3. – С. 567.
36. Емельянов В.А., Беляев А.В., Федотов М.А. и др. // Тез. докл. XII Конкурс-конф. им. А.В. Николаева. – Новосибирск, 2001. – С. 35.
37. Емельянов В.А., Беляев А.В., Федотов М.А., Храненко С.П. // Тез. докл. XVII Междунар. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – М., 2001. – С. 49.