

УДК 542.06:546.96:548.736

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ  
ТРИПИРИДИНОВОГО РЯДА  $ос$ -[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl·1,5H<sub>2</sub>O  
И  $ос$ -[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O·0,5HCl**

**А.Н. Махиня<sup>1,2</sup>, М.А. Ильин<sup>1,2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>, М.Р. Галлямов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

E-mail: sas.fen@mail.ru

Статья поступила 3 июля 2013 г.

При взаимодействии  $K_2[Ru(NO)Cl_5]$  с пиридином в водно-этанольном растворе при pH ~ 7—8 был получен гидроксокомплекс нитрозорутения  $ос$ -[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl·1,5H<sub>2</sub>O (**I**) с выходом ~55 %. Обработка гидроксокомплекса **I** соляной кислотой при комнатной температуре приводит к образованию аквакомплекса  $ос$ -[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]××Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O·0,5HCl (**II**). Методом РСА установлено кристаллическое строение полученных соединений: **I** — пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 9,2292(4)$ ,  $b = 11,7781(4)$ ,  $c = 17,4915(7)$  Å,  $\beta = 90,9560(10)^\circ$ ,  $R = 4,84$ ; **II** — пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 7,3528(9)$ ,  $b = 11,5793(11)$ ,  $c = 13,6961(16)$  Å,  $\alpha = 84,558(3)$ ,  $\beta = 87,668(4)$ ,  $\gamma = 74,146(4)^\circ$ ,  $R = 6,22$ . Соединения **I** и **II** были охарактеризованы методами РФА, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР и ИК спектроскопии. Методом термогравиметрии исследован процесс термического разложения соединения **II** в инертной атмосфере.

**Ключевые слова:** нитрозокомплексы, рутений, аминоккомплексы, пиридин, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, ЯМР, термогравиметрия.

#### ВВЕДЕНИЕ

Изомеризация нитрозокомплексов, происходящая под действием лазерного излучения, открывает перспективы использования этих соединений в качестве предшественников фотоактивных полифункциональных материалов [1—3]. Среди нитрозоаминоккомплексов рутения одним из наиболее высоких значений заселенности метастабильных состояний обладает комплекс с четырьмя молекулами пиридина [Ru(NO)(Py)<sub>4</sub>Cl](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O [4, 5]. Фотохимические исследования других комплексов нитрозопиридинового ряда не проводили, что может быть связано с недостаточной информацией о методах синтеза и исследовании свойств этих соединений. Цель настоящей работы — получение и установление кристаллического строения новых нитрозокомплексов рутения трипиридинового ряда, а также их характеристика различными физико-химическими методами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный  $K_2[Ru(NO)Cl_5]$  был получен с выходом ~97 % из коммерчески доступного гидрата трихлорида рутения по методике [6]. Прочие реактивы и растворители были использованы без дополнительной очистки и имели квалификацию не ниже ХЧ.

**ИК спектры** образцов в таблетках KBr записывали на ИК—Фурье спектрофотометре Scimitar FTS 2000 в области 4000—375 см<sup>-1</sup>.

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

**ЯМР спектры** были записаны на спектрометре Bruker Avance 500, 500,000 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 125,721 МГц ( $^{13}\text{C}$ ), напряженность магнитного поля 11,744 Т. Образцы растворяли в диметилсульфоксиде (ДМСО), в качестве внешнего стандарта использовали гексаметилдисилоксан (ГМДСО),  $\delta(^1\text{H}) = 0,60$  м.д.,  $\delta(^{13}\text{C}) = 36,500$  м.д.

**Определение параметров** элементарных ячеек и получение набора экспериментальных интенсивностей проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX Bruker ( $\text{MoK}_\alpha$ -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 [ 7 ].

Кристаллографические характеристики и основные показатели уточнения представлены в табл. 1. Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений ( $\text{Å}^2$ ) для **I** и **II** представлены в табл. 2. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в банк структурных данных CCDC под номерами 841641 и 945508 и могут быть свободно получены по адресу: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Термогравиметрический анализ** проводили на термовесах TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH (скорость нагрева 10 град./мин в токе гелия 30 мл/мин,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигель, навеска вещества ~7 мг). Обработку результатов экспериментов проводили с использованием пакета программ OriginPro 7,5 [ 8 ].

**Синтез *oc*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl·1,5H<sub>2</sub>O (I)**. В стакан, содержащий навеску 0,4 г ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль) предварительно измельченного  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ , добавляли 15 мл водно-этанольной

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и основные показатели уточнения

Соединение	<b>I</b>	<b>II</b>
Температура, К	150(2)	150(2)
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$ ; $\alpha, \beta, \gamma$ , град.	9,2292(4), 11,7781(4), 17,4915(7); 90,9560(10)	7,3528(9), 11,5793(11), 13,6961(16); 84,558(3), 87,668(4), 74,146(4)
Пр. гр.; $Z$	$P2_1/n$ ; 4	$P-1$ ; 2
$V, \text{Å}^3$	1901,10	1116,54
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,689	1,614
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,130	1,147
$F(000)$	972	541
Диапазон $\theta$ , град.	от 2,33 до 27,49	от 2,26 до 27,62
Диапазон $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11, -8 \leq k \leq 15,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-9 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 14,$ $-17 \leq l \leq 17$
Число измер. / независ. рефлексов	10268 / 4342	8575 / 5118
$[R(\text{int})]$	0,0290	0,0475
Область съемки по $\theta$ , град.	25,00	25,00
Полнота сбора данных, %	99,6	99,5
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	
Число уточняемых параметров	258	271
$S$ -фактор по $F^2$	1,233	1,057
$R1 / wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0474 / 0,1097	0,0622 / 0,1455
$R1 / wR2$ (все данные)	0,0531 / 0,1117	0,0857 / 0,1548

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2$ ) для I и II

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
1	2	3	4	5
<b>I</b>				
Ru(1)	0,61261(4)	0,72336(3)	0,225046(19)	0,01215(12)
Cl(1)	0,51388(12)	0,65710(10)	0,34065(6)	0,0204(2)
N(1)	0,5984(4)	0,5830(3)	0,1911(2)	0,0159(8)
O(1)	0,5835(4)	0,4873(3)	0,1821(2)	0,0317(9)
O(2)	0,6245(4)	0,8725(3)	0,26950(18)	0,0164(7)
N(11)	0,8225(4)	0,6928(3)	0,2695(2)	0,0144(7)
N(21)	0,4061(4)	0,7693(3)	0,1828(2)	0,0165(7)
N(31)	0,6988(4)	0,7980(3)	0,1258(2)	0,0141(7)
C(11)	0,9217(5)	0,6362(4)	0,2286(3)	0,0181(9)
C(12)	1,0634(5)	0,6211(4)	0,2542(3)	0,0222(10)
C(13)	1,1037(6)	0,6647(5)	0,3241(3)	0,0276(11)
C(14)	1,0023(6)	0,7211(5)	0,3674(3)	0,0259(11)
C(15)	0,8628(5)	0,7338(4)	0,3384(3)	0,0197(9)
C(21)	0,3232(5)	0,8399(4)	0,2230(3)	0,0221(10)
C(22)	0,1918(6)	0,8793(5)	0,1946(3)	0,0278(11)
C(23)	0,1422(6)	0,8440(5)	0,1241(3)	0,0311(12)
C(24)	0,2259(6)	0,7681(5)	0,0831(3)	0,0311(12)
C(25)	0,3575(6)	0,7343(4)	0,1136(3)	0,0231(10)
C(31)	0,6998(6)	0,9118(4)	0,1195(3)	0,0225(10)
C(32)	0,7526(6)	0,9652(4)	0,0555(3)	0,0270(11)
C(33)	0,8083(6)	0,9014(4)	-0,0035(3)	0,0220(10)
C(34)	0,8061(5)	0,7840(4)	0,0030(3)	0,0212(10)
C(35)	0,7491(5)	0,7354(4)	0,0675(2)	0,0173(9)
O(1W)	0,2550(6)	0,9600(4)	0,3833(3)	0,0489(13)
O(2W)	0,6527(12)	0,9425(8)	0,4265(5)	0,0343(19)
Cl(2)	0,5668(3)	0,9618(2)	0,44727(14)	0,0255(5)
Cl(3)	0,5000	0,5000	0,0000	0,0906(14)
<b>II</b>				
Ru(1)	0,06018(7)	0,16412(4)	0,83420(4)	0,01177(14)
Cl(1)	0,1643(2)	0,15449(14)	0,99665(11)	0,0205(3)
O(1)	-0,2916(7)	0,1154(4)	0,8979(3)	0,0234(10)
O(2)	0,3112(6)	0,1897(4)	0,7848(3)	0,0185(9)
N(1)	-0,1547(7)	0,1390(4)	0,8730(4)	0,0159(10)
N(11)	-0,0340(7)	0,3519(4)	0,8349(4)	0,0148(10)
N(21)	0,1826(7)	-0,0222(4)	0,8319(4)	0,0141(10)
N(31)	-0,0160(7)	0,1802(4)	0,6875(4)	0,0143(10)
C(11)	-0,1235(9)	0,4041(6)	0,9141(5)	0,0195(13)
C(12)	-0,1844(9)	0,5279(6)	0,9149(5)	0,0211(13)
C(13)	-0,1543(10)	0,6002(6)	0,8330(5)	0,0247(15)
C(14)	-0,0629(9)	0,5467(6)	0,7534(5)	0,0215(14)
C(15)	-0,0041(9)	0,4225(5)	0,7557(4)	0,0164(12)
C(21)	0,3420(9)	-0,0764(5)	0,8818(5)	0,0179(13)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5
C(22)	0,4176(10)	-0,2001(6)	0,8909(5)	0,0247(14)
C(23)	0,3269(11)	-0,2705(6)	0,8446(5)	0,0260(15)
C(24)	0,1670(10)	-0,2159(6)	0,7918(5)	0,0244(14)
C(25)	0,0955(9)	-0,0925(5)	0,7882(4)	0,0172(12)
C(31)	0,1009(9)	0,1252(6)	0,6175(5)	0,0188(13)
C(32)	0,0523(11)	0,1386(7)	0,5203(5)	0,0279(16)
C(33)	-0,1205(12)	0,2092(8)	0,4936(5)	0,039(2)
C(34)	-0,2469(12)	0,2671(7)	0,5639(5)	0,0362(19)
C(35)	-0,1885(9)	0,2494(6)	0,6604(5)	0,0207(13)
Cl(2)	0,4530(2)	0,38268(14)	0,84897(12)	0,0225(3)
Cl(4)	0,6128(3)	0,00604(17)	0,68925(14)	0,0323(4)
Cl(3)	0,2014(5)	0,4197(3)	0,5229(3)	0,0309(8)
O(1W)	0,3793(9)	0,5460(5)	0,6538(4)	0,0406(14)
O(3W)	0,5449(15)	0,1167(9)	0,4555(8)	0,032(2)
O(2W)	0,4054(19)	0,3136(17)	0,3963(10)	0,101(8)

смеси (~50% об.), ~0,25 мл Ru ( $3,1 \cdot 10^{-3}$  моль) и ~0,12 г  $\text{KHCO}_3$  ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль). Стакан накрывали часовым стеклом и нагревали смесь (65—70 °С) при постоянном перемешивании в течение ~10 мин. Затем смесь быстро нагревали до кипения и охлаждали в ледяной бане. После повторного нагревания и охлаждения реакционную смесь упаривали при ~65 °С до половины от первоначального объема (~30 мин). Образовавшийся светло-оранжевый осадок *транс*-[Ru(NO)× $\times$ Pu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] (~20 %) отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали ~5 мл воды, этанолом и ацетоном.

Полученный красно-оранжевый маточный раствор упаривали при комнатной температуре до минимального объема (~0,5 мл), добавляли ~20 мл этанола и отделяли осадок KCl. Оставшийся раствор вновь испаряли при комнатной температуре до минимального объема, добавляли ~0,5 мл этанола, ~10 мл ацетона и ~0,5 мл диэтилового эфира. Из образовавшейся смеси при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой в течение 5—10 мин был получен ярко-желтый осадок I. Полученный продукт (~0,3 г) отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали ~2 мл ацетона и высушивали в токе воздуха. Выход ~55 %.

Кристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным испарением раствора I в ДМФА.

Соединение хорошо растворяется в воде, этиловом спирте, ДМФА, ДМСО, плохо растворяется в ацетоне, нерастворимо в диэтиловом эфире.

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3440—3400  $\nu(\text{OH})$ , 3100—3000  $\nu(\text{CH})$ , 1853  $\nu(\text{NO})$ , 1643  $\delta(\text{HOH})$ , 1604, 1570, 1486, 1449, 1358  $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}_{\text{ар}})$ , 1216, 1157, 1068, 1016  $\delta(\text{CH}_{\text{плоск}})$ , 912  $\delta(\text{RuOH})$ , 767, 697  $\delta(\text{CH}_{\text{внеплоск}})$ , 614  $\nu(\text{Ru}-\text{N}_{\text{NO}})$ ,  $\delta(\text{Ru}-\text{NO})$ , 560  $\nu(\text{Ru}-\text{O})$ , 461  $\nu(\text{Ru}-\text{N}_{\text{Pu}})$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 9,12 д. (2H,  $\text{H}^{2,6}$ ), 9,05 д. (4H,  $\text{H}^{2,6}$ ), 8,56 м. (3H,  $\text{H}^4$ ), 8,05 м. (6H,  $\text{H}^{3,5}$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 148,72, 147,64 ( $\text{C}^{2,6}$ ), 137,54, 137,04 ( $\text{C}^4$ ), 123,25, 122,47 ( $\text{C}^{3,5}$ ).

**Синтез *ос*-[Ru(NO)Pu<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O·0,5HCl (II).** Навеску ~50 мг I растворяли в ~1,5 мл воды и добавляли ~1,5 мл концентрированной HCl. При этом желтый цвет раствора изменяется на красно-оранжевый. Полученный раствор испаряли при комнатной температуре досуха (выход количественный). Кристаллы II, пригодные для PCA, были получены медленным испарением реакционного раствора.

Соединение хорошо растворяется в соляной кислоте (> 6 М), этиловом спирте, ДМФА, ДМСО.

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3350—3200  $\nu(\text{OH})$ , 3100—3000  $\nu(\text{CH})$ , 2658, 2417  $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$ , 1926  $\nu(\text{NO})$ , 1700—1640  $\delta(\text{HOH})$ , 1611, 1491, 1453, 1366  $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}_{\text{ар}})$ , 1223, 1163, 1069, 1018

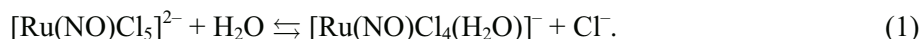
$\delta(\text{CH}_{\text{плоск}})$ , 955  $\delta(\text{RuOH}_2)$ , 761, 694, 652  $\delta(\text{CH}_{\text{внеплоск}})$ , 611  $\nu(\text{Ru—N}_{\text{NO}})$ ,  $\delta(\text{Ru—NO})$ , 579  $\nu(\text{Ru—O})$ , 448  $\nu(\text{Ru—N}_{\text{Py}})$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 9,07 д. (2H,  $\text{H}^{2,6}$ ), 9,02 д. (4H,  $\text{H}^{2,6}$ ), 8,53 м. (3H,  $\text{H}^4$ ), 8,05 м. (6H,  $\text{H}^{3,5}$ ).

ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 148,62, 147,53 ( $\text{C}^{2,6}$ ), 137,59, 137,07 ( $\text{C}^4$ ), 123,28, 122,47 ( $\text{C}^{3,5}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании в водно-спиртовом растворе анион  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$  аквагируется [ 9, 10 ]:



Аквакомплекс  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  проявляет свойства слабой кислоты ( $K_a \sim 10^{-6}$ ) [ 9 ]:



Для связывания частиц  $\text{H}^+$  к реакционному раствору добавляли  $\text{KHCO}_3$ . Суммарное уравнение образования гидроксокомплекса **I** можно записать следующим образом:



В качестве побочного продукта в синтезе **I** образуется малорастворимый *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_2(\text{OH})]$ , идентифицированный нами по данным ИК спектроскопии и РФА [ 11 ]. Необходимо отметить, что упаривать маточный раствор необходимо при комнатной температуре, поскольку нагревание приводит к увеличению количества дипиридинового комплекса и уменьшению выхода целевого продукта.

При взаимодействии гидроксопиперидинового комплекса **I** с соляной кислотой образуется аквакомплекс *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , который после испарения может быть выделен в виде соединения **II**. Во избежание разрушения **II** упаривание раствора проводили при комнатной температуре.

**Описание кристаллических структур.** Кристаллические структуры **I** и **II** построены из комплексных катионов *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Py})_3\text{Cl}(\text{OH})]^{2+}$  или *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , анионов  $\text{Cl}^-$  и молекул кристаллизационной воды. Соединение **II** также содержит катионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , наличие которых следует из требования электронейтральности соединения.

Строение комплексных катионов с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3.

Центральный атом Ru в комплексных катионах **I** и **II** имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение. В экваториальной плоскости находятся 3 атома азота молекул пиридина и атом хлора, в аксиальных положениях — атом азота нитрозогруппы и атом кислорода.

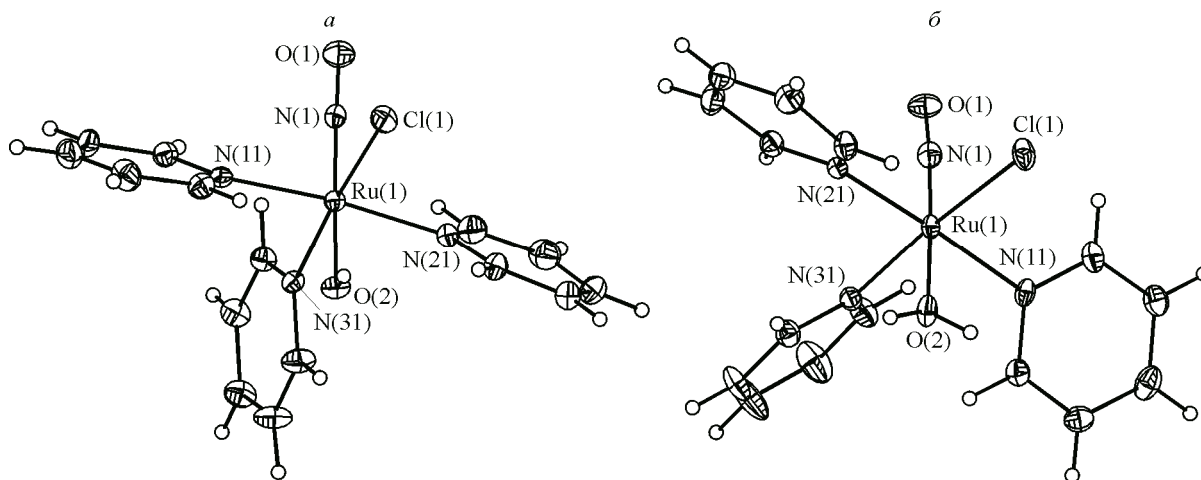


Рис. 1. Строение комплексных ионов *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Py})_3\text{Cl}(\text{OH})]^{2+}$  (а) и *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (б)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структурах **I** и **II**

<b>I</b>		<b>II</b>	
Межатомные расстояния			
Ru(1)—N(1)	1,761(4)	Ru(1)—N(1)	1,737(5)
Ru(1)—O(2)	1,923(3)	Ru(1)—O(2)	2,028(4)
Ru(1)—N(21)	2,103(4)	Ru(1)—N(31)	2,086(5)
Ru(1)—N(11)	2,106(4)	Ru(1)—N(11)	2,094(5)
Ru(1)—N(31)	2,113(4)	Ru(1)—N(21)	2,102(5)
Ru(1)—Cl(1)	2,3643(11)	Ru(1)—Cl(1)	2,3651(15)
N(1)—O(1)	1,146(5)	O(1)—N(1)	1,144(7)
		O(2)—H(1)	0,88(2)
		O(2)—H(2)	0,882(19)
Валентные углы			
N(1)—Ru(1)—O(2)	175,75(16)	N(1)—Ru(1)—O(2)	177,9(2)
N(1)—Ru(1)—N(21)	93,52(16)	N(1)—Ru(1)—N(31)	91,4(2)
O(2)—Ru(1)—N(21)	87,25(15)	O(2)—Ru(1)—N(31)	86,93(19)
N(1)—Ru(1)—N(11)	91,56(16)	N(1)—Ru(1)—N(11)	95,1(2)
O(2)—Ru(1)—N(11)	87,75(14)	O(2)—Ru(1)—N(11)	86,23(19)
N(21)—Ru(1)—N(11)	174,86(15)	N(31)—Ru(1)—N(11)	89,4(2)
N(1)—Ru(1)—N(31)	98,09(16)	N(1)—Ru(1)—N(21)	90,6(2)
O(2)—Ru(1)—N(31)	86,12(14)	O(2)—Ru(1)—N(21)	88,14(18)
N(21)—Ru(1)—N(31)	87,46(14)	N(31)—Ru(1)—N(21)	91,68(19)
N(11)—Ru(1)—N(31)	91,04(14)	N(11)—Ru(1)—N(21)	174,2(2)
N(1)—Ru(1)—Cl(1)	87,18(13)	N(1)—Ru(1)—Cl(1)	92,83(17)
O(2)—Ru(1)—Cl(1)	88,62(10)	O(2)—Ru(1)—Cl(1)	88,86(13)
N(21)—Ru(1)—Cl(1)	91,45(11)	N(31)—Ru(1)—Cl(1)	175,44(14)
N(11)—Ru(1)—Cl(1)	89,59(10)	N(11)—Ru(1)—Cl(1)	88,59(14)
N(31)—Ru(1)—Cl(1)	174,67(11)	N(21)—Ru(1)—Cl(1)	89,92(14)
O(1)—N(1)—Ru(1)	168,0(4)	Ru(1)—O(2)—H(1)	126(4)
		Ru(1)—O(2)—H(2)	126(4)
		H(1)—O(2)—H(2)	104(3)
		O(1)—N(1)—Ru(1)	176,0(5)

Фрагмент O(1)—N(1)—Ru(1) в структурах **I** и **II** близок к линейному (176 и 168° соответственно), что характерно для большинства нитрозокомплексов рутения [12—14]. Валентные углы при атоме Ru(1) отклоняются от 90° на  $\pm 8,1$  (для **I**) и  $\pm 5,1^\circ$  (для **II**). Атом рутения в обеих структурах смещен из экваториальной плоскости в сторону нитрозогруппы на  $\sim 0,1$  Å.

Гидроксиокомплекс **I** имеет заслоненную конформацию пиридиновых лигандов, наклон плоскостей двух молекул пиридина по отношению к оси N(1)—Ru(1)—O(2) составляет  $\sim 40^\circ$ . Аквакомплекс **II** имеет заторможенную конформацию пиридиновых лигандов, углы между плоскостями пиридиновых колец и осью N(1)—Ru(1)—O(2) составляет  $\sim 45^\circ$ .

Геометрические характеристики нитрозогрупп, входящих в состав комплексов, обычные и хорошо согласуются с литературными данными [12, 13, 15, 16]: средняя величина длин связей Ru(1)—N(1) составляет 1,75 Å, расстояние N(1)—O(1) для обеих структур равно 1,145 Å.

Расстояния Ru—N<sub>(py)</sub> в структурах обоих соединений лежат в интервале 2,086—2,113 Å (средние значения для **I**  $\sim 2,107$ , для **II**  $\sim 2,094$  Å), что согласуется с данными [12, 17].

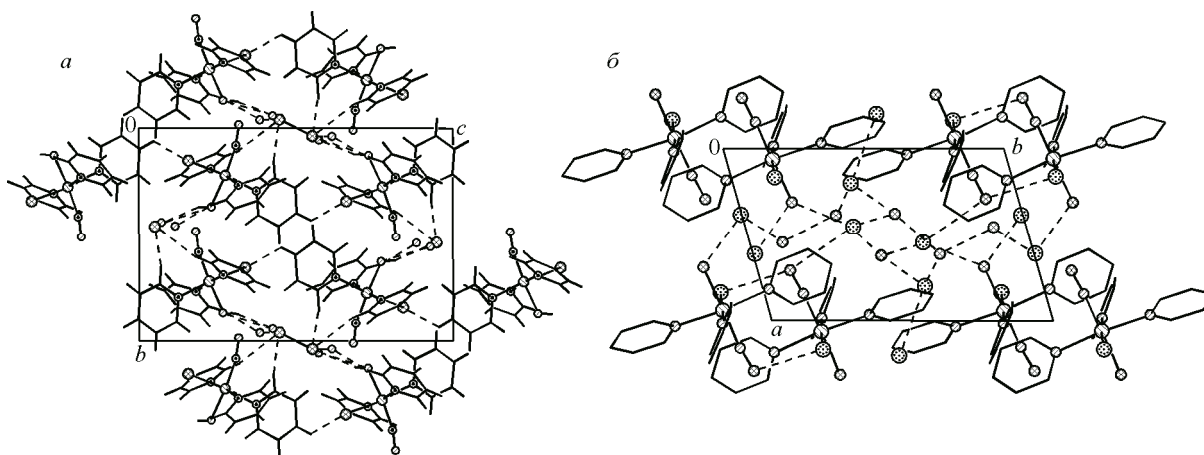


Рис. 2. Упаковка ионов и схема водородных связей в кристаллах **I** (а) и **II** (б)

Длины связей Ru(1)—Cl(1) в структурах **I** и **II** одинаковы и составляют  $\sim 2,36 \text{ \AA}$ , что близко к аналогичным значениям в известных аминоккомплексах нитрозорутения с хлорид-ионом в экваториальной плоскости [12, 13].

Тип структур **I** и **II** — слоистый (рис. 2), межслоевое пространство занимают хлорид-ионы, молекулы воды и катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  (для **II**). Кратчайшие расстояния между атомами рутения для **I** и **II** составляют 6,7 и 7,4  $\text{ \AA}$  соответственно.

В слоях структуры **I** реализуются  $\pi$ -стэкинговые взаимодействия в случае одного пиридинового лиганда из трех (расстояние между плоскостями пиридиновых колец  $\sim 3,4 \text{ \AA}$ ). Кроме того, реализуются также T-стэкинговые взаимодействия, оценка расстояния между атомом водорода молекулы Ru и плоскостью соседнего пиридинового кольца  $\sim 3,0 \text{ \AA}$ . Структурные единицы связаны водородными связями типа O—H $\cdots$ O, которые образованы как между молекулами воды ( $\sim 3,7 \text{ \AA}$ ), так и между молекулами воды и координированными гидроксид-ионами ( $\sim 2,9 \text{ \AA}$ ). Внешнесферные хлорид-ионы также образуют водородные связи с молекулами воды и координированными гидроксид-ионами с оценкой длины Cl $\cdots$ O  $\sim 3,2 \text{ \AA}$ .

В структуре **II** наблюдается разупорядочение молекулы воды по двум позициям. В кристаллах присутствует широкая сеть водородных связей, в которых принимают участие координированные атомы Cl, внешнесферные хлорид-ионы и молекулы кристаллизационной воды с интервалом оценок 2,3—3,3  $\text{ \AA}$ .

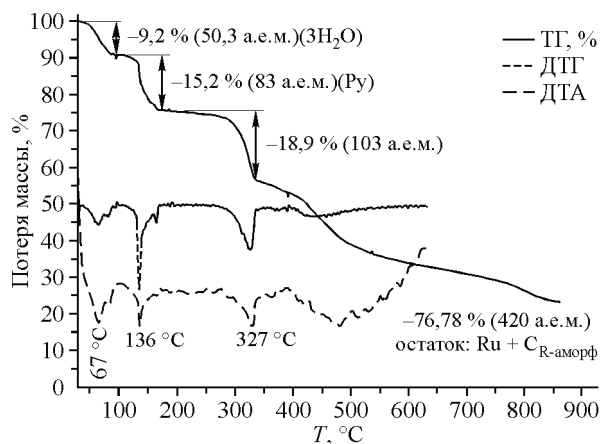
**Спектроскопия ЯМР.** В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР комплексов **I** и **II** наблюдаются три группы сигналов, относящиеся к трем типам ядер  $^1\text{H}$  в координированных молекулах пиридина. Химические сдвиги сигналов пиридина в спектре сильно зависят от заместителя в *транс*-положении, а также от растворителя. Для нитрозокомплексов рутения их значения находятся в пределах 7—10 м.д. [12, 18, 19].

Первый сигнал в слабом поле (8,5—10 м.д.) относят к ядру  $^1\text{H}$  в *орто*-положении молекулы пиридина, этот сигнал расщеплен в поле соседнего ядра  $^1\text{H}$ , поэтому в спектре виден дублет. Второй сигнал в более сильном поле представляет собой триплет, относящийся к ядру  $^1\text{H}$  в *пара*-положении, который имеет два соседних ядра водорода. Третий сигнал ядра атома водорода в *мета*-положении (7—8 м.д.) также представляет собой триплет. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов отвечает соотношению *орто*-, *пара*- и *мета*-протонов в молекуле пиридина — 2:1:2.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для комплексов **I** и **II** также наблюдаются три группы сигналов в аналогичной последовательности — отвечающие атому углерода в *орто*-, *пара*- и *мета*-положениях (160—120 м.д.).

**ИК спектроскопия.** В ИК спектрах полученных соединений наблюдаются очень сильные полосы  $\nu(\text{NO})$  при 1853 (для **I**) и 1926  $\text{cm}^{-1}$  (для **II**). Эти полосы находятся в диапазоне частот,

Рис. 3. Кривые термического разложения соединения II



характерных для большинства нитрозокомплексов рутения, содержащих диамагнитный центр Ru(II) и линейно координированный лиганд  $\text{NO}^+$  [19—22].

ИК спектры обоих соединений содержат полосы, характерные для координированных молекул пиридина [11, 23]: узкие полосы средней и низкой интенсивности  $\nu(\text{CH})$  ( $3100\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ ), узкие полосы средней и высокой интенсивности  $\nu(\text{C}_{\text{ар}}\text{—C}_{\text{ар}})$  и  $\nu(\text{C}_{\text{ар}}\text{—N}_{\text{ар}})$  ( $1611\text{—}1358\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы средней и высокой интенсивности  $\delta(\text{CH}_{\text{плоск}})$  и  $\delta(\text{CH}_{\text{внеплоск}})$  в областях  $1223\text{—}1016$  и  $767\text{—}652\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Кроме того, в спектрах содержатся также полосы, обусловленные присутствием в полученных соединениях молекул кристаллизационной и координированной (для II) воды, а также гидроксид-иона во внутренней сфере I. Отметим, что для аквакомплекса эти полосы имеют более уширенный характер, что может объясняться присутствием в структуре соединения II более широкой сети водородных связей. Наличие в структуре II катиона гидроксония, определенного по данным РСА, находит свое отражение и в ИК спектре — присутствуют широкие полосы  $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$  в области  $2660$  и  $2420\text{ см}^{-1}$  [24].

**Термогравиметрический анализ.** На рис. 3 приведены кривые термического разложения соединения II в атмосфере гелия. При комнатной температуре на воздухе происходит выветривание хлороводорода и термограмма не содержит ступени, отвечающей его удалению. Кристаллизационную и координированную воду соединение II теряет на первой ступени при температуре  $\sim 30\text{—}100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Удаление одной молекулы пиридина происходит при нагревании II в интервале температур  $\sim 120\text{—}170\text{ }^\circ\text{C}$ , в результате (по данным ИК спектроскопии) образуется *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]. Дальнейшее разрушение соединения II (при нагревании выше  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит в несколько плохо разделенных стадий, которые нельзя отнести к удалению целочисленного количества молекул пиридина. Конечный продукт, по данным РФА, содержит металлический рутений и рентгеноаморфную фазу, которая, вероятно, представляет собой углерод.

Таким образом, предложена методика получения трипиридинового гидроксокомплекса нитрозорутения *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl $\cdot$ 1,5H<sub>2</sub>O (I). При взаимодействии этого соединения с концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре с количественным выходом образуется аквакомплекс *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O $\cdot$ 0,5HCl (II). Оба соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами, их кристаллическое строение установлено методом РСА. Обнаружено, что в кристаллической фазе II присутствуют катионы гидроксония. Соединение II на воздухе при комнатной температуре разрушается с выделением хлороводорода. Нагревание его до  $170\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию трихлородипиридинового комплекса *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]. Конечным продуктом термолиты является рутений и рентгеноаморфный углерод.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой за регистрацию ИК спектров, а также А.В. Алексееву за проведение рентгенофазового анализа.

Исследования выполнялись при частичной финансовой поддержке Государственного контракта 14.В37.21.0141, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 г. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaniel D., Woike T., Delley B. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – 7. – P. 1164.
2. Coppens P., Fomitchev D.V., Carducci M.D., Culp K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1998. – 39. – P. 865.
3. Kusch L.A., Golhen S., Cador O. et al. // J. Cluster Sci. – 2007. – 17. – P. 303.
4. Schaniel D., Cormary B., Malfant I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – 9. – P. 3717.
5. Cormary B., Ladeira S., Jacob K. et al. // Inorg. Chem. – 2012. – 51. – P. 7492.
6. Емельянов В.А., Храненко С.П., Беляев А.В. // Журн. неорганической химии. – 2001. – 46, № 3. – С. 404.
7. Sheldrich G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
8. OriginPro 7.5. SR0 v.7.5714 B(714). – OriginLab Corporation – Northampton, USA, 2003.
9. Mercer E.E., Campbell W.M. Jr., Wallace R.M. // Inorg. Chem. – 1964. – 3, N 7. – P. 1018.
10. Емельянов В.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Журн. структурной химии. – 2003. – 44, № 1. – С. 48.
11. Махиня А.Н., Ильин М.А., Кабиев Е.В. и др. // Координационная химия. – 2014. – 40, № 5 (в печати).
12. Serli B., Zangrando E., Gianferrara T. et al. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – 245. – P. 73.
13. Емельянов В.А., Байдина И.А., Ильин М.А., Громилов С.А. // Журн. структурной химии. – 2006. – 47, № 2. – P. 385.
14. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 2007. – 52, № 1. – С. 67.
15. Nishimura H., Matsuzawa H., Togano T. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1990. – P. 137.
16. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структурной химии. – 2010. – 51, № 1. – С. 105.
17. Ooyata D., Miura Y., Kanazawa (Kitanaka) Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1995. – 237. – P. 47.
18. Coe B.J., Meyer T.J., White P.S. // Inorg. Chem. – 1995 – 34. – P. 593.
19. Bottomley F., Mukaida M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1982. – P. 1933.
20. Mercer E.E., McAlister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. – 1966. – 5, N 11. – P. 1881.
21. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – 53, № 7. – С. 1152.
22. Gomes M.G., Davanzo C.U., Silva S.C. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1998. – P. 601.
23. Borges S.S.S., Davanzo C.U., Castellano E.E. et al. // Inorg. Chem. – 1998. – 37. – P. 2670.
24. Кострикин А.В., Кузнецова Р.В., Косенкова О.В. и др. // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2007. – 2, № 8. – С. 181.