

На правах рукописи



003452984

ИЛЬИН Максим Анатольевич

**АММИНОКОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

14 НОЯ 2008

Новосибирск – 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Емельянов Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
Ларионов Станислав Васильевич
Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

кандидат химических наук, доцент
Федотова Татьяна Дмитриевна
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Новосибирский государственный университет"

Ведущая организация:
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова"

Защита состоится « 20 » ноября 2008 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан « 17 » октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

 В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Яркой особенностью координационной химии рутения является способность к образованию нитрозокомплексов при взаимодействии самых разнообразных солей рутения с рядом азотсодержащих реагентов. Группировка $(\text{RuNO})^{3+}$, степень окисления металла в которой принята равной +2, может входить в состав как катионных, так и анионных октаэдрических комплексов. Эта группировка обладает высокой устойчивостью к различным химическим воздействиям и может быть разрушена только в очень жестких условиях. Такая повышенная стабильность определяет неизменный интерес исследователей всего мира к этим соединениям на протяжении всего прошлого столетия и в настоящее время.

Актуальность темы. Новые направления в химии нитрозокомплексов рутения обусловлены двумя открытиями, датированными последним десятилетием XX века. Первое – это участие оксида азота(II) и соединений, его содержащих, во многих физиологических процессах. Исследования биологической активности некоторых комплексов нитрозорутения показали, что препараты на их основе оказались менее токсичными и более эффективными, чем используемые в настоящее время в медицинской практике.

Другое активно развивающееся в настоящее время направление в химии нитрозокомплексов связано с наличием двух донорных атомов в молекуле монооксида азота. В стабильном состоянии эта молекула координирована к переходному металлу атомом азота. При облучении исходного нитрозокомплекса жестким лазерным излучением способ координации NO меняется. Способность нитрозокомплексов к обратимому фотоиндуцированному переходу в долгоживущее метастабильное состояние открывает перспективу для синтеза гибридных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке два или более физических свойства, таких как проводимость, магнетизм, особые оптические свойства и т.д. Объекты, в которых магнитные свойства могут обратимо меняться под действием света, представляют большой научный и практический интерес, в частности, в качестве материалов для записи информации. Комбинация этих свойств в одной кристаллической решетке и их синергизм могут привести к новым физическим явлениям и новым приложениям в молекулярной электронике.

Бурное развитие химии наноматериалов и разработка технологий на их основе также не оставили без внимания нитрозокомплексы рутения. Эти комплексы являются едва ли не единственным классом соединений рутения, устойчивым к окислительно-восстановительным

превращениям в водных растворах, и поэтому рассматриваются в качестве перспективных соединений-предшественников ультрадисперсных порошков на основе платиновых металлов.

Среди огромного разнообразия нитрозокомплексов рутения особый интерес представляют аминоккомплексы, как наиболее устойчивые и наименее токсичные. Перспектива масштабного применения таких комплексов в качестве биологически активных препаратов и предшественников для получения полифункциональных фотоманитных материалов и порошков металлических сплавов требует от исследователей разработки методов синтеза этих соединений с высокими выходами и подробного изучения их свойств.

Целью работы являлось исследование процессов образования нитрозоаминоккомплексов рутения, разработка и оптимизация методов их синтеза, а также изучение их некоторых химических и физико-химических свойств.

Направления исследования:

- изучение влияния условий проведения синтезов нитрозоаминоккомплексов рутения на выход целевого продукта;
- разработка оптимизированных методов получения нитрозоаминоккомплексов рутения из промышленно доступных рутенийсодержащих соединений;
- определение состава, строения, химических и физико-химических характеристик полученных соединений;
- исследование процессов термического разложения нитрозокомплексов рутения.

Научная новизна работы состоит в получении новой фундаментальной информации по химии нитрозокомплексов рутения и разработке на основе этой информации методов синтеза нитрозоаминоккомплексов рутения, позволяющих получать целевые комплексы с высоким выходом. Методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^{14}N) исследованы процессы образования нитрозоаминоккомплексов рутения и их взаимопревращений в реакционных растворах и в твердом состоянии. Найдены условия практически количественного выделения рутения в твердую фазу в виде нитрозотетрааминоккомплексов из растворов, содержащих нитрозопентахлорорутенат-ион $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$.

Исследованы процессы термического разложения полученных соединений в атмосфере гелия, методами ИК-спектроскопии и РФА идентифицированы промежуточные и конечные твердые продукты

термолиза, методом масс-спектрометрии изучен состав газообразных продуктов.

Впервые установлены кристаллические структуры 6 нитрозоаминокомплексов рутения, в том числе соединения, содержащего ранее неизвестный нитрозомоноаминокомплекс.

Практическая значимость работы состоит в разработке методов синтеза нитрозоаминокомплексов рутения с высокими выходами. Получена практически важная информация об основных химических реакциях, приводящих к образованию как целевых, так и побочных продуктов, позволившая найти и обосновать оптимальные режимы проведения синтезов. Проведенные исследования являются фундаментальной базой для разработки новых методов аффинажа и тонкой очистки рутения.

На защиту выносятся:

- разработанные методы синтеза аминоккомплексов нитрозорутения;
- экспериментальные данные о превращениях нитрозокомплексов рутения в растворах и в твердом состоянии;
- состав и строение синтезированных соединений.

Личный вклад автора. Весь объем экспериментальных исследований по разработке синтезов нитрозоаминокомплексов рутения, выращиванию монокристаллов, подготовке проб для физико-химических измерений, а также интерпретация данных термических исследований выполнены соискателем. Автор участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных и обсуждении результатов. Подготовка публикаций по теме диссертации была проведена совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на XLII Международной научно-практической конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2004), IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006), на XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006), конкурсе научно-исследовательских работ молодых ученых ИХХ СО РАН, посвященном памяти проф. С.В. Земскова (Новосибирск, 2006), на XXIII Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 4 докладов на конференциях и совещаниях.

Объем и структура и работы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 27 рисунков и 15 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (127 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы диссертации, в нем поставлена цель работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации (литературный обзор) проведен обзор публикаций, посвященных имеющейся информации по методам синтеза, данным по исследованию химических и физико-химических свойств нитрозоаминокомплексов рутения, содержащих во внутренней сфере молекулы воды, гидроксид-ионы и ацидолиганды. Рассмотрены направления, связанные с перспективой применения нитрозоаминокомплексов рутения и активно развивающиеся в последние два десятилетия. Анализ литературных данных показал, что большинство описанных методик синтеза аминоккомплексов нитрозорутения включают несколько стадий, а выход целевого продукта либо не превышает 60 %, либо не приводится совсем, что обычно свидетельствует о том, что он не высок. В литературе отсутствуют достоверные сведения о родоначальнике ряда – моноаминокомплексе нитрозорутения. На основании проведенного анализа были определены ключевые направления исследований.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены сведения об использованных в работе исходных соединениях и оборудовании, описаны методики проведения экспериментов по синтезу нитрозоаминокомплексов рутения, техника экспериментов по исследованию физико-химических свойств синтезированных соединений.

Третья глава (результаты и их обсуждение) состоит из трех частей, в которых обсуждаются условия проведения экспериментов по синтезу и исследованию свойств пента- (часть 3.1), тетрааминокомплексов нитрозорутения (часть 3.2), а также нитрозоаминокомплексов с числом молекул NH_3 менее четырех (часть 3.3). В ходе исследований мы варьировали соотношение концентраций реагентов, кислотность растворов и температуру. Целевые и побочные продукты синтезов, а также промежуточные и конечные продукты термоллиза (после отжига) идентифицированы методами ИК- и ЯМР ^{14}N спектроскопии, РФА и РСА; изучение состава газообразных продуктов

термолиза проводили методом масс-спектрометрии. Данные РСА соединений, структурные характеристики которых установлены нами впервые, приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Данные рентгеноструктурного анализа нитрозоамминокомплексов рутения

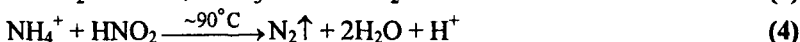
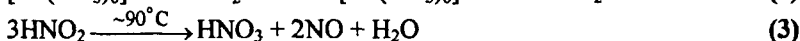
№ пп	Соединение	Пр.гр.	a, Å α, град	b, Å β, град	c, Å γ, град	R-фактор [I>2σ(I)]
I	<i>транс</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ Cl]Cl ₂	P2 ₁	6,727(1)	10,444(2) 100,49(3)	6,739(1)	0,057
II	[Ru(NO)(NH ₃) ₃ (H ₂ O)Cl]- -[Ru(NO)(NH ₃) ₃ (OH)Cl]- -[Ru(NO)(NH ₃)Cl ₂] ₂ ·Cl·2H ₂ O	Cc	33,530(7)	8,202(2) 101,54(3)	11,844(2)	0,036
III	<i>цис</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₂ (H ₂ O)Cl ₂]Cl·H ₂ O	P2 ₁ /n	6,304(1)	13,601(2) 96,57(3)	11,020(2)	0,027
IV	<i>ос</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₂ Cl ₃]	Pbcn	6,607(1)	11,255(2)	9,878(2)	0,044
V	<i>транс</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₂ (H ₂ O)Cl ₂]Cl·H ₂ O	Ima2	8,3032(3)	8,0890(2)	15,9192(5)	0,031
VI	<i>транс</i> -[Ru(NO)(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂ (OH)]	P 1	6,2328(2) 71,942(1)	11,0488(3) 83,291(1)	11,0981(4) 86,877(1)	0,064

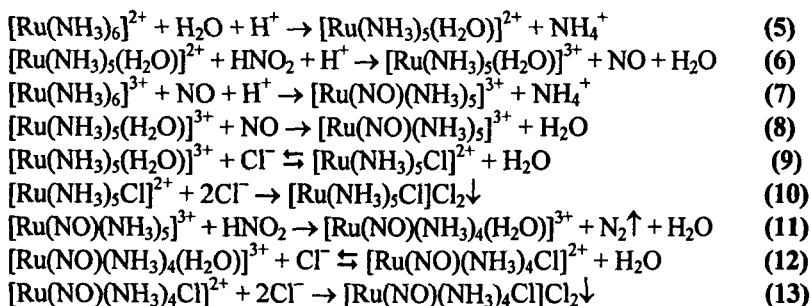
Образование и превращения [Ru(NO)(NH₃)₅]Cl₃·H₂O

С целью оптимизации методики синтеза [Ru(NO)(NH₃)₅]Cl₃·H₂O мы исследовали процесс образования нитрозопентаамминокомплекса [Ru(NO)(NH₃)₅]³⁺ в ходе взаимодействия гексаамминокомплекса [Ru(NH₃)₆]²⁺ с NaNO₂ в солянокислой среде и с (NH₄)₂S₂O₈ в щелочной аммиачной среде.

Исследование процесса нитрозирования [Ru(NH₃)₆]²⁺ в кислой среде. Установлено, что в ходе процесса нитрозирования NaNO₂ в солянокислой среде помимо целевого [Ru(NO)(NH₃)₅]Cl₃·H₂O, образуется смесь [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ + *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄Cl]Cl₂ (при комнатной температуре) или только *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄Cl]Cl₂ (при повышенной температуре). Количество этих побочных продуктов варьировалось в зависимости от условий проведения нитрозирования.

На основании анализа данных, полученных в ходе проведенных экспериментов, предложена схема процессов (ур. 1-13), протекающих в солянокислых растворах, содержащих [Ru(NH₃)₆]²⁺ и нитрит-ион:



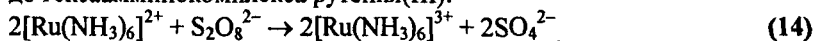


Наиболее значимыми из этих процессов, приводящих к образованию как целевой, так и побочных комплексных форм, являются: — образование нитрозирующего агента — оксида азота(II) (ур. 3 и, отчасти, ур. 2 и 6, включающие также окисление Ru(II) до Ru(III)); — процессы нитрозирования, приводящие к образованию целевой комплексной формы $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ (ур. 7 и 8); — процессы, приводящие к образованию побочных продуктов (ур. 9 и 10 — для комплекса, не содержащего нитрозогруппу; ур. 11, 12 и 13 — для нитрозотетраамминокомплекса).

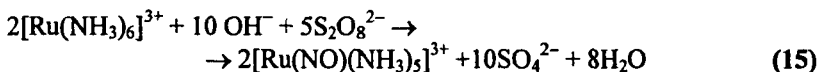
Проведенные исследования позволили подобрать условия для получения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с выходом ~80 %: нитрозирование 0,2 М раствора $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ нитритом натрия в кислой среде необходимо проводить при комнатной температуре и мольном соотношении $\text{Ru} : \text{NaNO}_2 : \text{HCl} = 1,0 : 1,5 : 7,5$.

Исследование процесса нитрозирования $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в щелочной аммиачной среде. При получении $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ из промышленного препарата трихлорида рутения до 30 % рутения остается в реакционном растворе за счет растворимости гексаамминокомплекса. Для увеличения выхода целевого $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по отношению к исходному RuCl_3 , мы решили проводить нитрозирование в щелочной аммиачной среде, без промежуточной стадии выделения гексааммина в твердую фазу. Экспериментально было установлено, что нитрозирование $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в водном растворе аммиака с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ проходит количественно в пределах $\text{pH} = 10,5-11$. Схема процессов, протекающих в исследуемой системе, включает следующие наиболее важные реакции (ур. 12-19).

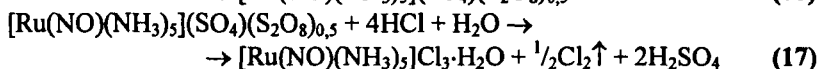
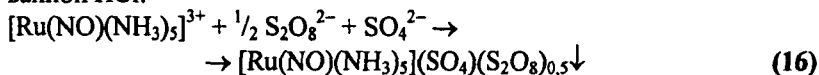
Пероксодисульфат-ион окисляет катион гексаамминрутения(II) до гексаамминокомплекса рутения(III):



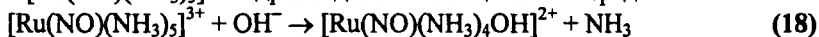
Целевая комплексная форма $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ образуется в результате внутрисферного окисления молекул NH_3 в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



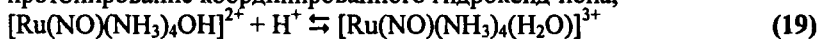
Образовавшийся нитрозопентаамминокомплекс осаждается из реакционного раствора в виде двойной сульфатпероксодисульфатной соли, которую мы обрабатывали концентрированной HCl:



Осадок, полученный после обработки HCl, помимо $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит также небольшое количество *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Комплекс нитрозотетраамминового ряда образуется в результате замещения координированных молекул NH_3 в $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ гидроксид-ионами в щелочной среде:



При нагревании комплекса $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$ с HCl происходит протонирование координированного гидроксид-иона,



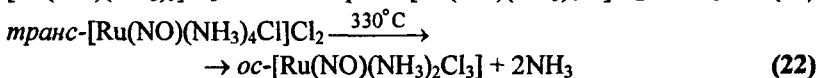
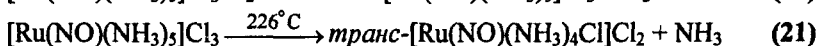
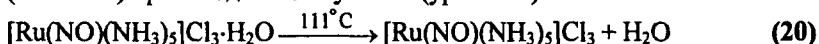
последующее замещение координированной молекулы воды в $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ хлорид-ионом и осаждение малорастворимого *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (ур. 12, 13 (стр. 8)).

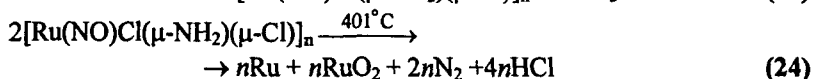
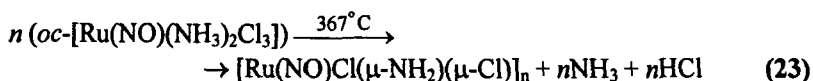
Выход $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после очистки составляет ~75 % в расчете на RuCl_3 .

Физико-химическое исследование $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В нейтральных водных растворах комплексная форма $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ при комнатной температуре не претерпевает каких-либо превращений. Спектр ЯМР ^{14}N водного раствора $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит три сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 4: $\text{NO}^{\text{коорд}}$ ($\delta = -26$ м.д.), $\text{NH}_3^{\text{коорд}}$ в *транс*-положении к NO ($\delta = -369$ м.д.) и четырех $\text{NH}_3^{\text{коорд}}$ в квадрате октаэдра ($\delta = -401$ м.д.).

Процесс термоллиза $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия ($8^\circ\text{C}/\text{мин}$) происходит в 5 ступеней (ур. 20-24):





По данным термогравиметрического анализа, масса остатка, образующегося на предпоследней ступени термоллиза, составляет 63,6 % от массы исходного $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что соответствует потере фрагмента NH_4Cl (расчетная величина массы остатка 64,0 %), т.е., состав образовавшегося продукта можно записать в виде $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$. В ИК-спектре полученного продукта, помимо полос колебаний $\text{NO}^{\text{коорд}}$ ($\nu(\text{NO}) = 1889 \text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{Ru-NO}) = 610 \text{ см}^{-1}$), присутствуют также интенсивные полосы при 3233 ($\nu(\text{NH}_2)$), 1508 ($\delta(\text{NH}_2)$), 1068 и 670 см^{-1} ($\rho(\text{NH}_2)$). Необходимость сохранения наиболее характерного для нитрозокомплексов рутения координационного числа 6, позволяет предложить для этого продукта полимерное строение с двумя мостиковыми лигандами.

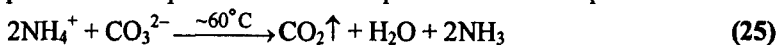
Конечным продуктом термоллиза $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является эквимолярная смесь $\text{Ru} + \text{RuO}_2$.

Образование и превращения *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$

Взаимодействие $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ с карбонатом аммония. Стандартные методики синтеза *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ основаны на непосредственном взаимодействии нитрозохлорокомплексов рутения с аммиаком. Выход целевого продукта в этих реакциях не превышает 60 %, что обусловлено конкурентным комплексобразованием с гидроксид-ионом в щелочной аммиачной среде и образованием полимерных продуктов, содержащих мостиковые гидроксид-ионы.

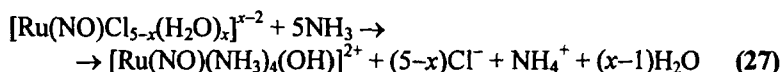
Для синтеза *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ мы использовали взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с буферным раствором карбоната аммония при нагревании. Анализ экспериментальных данных позволил сделать выводы о влиянии варьируемых параметров на выход *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ в твердую фазу и записать упрощенную схему происходящих процессов (ур. 25-28):

– разложение карбоната аммония при небольшом нагревании

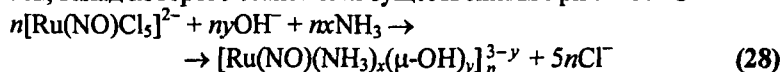


– процессы аквазации нитрозопентахлорорутенат-иона и последующее замещение молекулами аммиака





– побочный процесс, приводящий к образованию полимерных продуктов, вклад которого становится существенным при $t > 80^\circ\text{C}$



На основании проведенных экспериментов были подобраны оптимальные условия для получения *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ с близким к количественному выходом (~95 %) в реакции ~0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Синтез необходимо проводить при температуре ~80 °С и мольном соотношении реагентов 1 : 7,3.

Взаимодействие *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ с соляной кислотой. Спектр ЯМР ^{14}N водного раствора *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ содержит 2 сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 4: $\text{NO}^{\text{коорд}}$ в *транс*-положении к гидроксид-иону ($\delta = -42,3$ м.д.) и четырех $\text{NH}_3^{\text{коорд}}$ в квадрате октаэдра ($\delta = -400$ м.д.). При взаимодействии *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$ с соляной кислотой при комнатной температуре происходит протонирование гидроксогруппы, при этом в спектре ЯМР ^{14}N сигнал $\text{NO}^{\text{коорд}}$ смещается в область более слабых полей, вплоть до $\delta = -24,3$ м.д. – $\text{NO}^{\text{коорд}}$ в *транс*-положении к H_2O .

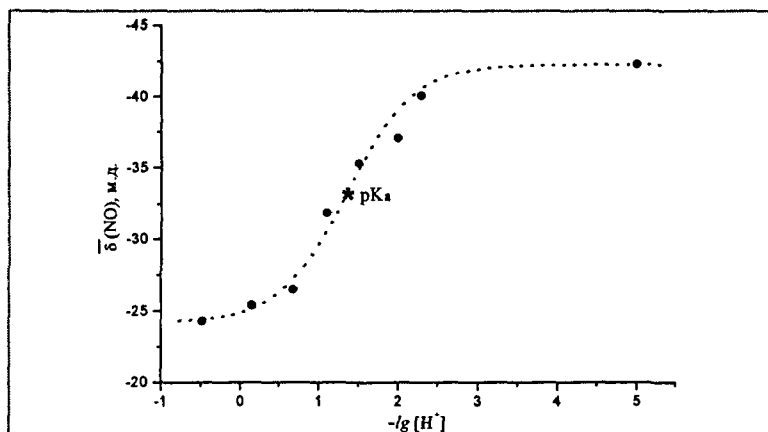


Рис. 1. Зависимость значений химсдвигов δ_{NO} в спектре ЯМР ^{14}N раствора *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ от кислотности.

Пунктиром показана расчетная кривая для значения $K_a = 4 \cdot 10^{-2}$

Используя изменения положения сигнала $\text{NO}^{\text{коорд}}$ в спектре ЯМР ^{14}N раствора $\text{транс-[Ru(NO)(NH}_3)_4\text{OH]}^{2+}$ при подкислении, мы оценили значение $K_a(\text{транс-[Ru(NO)(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}) = (4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ (рис. 1). Долю депротонированной формы α в растворе рассчитывали из значений химсдвигов усредненного сигнала $\text{NO}^{\text{коорд}}$ по формуле:

$$\alpha = \frac{\bar{\delta}_{\text{NO}} - \bar{\delta}_{\text{NO}(\text{H}_2\text{O})}}{\bar{\delta}_{\text{NO}(\text{OH})} - \bar{\delta}_{\text{NO}(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{\bar{\delta}_{\text{NO}} + 24.3}{-42.3 + 24.3}$$

Значение $K_a(\text{транс-[Ru(NO)(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+})$, оцененное нами методом потенциометрического титрования, составляет $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$.

В ИК-спектре $\text{транс-[Ru(NO)(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного при взаимодействии $\text{транс-[Ru(NO)(NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ с HCl при пониженной температуре, наряду с интенсивной полосой при 1910 см^{-1} ($\nu(\text{NO}^{\text{коорд}}$ в транс- положении к H_2O) присутствует малоинтенсивная полоса при 1846 см^{-1} ($\nu(\text{NO}^{\text{коорд}}$ в транс- положении к гидроксид-иону)). При хранении образцов $\text{транс-[Ru(NO)(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на воздухе относительная интенсивность полосы при 1846 см^{-1} в их ИК-спектрах возрастает, а интенсивность линии при 1907 см^{-1} кардинально уменьшается (рис. 2), что объясняется медленным разложением аквакомплекса уже при комнатной температуре:

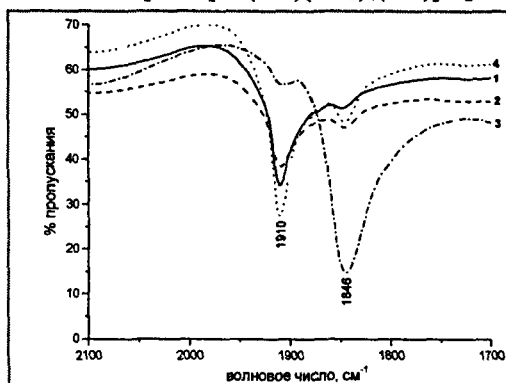
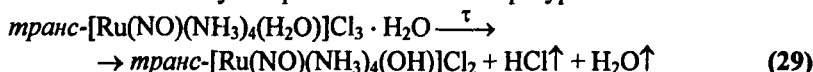


Рис. 2. Область валентных колебаний NO в ИК-спектрах образцов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выдержанных при комнатной температуре различное время: 1 – свежеприготовленный образец; 2 – образец, выдержанный 15 суток в открытом бюксе; 3 – образец, выдержанный 4 месяца в открытом бюксе; 4 – образец, выдержанный 2 года в закрытом бюксе

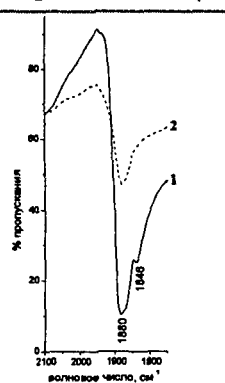
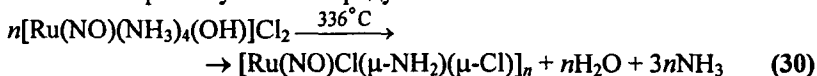


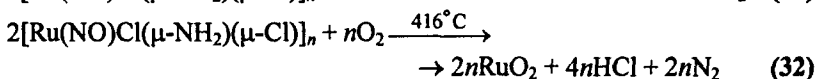
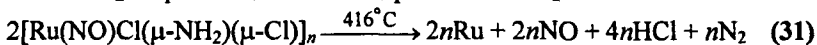
Рис. 3. Область валентных колебаний NO в ИК-спектрах образцов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$: 1 – образец до перекристаллизации; 2 – образец после перекристаллизации

Нагревание *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ с раствором HCl приводит к образованию твердой фазы *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄Cl]Cl₂, по данным ИК-спектроскопии содержащей примесь гидросокомплекса *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ (рис. 3). При перекристаллизации полученного продукта из разбавленных растворов, содержащих 0,1 моль/л HCl, с выходом ~90 % образуется чистый комплекс *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄Cl]Cl₂, строение которого установлено нами методом РСА (табл. 1, соединение I).

Термическое разложение *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂. Термолиз *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ в атмосфере гелия (10 °С/мин) включает, как и в случае термолиза [Ru(NO)(NH₃)₅]Cl₃·H₂O, образование полимерного амидокомплекса [Ru(NO)Cl(μ-NH₂)(μ-Cl)]_n в качестве промежуточного продукта.



Дальнейшее разрушение этого полиамидохлорида проходит двумя параллельными маршрутами и приводит к получению смеси Ru + RuO₂ с преобладающим содержанием RuO₂.



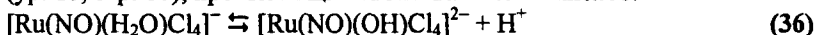
Нитрозоамминокомплексы рутения с числом молекул NH₃ менее 4

Взаимодействие [Ru(NO)Cl₅]²⁻ с ацетатом аммония. Взаимодействие раствора (NH₄)₂[Ru(NO)Cl₅] с большим избытком (NH₄)₂CO₃ приводит к образованию *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ с близким к количественному выходом. С целью получения комплексов с числом молекул аммиака во внутренней сфере меньше четырех мы исследовали реакцию взаимодействия нитрозопентахлорорутенат-иона с ацетатом аммония, рН буферного раствора которого ~7, а действующая концентрация NH₃ меньше, чем в случае с (NH₄)₂CO₃.

При растворении ацетата аммония в воде протекают процессы:



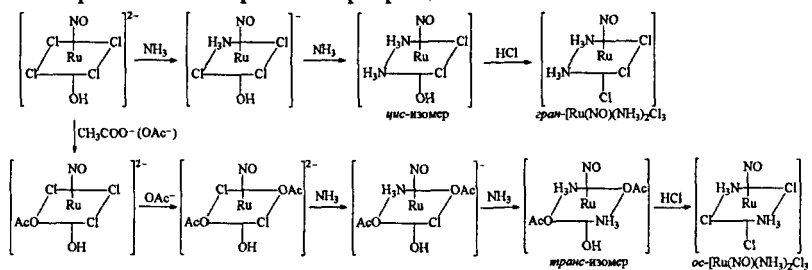
В водных растворах при нагревании происходит аквазация нитрозопентахлорорутенат-иона с образованием хлороаквакомплексов (ур. 26, стр. 10), проявляющих свойства слабых кислот:



В реакционных растворах, полученных при нагревании $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с ацетатом аммония, образуются комплексы, содержащие во внутренней сфере нитрозогруппу, координированные хлорид- и ацетат-ионы, молекулы воды и аммиака. Для разделения образовавшейся смеси и выделения индивидуальных нитрозоамминокомплексов мы обрабатывали растворы концентрированной соляной кислотой при нагревании. В результате были получены:

- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (в случае избытка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$);
- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в случае недостатка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$);
- *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ (при избытке и недостатке $\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

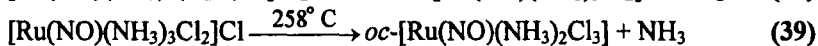
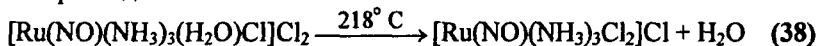
Следует отметить, что при исследованиях взаимодействия $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с меньшим количеством $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, чем используется для получения *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$, после обработки реакционной смеси концентрированной HCl были выделены комплексы того же состава, однако получающийся диамминокомплекс в этом случае имеет не осевое, а граневое строение. Такое различие в образовании изомерных диамминокомплексов объясняется конкурентным комплексобразованием с ацетат-ионом. В случае $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ замещение происходит в полном соответствии с закономерностью о *транс*-влиянии. При наличии в системе молекул NH_3 и ацетат-ионов образуются ацетатоамминокомплексы (с моно- или бидентатно координированным ацетат-ионом), последующая обработка которых HCl приводит к протонированию координированных ацетат-ионов и дальнейшему их замещению на хлорид-ионы. Одна из возможных схем протекающих при этом превращений:



Триамминокомплексы нитрозорутения. В спектре ЯМР ^{14}N водного раствора $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в области химсдвигов $\text{NO}^{\text{коорд}}$ на *транс*-координате $\text{NO}-\text{Ru}-\text{OH}_2$ ($\delta = -24$ м.д.) присутствует небольшое плечо ($\delta \sim -35$ м.д.), что свидетельствует о наличии в растворе небольшой доли формы, в которой в *транс*-положении к NO находится хлорид-ион.



Процесс термоллиза $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ в атмосфере гелия (рис. 4 а) происходит в 4 ступени, первые две из которых включают потерю воды и аммиака.



Дальнейшее разрушение (последующие две ступени с максимумами при 373 и 394 °С) $\text{oc-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ происходит, как описано ранее (ур. 23 (стр. 10) и 31, 32 (стр. 13)).

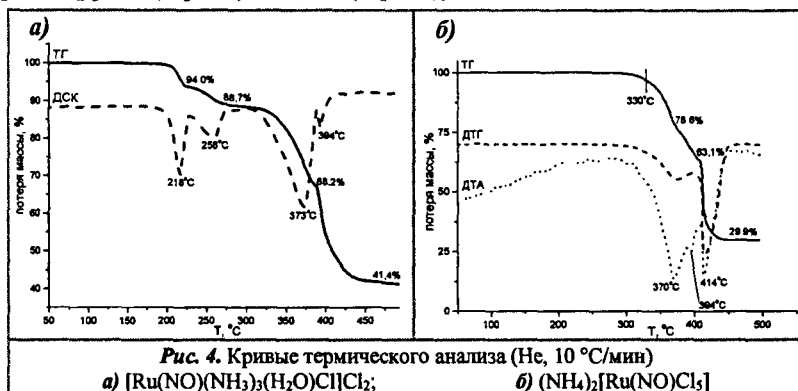


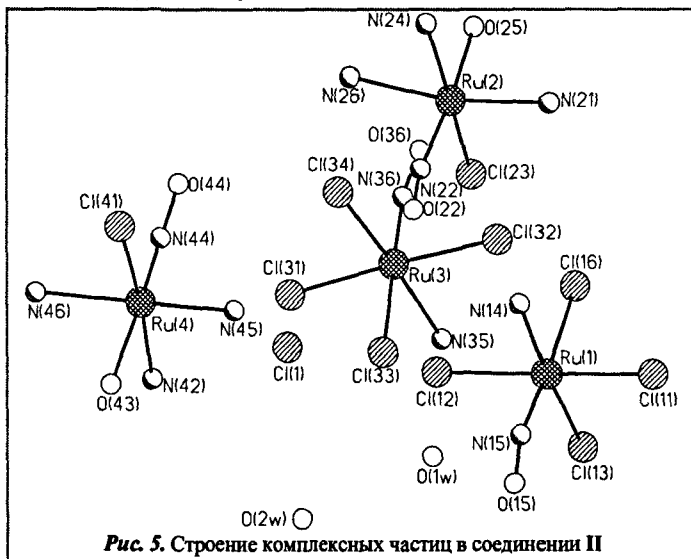
Рис. 4. Кривые термического анализа (He, 10 °С/мин)

а) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$;

б) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$

В литературе отсутствуют достоверные сведения о комплексах рутения нитрозомоноамминового ряда. Нам впервые удалось получить соединение, содержащее нитрозомоноаммин-анион, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его строение установлено методами ИК-спектроскопии и РСА (табл. 1, соединение II). В ИК-спектре этого соединения, в частности присутствуют полосы при 3510 ($\nu(\text{OH}^{\text{коорд}}$), 1910 ($\nu(\text{NO}^{\text{коорд}}$ в *транс*-положении к H_2O)) и 1875 cm^{-1} ($\nu(\text{NO}^{\text{коорд}}$ в *транс*-положении к хлорид- или гидроксид-иону). По данным РСА (рис. 5) комплексные анионы $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4]^-$ с центральными атомами Ru(1) и Ru(3) имеют одинаковое окружение, образованное четырьмя ионами Cl и двумя атомами N, принадлежащими нитрозогруппе и молекуле NH_3 (расстояния Ru–N(NH_3) 2,04 Å для Ru(1) и 2,1 Å для Ru(3)). В комплексных катионах атомы Ru(2) и Ru(4) имеют аналогичное координационное окружение, образованное одним ионом Cl, одним атомом O и четырьмя атомами N, принадлежащими трем молекулам NH_3 и нитрозогруппе. Однако, значения длин связей Ru(2)–O(25) (1,96(2) Å) и Ru(4)–O(43) (2,09(3) Å) существенно отличаются.

Поскольку на три однозарядных аниона в структуре приходится два комплексных катиона, эти катионы имеют разный заряд. Следовательно, различие в длинах связей Ru–O связано с тем, что в *транс*-положении к NO в катионе Ru(2) находится гидроксид-ион, а в катионе Ru(4) – молекула воды.



Диамминокомплексы нитрозорутения. Термолит $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ в атмосфере гелия (рис. 4 б) проходит через стадию образования *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, строение которого установлено методом PCA (табл. 1, соединение IV):

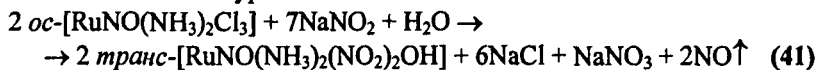


Образовавшийся диамминокомплекс разлагается, как описано ранее (ур. 23 (стр. 10) и 31, 32 (стр. 13)).

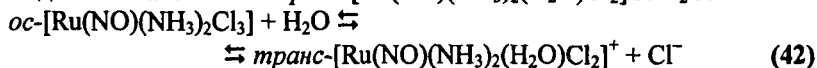
Проведенное нами детальное исследование процесса термолиты $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ позволило подобрать условия для получения *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ с высоким выходом (~70 %): синтез необходимо проводить в закрытой часовым стеклом кварцевой чашке при нагревании в течение 2,5-3 ч при 330 °С.

Исследование химических свойств *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ показало, что это соединение является удобным стартовым объектом для получения других нитрозокомплексов *транс*-диамминового ряда. Так, при нагревании *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ с раствором нитрита натрия с высоким выходом (~90 %) был впервые получен

транс-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂OH] (табл. 1, соединение VI). В ходе реакции из раствора выделяются оксиды азота, происходящий процесс может быть описан ур. 41:



После кипячения *ос*-[Ru(NO)(NH₃)₂Cl₃] в 0,1 М растворе HCl был выделен аквакомплекс *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₂(H₂O)Cl₂]Cl·H₂O:



В работе проведен сравнительный анализ структурных и спектроскопических характеристик *транс*- и *цис*-изомеров трихлоро- и дихлороаквадиамминокомплексов нитрозорутения. Комплексы *цис*-строения были получены при нагревании раствора *цис*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂OH] с соляной кислотой. Соединения *цис*- и *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₂(H₂O)Cl₂]Cl·H₂O, структура которых установлена методом PCA (табл. 1, соединения III и V), были выделены нами впервые.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования процессов образования пента-, тетра- и диаминокомплексов нитрозорутения установлены принципиальные схемы ключевых реакций, протекающих в рассматриваемых системах. На основе этих схем разработаны методики синтезов комплексных соединений [Ru(NO)(NH₃)₅]Cl₃·H₂O, *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄OH]Cl₂ и *ос*-[Ru(NO)(NH₃)₂Cl₃] с высокими выходами (70 – 95 %).
2. Обнаружено, что хлоридные соли аква- и хлоротетраамминокомплексов нитрозорутения, образующиеся при взаимодействии растворов *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ и HCl при различной температуре, содержат примесь гидроксокомплекса. Первое из этих соединений (*транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃·H₂O) неустойчиво и при комнатной температуре медленно отщепляет воду и хлороводород; в водном растворе оно проявляет свойства довольно сильной кислоты ($K_a \sim 4 \cdot 10^{-2}$). Для второго комплекса (*транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄Cl]Cl₂), строение которого установлено методом PCA, предложена методика, позволяющая получать это соединение с выходом ~90 % без примеси гидроксокомплекса.
3. Найдено, что аминоккомплексы нитрозорутения с числом молекул координированного аммиака менее четырех могут быть получены при взаимодействии (NH₄)₂[Ru(NO)Cl₅] с растворами ацетата

и карбоната аммония. Установлено, что в случае использования карбоната аммония получающийся диамминокомплекс имеет *цис*-строение, а в случае ацетата – *транс*-строение, что связано с конкурентной координацией ацетат-ионов. После обработки полученных растворов соляной кислотой выделено соединение, содержащее ранее не известный нитрозомоноаммин-анион $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, строение которого установлено методами РСА и ИК-спектроскопии.

4. Обнаружено, что термолиз $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ и амминокомплексов нитрозорутения, содержащих хлорид-ионы, в атмосфере гелия проходит через стадию образования полимерного продукта $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$. Разложение этого амидохлорокомплекса проходит несколькими параллельными маршрутами и приводит к получению смеси металлического рутения и его диоксида.
5. Показано, что взаимодействие *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ с водным раствором нитрита натрия приводит к образованию $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$. Строение этих *транс*-диамминокомплексов, а также двух аквакомплексов *цис*- и *транс*-диамминовых рядов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ установлено методами РСА и ИК-спектроскопии.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. Новый метод синтеза дихлорида *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения(II) и исследование его некоторых свойств // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1152-1159.
2. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. Строение и синтез *транс*-диамминовых нитрозорутения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ и $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структурной химии. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 1129-1137.
3. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. Исследование процесса нитрозирования гексаамминокомплекса рутения(II). Кристаллическая структура *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 1. – С. 67-75.
4. Emel'yanov V.A., Baidina I.A., Il'in M.A., Gromilov S.A. Synthesis and crystal structure of nitrosoruthenium aquadiammine complex, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 2. – С. 385-387.

5. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Кабин Е.В. Синтез, строение и свойства транс-диамминокомплексов нитрозорутения(II) // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. – Одесса, 2007. – С. 633-634.
6. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. Методы получения пента- и тетраамминокомплексов нитрозорутения(II) с высоким выходом // XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тез. докл. – Москва, 2006. – С. 170-172.
7. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Кольков И.В. Исследование строения продуктов термоллиза хлорида нитрозопентаамминрутения // IV Национальная кристаллохимическая конференция: Тез. докл. – Черноголовка, 2006. – С. 159.
8. Ильин М.А. Синтез и свойства нитрозоамминокомплексов Ru(II) // XLII Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс": Тез. докл. – Новосибирск, 2004. – С. 130.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 14.10.2008

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 120. Заказ № 162

Учреждение Российской академии наук

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.