

На правах рукописи

ВОРОБЬЕВ Василий Андреевич

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ
НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Емельянов Вячеслав Алексеевич
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Мустафина Асия Рафаэлевна
ФГБУН Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова Каз.НЦ РАН, г. Казань

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Белоусов Олег Владиславович
Институт химии и химической технологии СО РАН –
обособленного подразделения ФГБНУ ФИЦ КНЦ СО РАН,
г. Красноярск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
г. Черноголовка, Московская обл.

Защита состоится «7» июня 2017г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «12» апреля 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Рутений образует множество комплексных соединений с различными лигандами. Степень окисления центрального атома, которая обуславливает физико-химические свойства таких соединений, варьируется в широких пределах (от -2 до +8). Особое место в химии рутения занимает степень окисления +2, стабилизированная в нитрозокомплексах различного состава. В водных растворах основным состоянием соединений нитрозорутения являются октаэдрические комплексы, содержащие устойчивый линейный фрагмент Ru-N-O с суммарным зарядом +3. Именно высокая устойчивость группировки $(\text{RuNO})^{3+}$ определяет повышенный интерес исследователей к данным комплексам.

Среди предложенных приложений нитрозокомплексов рутения выделяются две области, в которых применимость данного типа комплексов обусловлена превращениями нитрозогруппы с образованием метастабильных состояний или выделением молекулы оксида азота. Участие свободной и координированной частицы NO во многих физиологических процессах обуславливает интерес к биологической активности нитрозокомплексов рутения. Недавние исследования показали, что препараты на их основе являются менее токсичными и более эффективными, чем те, что используются в медицинской практике в настоящее время.

Другим активно развивающимся приложением является изучение метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения, которые образуются при обратимом фотоиндуцированном переходе при низких температурах. Это явление предоставляет новые возможности в области хранения информации, в области синтеза гибридных материалов, физико-химические свойства которых сочетают в себе фотоактивность с другими физическими свойствами, такими как магнетизм, особые оптические свойства или проводимость. Синергизм таких комбинаций в одной кристаллической решетке может привести к появлению новых физических свойств и новым направлениям в молекулярной электронике.

Высокая устойчивость и малая токсичность комплексов нитрозорутения позволяет рассматривать их как наиболее привлекательных предшественников новых препаратов и материалов. Эти свойства особенно характерны для нитрозоаминокомплексов, которые уже используют для создания нанопорошков металлических сплавов, полифункциональных фоточувствительных материалов и биологически активных препаратов. Разработка способов получения новых комплексов-предшественников и фундаментальная информация об их реакционной способности, строении и физико-химических свойствах позволят и в дальнейшем успешно развивать все эти направления.

Степень разработанности темы Развитие исследований в области фотохимических превращений и нитрозильных комплексов рутения

неразрывно связано с расширением спектра исследуемых соединений. Однако для изучения процессов образования и последующих превращений метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения чаще всего используют информацию, полученную на основе ограниченного круга веществ, которые характеризуются хорошо известными методами получения. Тем не менее, физико-химические свойства нитрозокомплексов и, как следствие, устойчивость метастабильных состояний, определяются, в том числе, химической природой комплексного соединения. В настоящее время исследования наиболее активно ведутся с целью определения взаимосвязи строения и физико-химических свойств нитрозокомплексов, что особенно важно для последующего дизайна комплексов с долгоживущими метастабильными состояниями. В таких исследованиях, как правило, речь идет не о наборе веществ с плавно изменяющейся химической природой, а о единичных представителях различных классов координационных соединений, на базе которых определение закономерностей затруднительно из-за большого различия в химической природе исследуемых объектов.

Число работ, посвященных изучению метастабильных форм нитрозокомплексов рутения, ограничено, а данные различных исследований не носят систематический характер. Безусловно, наиболее информативным подходом к определению закономерностей между химической природой комплексов и устойчивостью метастабильных состояний является исследование рядов комплексов, состав которых отличается способом координации или небольшим числом лигандов, однако проведение таких экспериментов затруднительно из-за отсутствия необходимых методов синтеза. Трудности связаны с тем, что синтез таких комплексов нитрозорутения путем прямого замещения лигандов, как правило, приводит к образованию смеси веществ, что требует разработки специальных методов разделения или методик селективного синтеза. По этой причине авторы нередко ограничивают рамки исследований изучением небольшого числа комплексов.

Резюмируя вышесказанное можно отметить, что современное состояние дел в области систематических исследований фотохимии нитрозокомплексов рутения можно рассматривать как стадию накопления эмпирического материала. Потенциальный интерес к фотохимическим свойствам и возможности применения этих соединений в значительной степени ограничивается необходимостью систематического синтеза и исследования сопоставимых рядов нитрозокомплексов рутения.

Таким образом, развитие комплексного подхода к решению задачи, связанной с выявлением и идентификацией факторов, влияющих на физико-химические свойства метастабильных состояний нитрозокомплексов, является актуальной задачей, для решения которой представляются перспективными исследования соединений с малым отличием в химической природе. При этом наибольший интерес представляют соединения, которые

характеризуются наличием двух неэквивалентных комплексных частиц одинакового состава в кристаллической структуре.

Целью настоящей работы являлось детектирование метастабильных состояний в известных нитрозоаминокомплексах рутения, а также разработка простых и эффективных методов синтеза новых аминоккомплексов нитрозорутения, обладающих перспективной фотохимической активностью.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Выбраны методы генерирования и исследования комплексов рутения с лигандом NO, координированным через атом кислорода; установлено наличие и исследованы спектроскопические свойства метастабильных состояний для описанных ранее аминоккомплексов нитрозорутения.

2. Разработан способ синтез граневых изомеров тринитрокомплексов рутения; изучена динамика изменения спектров ЯМР водных растворов тринитротриаминокомплекса с образованием нитрозокомплексов.

3. Оценены кинетические параметры процессов изомеризации метастабильных состояний нитрозогруппы в стабильные формы нитрозокомплексов рутения.

4. Исследовано влияние условий проведения синтезов хлоридных, амминных и аквакомплексов нитрозорутения на выходы целевых продуктов; оптимизированы способы получения известных и разработаны методы синтеза новых соединений; охарактеризованы состав, строение и химические свойства комплексов рутения, полученных впервые.

5. Оценены термодинамические параметры процессов депротонирования молекул координированной воды в нитрозокомплексах рутения для дальнейшего планирования стратегий синтеза аквааминокомплексов нитрозорутения, обладающих перспективной фотохимической активностью.

Научная новизна работы состоит в получении новой и систематической фундаментальной информации о метастабильных формах нитрозорутения, образующихся в результате фотохимического процесса изомеризации; о влиянии условий проведения процессов синтеза на количество, состав и строение образующихся комплексных форм с перспективным набором лигандов для образования наиболее долгоживущих метастабильных состояний.

На обширной экспериментальной базе показано наличие зависимости между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях.

Впервые зарегистрированы спектры ЯМР ^{14}N ряда комплексов рутения в системах, содержащих граневые триаминокомплексы, проведена их интерпретация и получены данные о величинах химических сдвигов для молекулы аммиака, координированной в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Проведена достоверная оценка термодинамических параметров кислотно-основных равновесий для аквакомплексов, которые образуются при акватации хлоро- и нитратокомплексов нитрозорутения.

Разработан подход к синтезу аминоккомплексов нитрозорутения, содержащих *транс*-координату ON-Ru-NH₃; показана применимость данного синтетического подхода для получения динитро-, динитрато- и дихлоротриаминокомплексов граневого строения.

На примере вещества, содержащего два кристаллографически независимых комплекса, показано, что заселенность метастабильного Ru-ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

Методами РФА, РСА, ТГА, ИКС, ДСК, XAFS, ЯМР ¹⁴N исследованы процессы образования и превращения аминоккомплексов нитрозорутения различного состава. Разработаны методы синтеза 4-х новых нитрозоаминокомплексов рутения, содержащих координированные молекулы воды или гидроксид-анион. Впервые установлены кристаллические структуры 9 комплексов рутения, в том числе 6 соединений, содержащих координированные молекулы аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе. Показано, что *транс*-координата ON-Ru-NH₃ неустойчива в нейтральной и щелочной средах, что приводит к замещению координированной молекулы аммиака на гидроксид-ион.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя изучение процессов образования, синтез и характеризацию комплексов нитрозорутения; определение физико-химических свойств полученных комплексов; дизайн комплексов с многообещающей комбинацией лигандов с целью повысить устойчивость метастабильных состояний; исследование свойств метастабильных состояний.

С целью оптимизации условий синтеза и способов выделения отдельных комплексных форм реакционные растворы были исследованы методами ЯМР и потенциометрического титрования. Синтезированные соединения были охарактеризованы методами элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного и термического анализа, инфракрасной, ЯМР и XAFS спектроскопии.

Для определения физико-химических характеристик метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения, таких как устойчивость и достижимая в условиях эксперимента заселенность, использованы методы ДСК и ИК-спектроскопии в изотермическом и неизотермическом режимах. Качественная оценка устойчивости метастабильных состояний получена на основе записанных ИК-спектров с образца, температура которого изменялась с температуры жидкого азота до комнатной за счет теплопередачи от прибора. Количественные характеристики устойчивости получены нами на основании данных изотермической ИК-спектроскопии при температурах,

близких к температуре распада метастабильных состояний. Независимым методом проверки полученных значений выступал метод ДСК, применимость которого обусловлена для данных систем экзотермичностью перехода метастабильного состояния нитрозокомплексов рутения в стабильное состояние.

Практическая значимость работы состоит в получении практически важной информации о кислотно-основных свойствах аквакомплексов нитрозорутения, позволяющих прогнозировать поведение этих комплексов в процессах синтеза полифункциональных фотомагнитных материалов.

Синтезировано 10 новых соединений в ряду аминоккомплексов нитрозорутения, являющихся перспективными предшественниками полифункциональных фотоактивных материалов.

Установлена корреляция между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях нитрозокомплексов рутения, что позволяет оценивать частоту колебаний в метастабильном состоянии без проведения дополнительных экспериментов.

Накоплены новые сведения о химических сдвигах сигналов нитрозокомплексов рутения в спектрах ^{14}N ЯМР, что будет использовано для идентификации комплексных форм рутения в сложных по составу растворах. Установлено, что в спектре ^{14}N ЯМР сигналы от молекул аммиака, координированных в *транс*-положение к нитрозогруппе, смещены на 15-20 м.д. в область слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами, наблюдаемыми при *цис*-координации.

Показано, что наиболее долгоживущие метастабильные состояния в условиях проведенных экспериментов образуют нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды.

Предложен эффективный метод получения изомеров аминоккомплексов нитрозорутения с *транс*-координатой ON-Ru-NH_3 , который будет далее использован для синтеза нитрозокомплексов с различными лигандами в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Результаты рентгеноструктурного исследования новых соединений рутения включены в активно используемую научной общественностью базу данных ICSD и будут использованы другими исследователями для построения корреляций структура-свойство.

Полученные в результате работы новые данные подтвердили актуальность темы и позволили сформулировать основные **положения, выносимые на защиту**:

– экспериментальные данные о спектроскопических характеристиках метастабильных состояний исследованных нитрозокомплексов и об их относительной устойчивости;

– разработанные способы синтеза *гран*-триаммино- и *цис*-диаммино-нитрозокомплексов рутения с *транс*-координатой ON-Ru-NH_3 ;

– разработанные методики синтеза аква- и аквагидроксокомплексов нитрозорутения, содержащих координированный аммиак; химические свойства и физико-химические характеристики полученных соединений.

Личный вклад автора. Весь объем экспериментальных исследований по разработке методик синтеза аминоккомплексов нитрозорутения, выращиванию монокристаллов, измерения методом ДСК, запись инфракрасных спектров при комнатной температуре или охлаждении, а также интерпретация ЯМР-спектров, данных термических исследований и теоретические расчеты выполнены соискателем. Автор участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных и обсуждении результатов. Подготовка публикаций по теме диссертаций была проведена собственноручно с итоговым уточнением формулировок с соавторами и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XLVIII, XLIX и LIII МНСК (Новосибирск-2010, 2011, 2015), на XIX, XX и XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск-2010, Красноярск-2013, Екатеринбург-2016), на XVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань-2014) и на XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар-2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в зарубежных рецензируемых журналах и тезисы 12 докладов на всероссийских и международных конференциях. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также их согласованности с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия
Диссертационная работа соответствует п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 44 рисунка и 19 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их

обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (118 наименований).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44.4.7. «Исследования процессов образования и превращений соединений благородных металлов и создание научных основ получения наноматериалов» в части проведения исследований по разработке и оптимизации синтетических приемов для получения новых, а также широко востребованных (известных) комплексных соединений платиновых металлов, номер гос. регистрации: 0300-2014-0006. Отдельные разделы работы были частично поддержаны грантом РФФИ 14-03-31314 «Аминок комплексы нитрозорутения, моделирующие состояние рутения в азотнокислых растворах, экстрактах и реэкстрактах отходов переработки отработанного ядерного топлива».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный описанию известных метастабильных состояний в нитрозокомплексах переходных металлов. Особое внимание уделено рассмотрению литературных данных по нитрозильным соединениям рутения, обладающим наиболее устойчивыми метастабильными состояниями. Из этих данных следует, что одни из самых высоких температур распада метастабильных состояний показывают нитрозоаминок комплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды или аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе (*транс*-[RuNO(en)₂(H₂O)]Cl₂, *транс*-[RuNO(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ и [RuNO(NH₃)₅]Cl₃·H₂O). Сделан вывод о том, что в поиске изонитрозильных комплексов с высокой температурой распада следует учитывать возможное депротонирование перспективных аквакомплексов, для чего важно иметь информацию о константах их кислотности.

Во второй части главы рассмотрены методы синтеза аминок комплексов нитрозорутения, приведенные в литературе. Констатировано, что для получения отдельных представителей этого класса веществ с высоким

выходом требуется разработка специальных методов разделения или методик селективного синтеза.

По итогам литературного обзора сделан вывод о том, что в настоящее время метастабильные состояния исследованы только для узкого набора нитрозокомплексов рутения. Кроме того, в литературе отсутствуют эффективные способы получения наиболее перспективных с точки зрения фотоизомеризации веществ, а именно, *транс*-акванитрозо- и *транс*-амминонитрозокомплексов, содержащих менее четырех координированных молекул аммиака.

Вторая глава содержит описание оборудования и методов измерений, использовавшихся в работе для физико-химической характеристики соединений и реакционных растворов (инфракрасная (ИК) и рентгеновская абсорбционная (XAFS) спектроскопия; термогравиметрический (ТГА), элементный (ЭА), рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)), а также описание методик физико-химических экспериментов и методик синтеза комплексов рутения.

В третьей главе диссертации изложены результаты исследования и проведено их обсуждение. Она состоит из семи частей:

Первая часть посвящена детектированию метастабильных состояний в известных ранее нитрозокомплексах рутения. Зафиксирована корреляция (рис. 1) волновых чисел валентных колебаний нитрозогрупп в основном и в метастабильном состояниях для 11 известных ранее комплексов. Наблюдаемая зависимость, близкая к линейной, позволяет оценивать волновые числа валентных колебаний метастабильных состояний во впервые синтезированных нитрозокомплексах рутения.

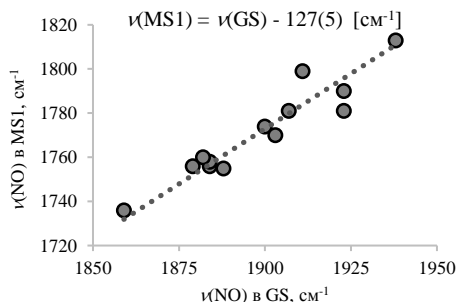


Рис. 1. Зависимость волнового числа валентного колебания изонитрогруппы в MS1 от волнового числа колебания нитрогруппы в GS

Методом ИК на примере соединения *гран*- $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$ нами показано, что такие состояния являются метастабильными, и в условиях эксперимента (предварительно охлажденная прессованная таблетка с образцом помещена в спектрометр комнатной температуры) распадаются в течение нескольких минут. Кинетические параметры,

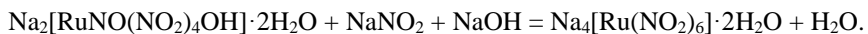
характеризующие термическую устойчивость метастабильного состояния в этом веществе, были определены нами методом ДСК ($E_{\text{акт}} = 62,9(4)$ кДж/моль, $\lg A_0 = 14,1(3)$ с⁻¹, $T_d = 193(2)$ К).

Таким образом, в этой части нами показано, что комплексный подход к изучению метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения с использованием методов ИКС и ДСК позволяет определять наличие метастабильных состояний, оценивать их заселенность и устойчивость, а также получать количественные характеристики, описывающие устойчивость полученных метастабильных состояний. Методы исследования, продемонстрированные на примере *гран*- $K_2[RuNO(NO_2)_2Cl_3]$, были применены в заключительной части для изучения метастабильных состояний новых нитрозокомплексов рутения.

Во *второй части* обсуждается возможная стратегия синтеза нитрозоаминокомплексов рутения, содержащих *транс*-координату ON-Ru-NH₃. Из анализа литературных данных следует, что взаимодействие гексанитрокомплекса рутения $[Ru(NO_2)_6]^{4-}$ с аммиаком должно приводить к образованию граневого изомера $[Ru(NH_3)_3(NO_2)_3]^-$, что обусловлено сильным *транс*-влиянием координированных нитрогрупп в комплексах рутения. В свою очередь, *гран*- $[Ru(NH_3)_3(NO_2)_3]^-$ должен превращаться в нитрозокомплексы вида *гран*- $[RuNO(NH_3)_3X_2]^+$ с различными ацидोलигандами в реакции с соответствующей кислотой.

По итогам проведенных в этой части исследований нами сделан вывод о том, что для получения нитроаминокомплексов рутения необходимо использовать хорошо растворимую натриевую соль $Na_4[Ru(NO_2)_6] \cdot 2H_2O$ и проводить ее взаимодействие с аммиаком при комнатной температуре.

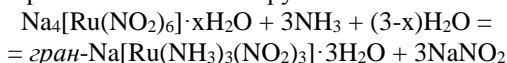
Для получения гексанитрорутената натрия мы взяли за основу опубликованную методику, однако несколько изменили ее с целью повышения выхода целевого продукта. Происходящий при синтезе гексанитрорутената натрия процесс описывается следующим уравнением:



Это обратимый равновесный процесс, причем равновесие в водном растворе заметно смещено в сторону нитрозотетранитрокомплекса. Для того, чтобы обеспечить смещение равновесия в нужную сторону, в своей методике мы использовали добавки гидроксида натрия и проводили реакцию в минимальном количестве воды. В результате нам удалось увеличить выход гексанитрорутената натрия с 60 до 86%.

Третья часть посвящена синтезу и исследованию свойств натриевой соли тринитротриамминрутенат-аниона. Нами установлено, что при взаимодействии гексанитрорутената натрия с концентрированным водным раствором аммиака при комнатной температуре происходит замещение трех

координированных нитрогрупп на молекулы NH₃ с образованием граневого изомера тринитротриамминокомплекса рутения:



Для получения комплекса с близким к количественному выходом требуется проводить реакцию в течение 3 суток. Попытки ускорить взаимодействие нагреванием приводят к интенсификации процессов замещения нитрогрупп на гидроксогруппы с последующим нитро-нитрозопревращением и образованием известного комплекса *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH].

Состав и строение впервые полученного нами тринитротриаммино-комплекса подтверждены методами РСА (рис. 2), РФА, ИКС и ¹⁴N ЯМР. Число гидратных молекул воды определено термогравиметрически и показано, что при хранении вещества на воздухе происходит потеря части кристаллизационной воды с образованием *гран*-Na[Ru(NH₃)₃(NO₂)₃]·2H₂O.

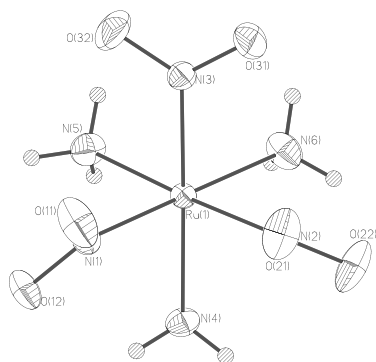
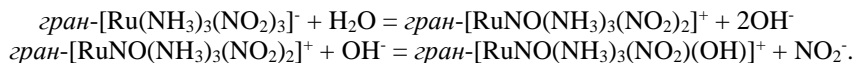


Рис. 2. Строение комплексного аниона *гран*-[Ru(NH₃)₃(NO₂)₃]⁻.
Пр. гр. P2₁/n, *a* = 6,0824(2),
b = 19,4031(4), *c* = 9,9788(2) Å,
 β = 94,655(1)°, *R* = 0,0173

аммиака на *транс*-координате ON-Ru-NH₃ (δ = -374,5 м.д.). Число, положение и соотношение интенсивностей представленных на спектре рис. 3г линий позволяют утверждать, что в растворе доминируют динитротриамминитрозо- и нитрогидроксотриамминитрозокомплексы рутения. Таким образом, при выдерживании водного раствора *гран*-тринитротриамминокомплекса в течение 7 суток при комнатной температуре он полностью превращается в нитрозо-нитрокомплексы:



Превращения *гран*-тринитротриамминрутената в водном растворе исследованы нами методом ¹⁴N ЯМР спектроскопии (рис. 3). Установлено, что в водном растворе этого комплекса при комнатной температуре происходит превращение одной из нитрогрупп в нитрозогруппу. Процесс сопровождается смещением линии координированных нитрогрупп на 51 м.д. в сильное поле, в диапазон химических сдвигов, характерный для нитронитрозокомплексов рутения.

Появляется малоинтенсивная линия свободного нитрит-иона (δ = 232,5 м.д.), сильно растет относительная интенсивность линий координированных нитрозогрупп (δ = -35,8 м.д.) и молекул

На рис. 3д приведен спектр раствора твердого остатка, полученного испарением водного раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{yH}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Отсутствие сигналов в диапазоне $-365 \div -375$ м.д. показывает, что молекула аммиака на *транс*-координате ON-Ru-NH_3 со временем подвергается замещению. Доминирующей формой рутения в этом растворе является комплекс *цис*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{OH})_2]$, образовавшийся в ходе следующих превращений:

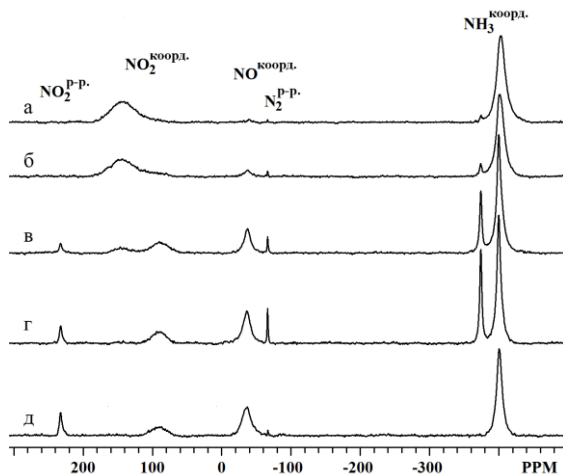
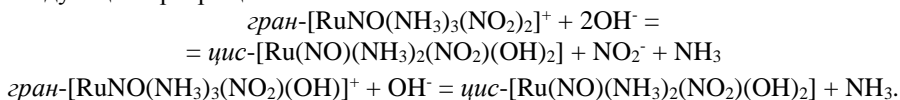
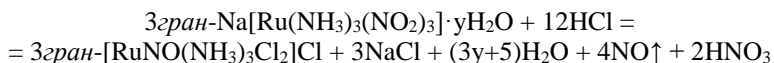


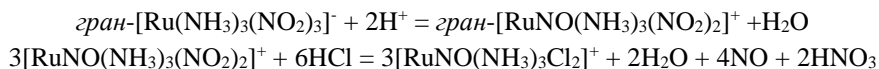
Рис. 3. Динамика изменения спектров ЯМР ^{14}N водного раствора *гран*- $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{yH}_2\text{O}$ при комнатной температуре: а) свежеприготовленный раствор; б) через 12 ч; в) через 3 суток; г) через 7 суток; д) раствор твердого остатка, полученного испарением исходного раствора при комнатной температуре

На следующем этапе работы мы использовали полученный нами тринитротриамминокомплекс для разработки методов синтеза ряда нитрозокомплексов рутения, содержащих фрагмент *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2]^+$.

Взаимодействие $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{yH}_2\text{O}$ с соляной кислотой при нагревании приводит к образованию *гран*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ в соответствии с уравнением реакции:



Устойчивость *цис*-динитронитрозо- и мононитронитрозокомплексов рутения в кислой среде позволяет предложить следующий ступенчатый механизм протекания процесса:



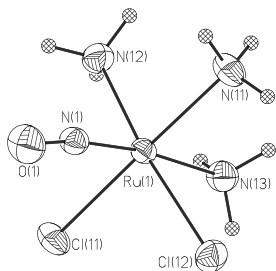


Рис. 4. Строение катионов $\text{gran-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+$.

Пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6,5439(2)$,
 $b = 2,3364(6)$, $c = 11,5706(3)$ Å,
 $\beta = 99,265(1)^\circ$, $R = 0,0186$

Разработанная методика позволяет получать комплекс $\text{gran-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с близким к количественному выходом (95 %). Состав и строение комплекса были доказаны методами ЭА, РСА (рис. 4), РФА, ЯМР и ИКС.

Для выделения gran- нитрозодинитротриамминокомплекса, являющегося промежуточным продуктом на пути к другим производным, нами была выбрана некомплексообразующая хлорная кислота. Медленное испарение при $t_{\text{комн.}}$ раствора $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в разбавленной хлорной кислоте ($\text{Ru}:\text{H}^+ = 1:2$) позволило нам получить с 50% выходом перхлорат gran- динитротриамминнитрозорутения (рис. 5).

Аналогичный комплекс образуется и при взаимодействии при $t_{\text{комн.}}$ с разбавленной азотной кислотой. Использование такой же методики приводит к получению $\text{gran-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ с выходом 70%. Комплекс исследован методами ЭА, РФА, РСА (рис. 6), ИКС и ^{14}N ЯМР.

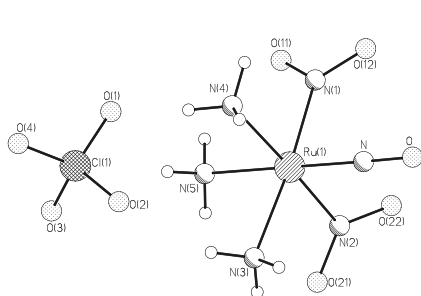


Рис. 5. Строение $\text{gran-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}_4$.
 Пр. гр. Pbc_2 , $a = 12,8087(15)$, $b = 11,1237(13)$,
 $c = 15,490(2)$ Å, $R = 0,0260$

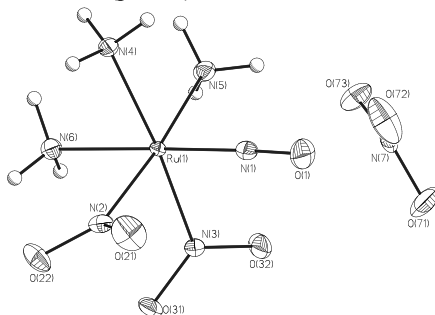


Рис. 6. Строение $\text{gran-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$.
 Пр. гр. $P-1$, $a = 6,2211(6)$, $b = 7,1388(7)$,
 $c = 11,2678(8)$ Å, $\alpha = 88,529(4)$, $\beta = 86,773(4)$,
 $\gamma = 76,092(4)^\circ$, $R = 0,0190$

Если проводить реакцию $\text{gran-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с избытком разбавленной азотной кислоты при нагревании, то получается другой продукт. В ходе нагревания протекает элиминирование координированных нитрогрупп с их замещением на координированные молекулы воды. На втором этапе, при концентрировании раствора, из хорошо растворимого gran- диаквадриамминнитрозокомплекса образуется малорастворимый в этих условиях моногидрат нитрата gran- динитротриамминнитрозорутения, который выделяется с выходом 84% при упаривании

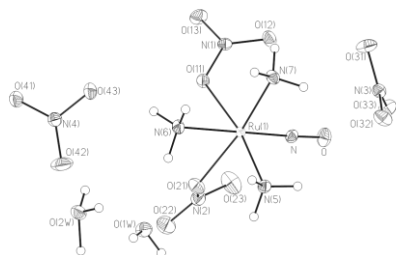


Рис. 7. Строение *гран*-[RuNO(NH₃)₃(NO₃)₂]NO₃·2H₂O·HNO₃.
Пр. гр. Pna2₁, $a = 12,336(3)$, $b = 7,1745(14)$,
 $c = 16,167(3)$ Å, $R = 0,0260$

раствора до минимального объема. Состав и строение комплекса подтверждены методами ЭА, РСА, РФА, ИКС, ¹⁴N ЯМР и ТГА.

Проведение взаимодействия тринитротриамминокомплекса рутения с безводной азотной кислотой при $t_{\text{комн.}}$ позволило с 80% выходом получить дигидрат нитрата *гран*-динитратотриамминитрозорутения, содержащий сольватную молекулу азотной кислоты (рис. 7). Состав и строение комплекса

подтверждены методами РСА, РФА и ИКС.

Поскольку взаимодействие гексанитрокомплекса рутения с аммиаком является ступенчатым процессом, мы попытались остановить эту реакцию на стадии образования тетранитродиаминокомплекса. С этой целью к раствору Na₄[Ru(NO₂)₆]·xH₂O в концентрированном растворе аммиака, выдержанному в течение 5 час при $t_{\text{комн.}}$, мы добавляли трехкратный объем ацетона, осажда

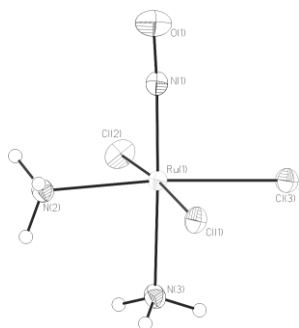


Рис. 8. Строение *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃]. Пр. гр. P2₁/c,
 $a = 6,6617(8)$, $b = 9,6053(12)$,
 $c = 11,5682(14)$ Å, $\beta = 103,600(3)^\circ$,
 $R = 0,0247$

образовавшиеся нитроамминокомплексы рутения. Выделившийся осадок мы обрабатывали 3 М соляной кислотой при нагревании, в результате чего нам удалось получить с 50% выходом нитрозодиаминокомплекс *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃], в котором в *транс*-положении к нитрогруппе расположена координированная молекула аммиака (рис. 8).

Отметим, что в промежуточном тетранитродиаминокомплексе присутствуют две пары нитрогрупп, различающихся *транс*-парнером: O₂N-Ru-NH₃ и O₂N-Ru-NO₂. Оказалось, что в результате проведенной реакции с кислотой селективно образуется нитрозокомплекс, являющийся продуктом

протонирования нитрогруппы, находящейся на *транс*-координате O₂N-Ru-NH₃, что подтверждается методами РСА, РФА и ИКС. Следовых количеств продукта протонирования нитрогруппы на другой *транс*-координате (O₂N-Ru-NO₂), *гран*-трихлородиамиинитро-зорутения, нами не было обнаружено. Этот результат имеет важнейшее значение для последующего планирования синтезов изомеров с необходимой *транс*-координатой X-Ru-NO.

Четвертая часть посвящена синтезу и исследованию триамминокомплексов осевого строения.

В литературе было отмечено, что кипячение известного комплекса $ос-[Ru(NO)(NH_3)_3Cl(H_2O)]Cl_2$ в концентрированной соляной кислоте в течение 30 мин не приводит к замещению координированной молекулы воды на хлорид-ион и образованию $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl$. В своей методике мы снизили концентрацию соляной кислоты до 6 М (это позволило поднять температуру раствора до 109°C) и увеличили время нагревания до 5 час, в результате чего нам удалось получить целевой комплекс $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl \cdot H_2O$ с выходом 89%. Монокристаллы комплекса получить не удалось, его строение установлено нами методами XAFS, ^{14}N ЯМР и ИКС.

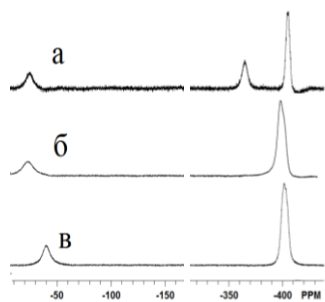


Рис. 9. ЯМР ^{14}N спектры водных растворов соединений
а) $тран-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl$;
б) $ос-[RuNO(NH_3)_3(H_2O)Cl]Cl_2$;
в) $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl \cdot H_2O$

линии в диапазоне химических сдвигов координированных нитрозогрупп и по одной широкой асимметричной линии в диапазоне химических сдвигов координированных молекул аммиака.

Тем не менее, положения линий координированных нитро-зогрупп в этих спектрах заметно различаются ($\Delta\delta = 17,8$ м.д.). Линия с $\delta = -22,3$ м.д. лежит в диапазоне химических сдвигов нитрозогрупп на *транс*-координате $H_2O-Ru-NO$, а линия с $\delta = -40,1$ м.д. – в диапазоне химических сдвигов на *транс*-координате $Cl-Ru-NO$. Как можно заметить, замещение координированной воды на хлорид-ион в *транс*-положении к NO смещает сигнал NO в спектре азота приблизительно на 18 м.д. в сильное поле, что хорошо согласуется с литературными данными по нитрозохлороаквакомплексам рутения.

Наличие *транс*-координаты $Cl-Ru-NO$ в полученном нами комплексе подтверждается и методом ИКС. В случае граневого изомера валентные

Анализ данных XAFS показал, что локальная структура Ru в комплексе $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl \cdot H_2O$ близка к таковой в граневом изомере, использованном нами в качестве стандарта. Длина связей Ru–Cl для хлорид-ионов, координированных в *цис*-положении к нитрозогруппе (2,398 Å) в обоих комплексах оказалась одинаковой, а это же значение для хлорид-иона в *транс*-положении к NO несколько меньшим (2,394 Å), как это обычно бывает для нитрозохлорокомплексов рутения.

Спектры ЯМР ^{14}N водных растворов $ос-[Ru(NO)(NH_3)_3Cl(H_2O)]Cl_2$ и $ос-[RuNO(NH_3)_3Cl_2]Cl \cdot H_2O$ очень похожи (рис. 9): оба содержат по одной симметричной

колебания нитрозогрупп на *транс*-координате ON-Ru-NH₃ характеризуются в ИК-спектре полосами поглощения при 1916 и 1880 см⁻¹, а в рассматриваемом осевом изомере наличие *транс*-координаты ON-Ru-Cl приводит к немного меньшему волновому числу валентного колебания (1884 см⁻¹).

Помимо температуры распада метастабильного состояния, еще одной важнейшей его характеристикой является заселенность (доля частиц, переходящих в метастабильное состояние в процессе облучения). Наиболее высокие значения заселенности, известные в настоящее время, показывают нитронитрозокомплексы рутения, в частности *цис*-[RuNO(py)₂(NO₂)₂OH]·H₂O (до 75%).

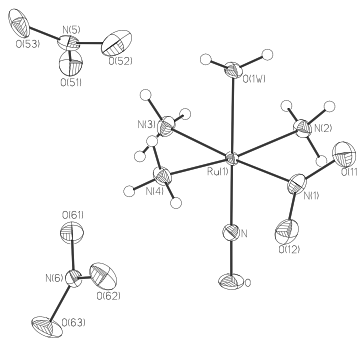


Рис. 10. Строение *oc*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(H₂O)](NO₃)₂.
Пр. гр. P2₁/n, $a = 7,6313(2)$,
 $b = 12,1712(3)$, $c = 11,8256(3)$ Å,
 $\beta = 99,9080(1)^\circ$, $R = 0,0226$

что было показано методом ЯМР.

Мы провели взаимодействие *oc*-[RuNO(NH₃)₃(NO₂)(OH)]Cl₂·0,5H₂O с HNO₃(конц.) при $t_{\text{комн.}}$, что привело к прото-нированию координированного гидрок-сид-аниона при сохранении координированного нитрит-иона во внутренней сфе-ре. Состав и строение выделенного нами с выходом 90% нитрата нитроакватриам-миннитрозурения были доказаны методами ЭА, РСА (рис. 10), РФА и ИКС.

Методом потенциометрического титрования мы оценили pK_a для равновесия ($pK_a = 2,4(2)$, $C_{\text{Ru}} = 2,5-4,5$ mM, $t = 20(1)^\circ\text{C}$, $P = 0,95$):



В пятой части рассматриваются синтез и свойства аквадиамминокомплексов нитрозурения.

В литературе ранее было описано строение комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl·H₂O, полученного с незначительным выходом при перекристаллизации соответствующего трихлородиаммино-комплекса из воды. Мы разработали метод синтеза этого вещества с

высоким (55%) выходом, заключающийся в депротонировании образующегося в горячей воде аквакомплекса рассчитанным количеством щелочи, последующем концентрировании раствора, протонировании комплекса при комнатной температуре и осаждении его ацетоном. Несмотря на то, что данные РФА и ИКС полностью согласуются с описанными в литературе, нами установлено тремя независимыми методами (ТГА, ЭА и потенциометрического титрования), что образующееся соединение содержит две молекулы кристаллизационной воды, а не одну, как это следует из данных РСА. Методом потенциометрического титрования (2 М NaNO₃, *t* = 20(1)°С, *P* = 0,95) мы оценили константы кислотности комплексов *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]⁺ (*K*_a = 8,0(6)·10⁻⁵) и *транс*-[RuNO(NH₃)₂Cl(H₂O)₂]²⁺ (*K*_{a1} = 2,3(6)·10⁻³; *K*_{a2} = 2,1(6)·10⁻⁷), а также константу образования дихлорокомплекса (*K* = 360(20)), отвечающую уравнению:



Попытки получения *цис*-изомера аквадиамминодихлорокомплекса нитрозорутения по методике, разработанной нами для *транс*-изомера, не увенчались успехом. При концентрировании водных растворов, содержащих целевой комплекс, подавляющая часть рутения выделяется в виде осадка *гран*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃], имеющего низкую растворимость. Тем не менее, нам удалось разработать метод синтеза соответствующего

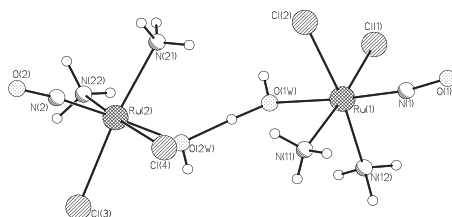


Рис. 11. Строение *цис*-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)][RuNO(NH₃)₂Cl₂OH]Cl. Пр. гр. P2₁/n, *a* = 15,0651(5), *b* = 6,3624(2), *c* = 15,3813(6) Å, β = 94,9690(10)°, *R* = 0,0185

метод синтеза соответствующего аквакомплекса с 80% выходом. Он выделяется при взаимодействии 2,5 экв. 1 М HCl с *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] в форме димера. Состав и строение комплекса подтверждены методами РСА, РФА, ИКС и ЭА (рис. 11).

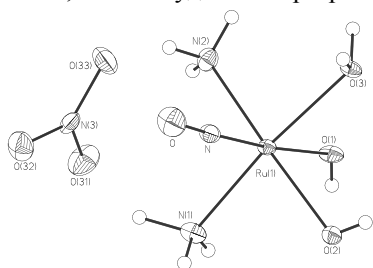


Рис. 12. Строение *цис*-[RuNO(NH₃)₂(OH)₂(H₂O)]NO₃. Пр. гр. P2₁/c, *a* = 8,4652(4), *b* = 7,2343(4), *c* = 12,4504(6) Å, β = 96,926(2)°, *R* = 0,0251

Еще один *цис*-диамминоавакомплекс нитрозорутения был получен нами в результате нагревания взвеси *гран*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃] в воде с последующим подщелачиванием раствора.

Образующийся при полном замещении координированных нитрат-ионов на воду триавакомплекс был выделен нами в твердую фазу в частично

депротонированном виде с выходом около 10% (рис. 12). Соединение *цис*-[RuNO(NH₃)₂(OH)₂(H₂O)]NO₃ исследовано методами РСА, РФА и ИКС. Методом потенциометрического титрования (2 М NaClO₄, *t* = 20(1)°С, *P* = 0,95) мы оценили константы кислотности комплексов *цис*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)₃]³⁺ (*K*_{a1} = 9,0(1,1)·10⁻³; *K*_{a2} = 8,7(1,5)·10⁻⁷; *K*_{a3} = 1,8(1)·10⁻⁸) и *цис*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)₂(NO₃)]²⁺ (*K*_{a1} = 5,2(8)·10⁻³ и *K*_{a2} = 9(5)·10⁻⁷), а также константу образования моонитратокомплекса (*K* = 0,19(2)), отвечающую уравнению:



В шестой части приведены результаты исследования влияния упаковки комплексных частиц на устойчивость метастабильных состояний. Исследование проведено нами на примере нитрозокомплексов рутения с двумя структурно неэквивалентными частицами в кристаллической упаковке.

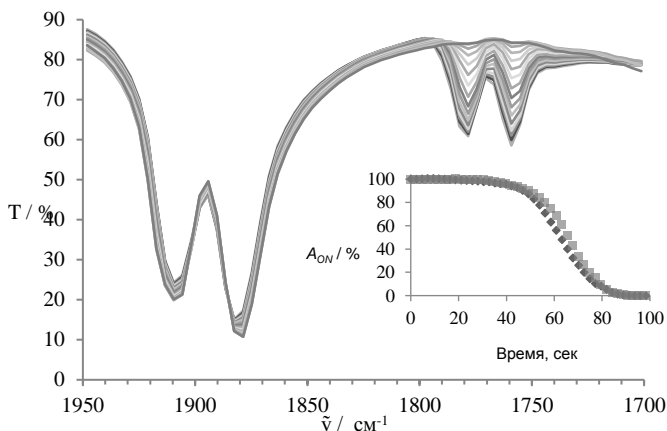


Рис. 13. ИК-спектр пропускания в области колебаний нитрогрупп в основном и метастабильном состояниях для комплекса *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] в разные моменты после переноса охлажденного образца в спектрометр комнатной температуры. Вставка: относительное убывание полос поглощения метастабильных состояний от времени нахождения в ИК-спектрометре комнатной температуры.

Светлые квадраты соответствуют полосе поглощения при 1781 см⁻¹, темные ромбы – 1760 см⁻¹.

Мы установили, что метастабильные состояния вида MS1 в соединении *цис*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] образуются для обоих присутствующих в кристаллической структуре неэквивалентных частиц. Кроме того, двумя независимыми методами, ИКС и ДСК, нами показано, что устойчивость этих состояний (*T*_d = 218(2)К, *E*_a = 68,3(4) кДж/моль, lg*A* - 13,3(8) с⁻¹) идентична для обоих представленных неэквивалентных молекул в твердой фазе (рис. 13), однако их заселенность зависит от кристаллического окружения нитрозокомплекса (19(1) % для одной частицы, 31(1)% - для другой).

В случае изомерного *транс*-гидроксодинитродиамминнитрозорутения оказывается, что распад метастабильных состояний происходит с разными кинетическими параметрами для неэквивалентных частиц в твердой фазе. Данное наблюдение подтверждается методами ИКС и ДСК (рис. 14).

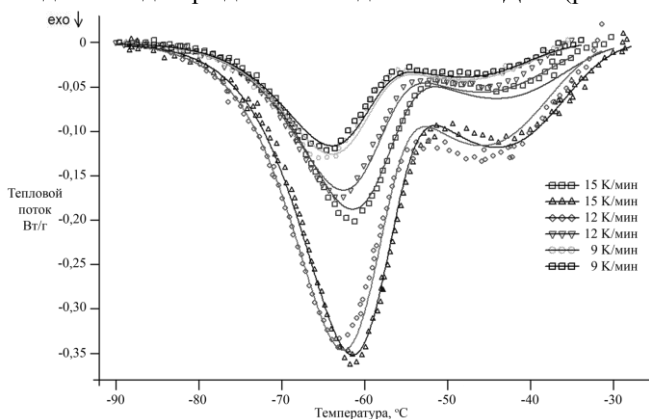


Рис. 14. Серия кривых ДСК для комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO)₂OH]. Экспериментальные точки показаны маркерами, сплошными линиями показаны модельные кривые, соответствующие двум реакциям первого порядка

В седьмой части приведены результаты спектроскопического исследования метастабильных состояний методом ИКС в 23 соединениях нитрозорутения. Таким образом, во всех исследованных нами нитрозокомплексах рутения волновое число валентного колебания нитрозогруппы в стабильном состоянии имеет величину на 129(6) см⁻¹ больше, чем в метастабильном состоянии.

Об относительной устойчивости метастабильного состояния нитрозокомплекса рутения можно судить по времени его жизни после извлечения образца из жидкого азота. Метастабильность данных состояний подтверждается тем, что в условиях эксперимента (держатель для образца специально не охлаждался) полоса поглощения изонитрозогруппы уменьшается во времени и за определенное время полностью исчезает. Момент времени, в который был записан первый инфракрасный спектр с отсутствующими или практически отсутствующими полосами поглощения метастабильных состояний, обозначен как «время жизни» в табл. 1. Такой экспресс-метод позволяет определить наличие метастабильных состояний, оценить их заселенность и приблизительно оценить их устойчивость.

Наибольшее время жизни MS1, зафиксированное нами для двух *транс*-нитрозоаквакомплексов рутения, составило 2,5-3 мин, что заметно больше, чем для комплекса [RuNO(NH₃)₅]Cl₃·H₂O (около 2 мин), который, по литературным данным, имеет одну из самых высоких температур распада MS1 $T_d = 261\text{K}$.

Таблица 1

Характеристики метастабильных состояний исследованных нитрозокомплексов рутения

Формула комплекса	«Время жизни», с	$\nu(\text{NO})$ GS, см^{-1}	$\nu(\text{NO})$ MS1, см^{-1}
<i>гран</i> - $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$	60	1900	1774
<i>цис</i> - $\text{Cs}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$	60	1881	1743
<i>ос(транс)</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$	30	1884	1756
<i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$	30	1879 1859	1756 1736
<i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2]$	60	1935	1800
<i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	>120	1923	1790
<i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	1903	1770
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$	30	1884	1758
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$	60	1907 1882	1781 1760
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	30	1861	1716
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$	90	1938	1813
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_{1,5}\text{O})_2]\text{Cl}$	>120	1902 1874	1740 1717
<i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	1888	1755
<i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	90	1923	1781
<i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	30	1930	1810
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$	60	1917 1882	1796 1768
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	90	1933	1811
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	1936	1820
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	1951	1828
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	90	1926	1814
<i>ос(цис)</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	30	1904	1778
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	90	1929	1801
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	1911	1799

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что взаимодействие *цис*-нитроамминокомплексов рутения с кислотами приводит к образованию нитрозоамминокомплексов, содержащих координированную молекулу аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе. Разработан эффективный способ получения нитрозосоединений рутения, содержащих *транс*-координату ON-Ru-NH₃, позволивший впервые получить 6 таких комплексов нитрозорутения.

2. Показано, что акваамминокомплексы нитрозорутения в водных растворах проявляют свойства средних кислот. Разработаны методики синтеза 4-х нитрозоакваамминокомплексов рутения.

3. Исследовано поведение 23 нитрозокомплексов рутения при их облучении светом с длиной волны 443 нм при температуре жидкого азота. Методом ИК-спектроскопии показано наличие метастабильного состояния MS1 у всех исследованных соединений.

4. Обнаружена корреляция частоты валентных колебаний NO-группы в метастабильном состоянии MS1 с той же частотой в основном состоянии GS, которая оказалась близка к линейной: $\nu(\text{NO})_{\text{GS}} - \nu(\text{NO})_{\text{MS1}} = 129(6) \text{ см}^{-1}$.

5. Показано, что заселенность метастабильного Ru–ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

6. Установлено, что в ряду исследованных нитрозоамминокомплексов рутения наиболее долгоживущие метастабильные состояния образуют нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды в *транс*-положении к нитрозогруппе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Vorobyev V.A., Kostin G.A., Kuratieva N.V., Emelyanov V.A. Two Oxygen-Coordinated Metastable Ru–ON States for Ruthenium Mononitrosyl Complex // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – N. 18. – P. 9158-9161.
2. Vorobyev V.A., Emelyanov V.A., Valuev I.A., Baidina I.A. Nitrosyl cis-dichlorodiammine ruthenium complex with bridging H_3O_2^- ligand // Inorg. Chem. Commun. – 2017. – V. 76. – P. 40-43.
3. Vorobyev V.A., Emelyanov V.A., Plusnina O.A., Makarov E.M., Baidina I. A., Smolentsev A.I., Tkachev S.V., Asanova T.I. Triammine fac and mer coordination for nitrosyl ruthenium complexes: synthesis and characterization of $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 2017. – N. 5. – P. 971-978.
4. Vorobyev V.A., Kabin E.V., Emelyanov V.A., Baidina I.A., Korolkov I.V. Synthesis and crystal structure of mer-nitroaquatriamminenitrosylruthenium(II) nitrate $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ // Inorg. Chem. Comm. – 2016. – V. 68. – P. 1-3.
5. Воробьев В.А. Синтез и физико-химическое исследование аквадiamiнокомплекса нитрозорутения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Материалы XLVIII МНСК. Новосибирск: НГУ, 2010. С. 138.
6. Воробьев В.А., Емельянов В.А., Алферова Н.И., Байдина И.А. Синтез и свойства дихлородиамминокомплексов рутения // Тез. докл. XIX Межд. Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск, 2010. С. 89.
7. Воробьев В.А. Физико-химическое исследование триаквадiamiнокомплекса нитрозорутения $\text{cis}-[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ // Материалы XLIX МНСК. Новосибирск: НГУ, 2011. С. 140.
8. Валуев И.А., Воробьев В.А., Емельянов В.А., Алферова Н.И. Синтез и исследование димерного *цис*-диамминокомплекса рутения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})]\text{Cl}$ // Тез. докл. XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань, 2014. С. 628.

9. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Воробьев В.А. Синтез и исследование *гран*-триамминокомплексов рутения $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ // Тез. докл. XX Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск, 2013. С. 54.
10. Воробьев В.А., Макаров Э.М., Емельянов В.А., Байдина И.А. Синтез и исследование *гран*-триамминокомплекса нитрозорутения с координированным нитрат-ионом // Тез. докл. XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань, 2014. С. 694.
11. Макаров Э.М., Воробьев В.А. Синтез и исследование амминокомплексов нитрозорутения с транс-координатой ON-Ru-NH_3 // Материалы 53-й МНСК. Новосибирск: НГУ, 2015. С. 120.
12. Емельянов В.А., Воробьев В.А., Плюснина О.А., Макаров Э.М. Синтез и исследование нитрозоамминокомплексов рутения с транс-координатой ON-Ru-NH_3 – предшественников фотоактивных материалов // Тез. докл. XXI Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 2016. С. 32.
13. Михайлов А.А., Воробьев В.А., Костин Г.А., Пищур Д.П., Куратьева Н.В. Метастабильные состояния нитрозокомплексов рутения в кристаллах с неэквивалентными частицами // Тез. докл. XXI Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 2016. С. 111.
14. Михайлов А.А., Костин Г.А., Воробьев В.А., Пищур Д.П., Кожемяченко С.И. Фотоиндуцируемая обратимая изомеризация в нитрозокомплексах рутения // Тез. докл. XXI Межд. Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 2016. С. 112.
15. Михайлов А.А., Воробьев В.А., Емельянов В.А. Спектроскопические характеристики метастабильных состояний ряда нитрозокомплексов рутения // Тез. докл. XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Краснодар, 2016. С. 213-214.
16. Михайлов А.А., Воробьев В.А., Емельянов В.А. Квантовохимические расчеты геометрических параметров и колебательных спектров нитрозильных комплексов рутения // Тез. докл. XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Краснодар, 2016. С. 215.

ВОРОБЬЕВ Василий Андреевич

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ
НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 06.04.2017

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

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 149
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090