

На правах рукописи

МИХАЙЛОВ Артем Александрович

**Синтез и фотохимические превращения  
нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

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

**Научный руководитель**

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник  
Костин Геннадий Александрович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор РАН,  
заместитель директора по научной работе  
Пискунов Александр Владимирович  
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
г. Нижний Новгород

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
Федунов Роман Геннадиевич  
ФГБУН Институт химической кинетики и горения  
им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск

**Ведущая организация**

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение ФГБУН  
«ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук»,  
г. Казань

Защита диссертации состоится «22» апреля 2020 года в 10-00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе ИНХ СО РАН  
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-sovet/>

Автореферат разослан «17» февраля 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Связь Ru-NO в октаэдрических нитрозокомплексах рутения имеет двойственный характер: с одной стороны, при термическом разложении комплекса эта связь является наиболее прочной и разрушается последней [1], с другой, при фотовозбуждении связь становится наиболее лабильной и обуславливает фотохимические превращения, отражающиеся в связевой изомеризации нитрозогруппы или её отрыве [2].

Фотоиндуцированная изомеризация заключается в изменении типа координации нитрозолиганда к рутению при облучении комплекса светом. Существует как минимум три возможных типа изомеров с координацией NO-лиганда через атом азота – **GS**, кислорода – **MS1** и через оба атома – **MS2**. Особенностью представленных изомеров или метастабильных состояний является то, что каждый из изомеров – **GS**, **MS1** и **MS2** имеет характеристический спектр поглощения, отличающийся от спектров поглощения других изомеров. Таким образом, благодаря различиям в спектрах поглощения изомеров, возможно селективное фотовозбуждение и перевод одного изомера в другой с помощью светового излучения. Основываясь на спектральных особенностях изомеров возможно создание молекулярных переключателей и устройств хранения данных на основе голографии [3].

Если в твердом теле фотовозбуждение нитрозокомплексов приводит к изменению типа координации нитрозогруппы, в растворе происходит разрыв связи Ru-NO с образованием реакционноспособных частиц Ru(III) и NO. Интерес к данной реакции обусловлен биологической активностью как комплексов рутения, так и оксида азота(II) [4]. NO является медиатором во многих физиологических процессах, а комплексы рутения проявляют противораковые свойства. Таким образом, нитрозокомплексы рутения рассматриваются как платформы для таргетированной доставки биологически активных частиц в живые ткани посредством фотодинамической терапии [5, 6].

Потенциал использования нитрозокомплексов рутения в молекулярной электронике и медицине обуславливает интерес получения новых соединений, проявляющих уникальные оптические и биологические свойства. Создание новых функциональных материалов тесно связано с разработкой дизайна комплексных соединений, что, в свою очередь, напрямую связано с одной из фундаментальных проблем химии – установлении связи между структурой соединения и его химическими и физическими свойствами.

### Степень разработанности темы исследования

Главным свойством фотохромных материалов является возможность переключения между двумя состояниями, характеризующимися разными спектрами поглощения. Состояния должны удовлетворять ряду критериев для использования в качестве среды хранения данных. Основными параметрами являются термическая стабильность, чувствительность переключения

и возможность оптического разрешения состояний. Применительно к связевым изомерам или метастабильным состояниям нитрозокомплексов рутения, вышеописанные свойства могут быть модифицированы как путем варьирования лигандного окружения комплекса, так и изменением внешних параметров – температуры, времени и энергии фотовозбуждения. Несмотря на то, что влияние лигандного окружения комплекса на фотохимические свойства очевидно и показано на ряде примеров, количественные корреляции между структурными особенностями и фотохимическими параметрами практически отсутствуют. Для получения системных данных о термической стабильности, заселенности и спектральных особенностях метастабильных состояний необходимо расширение круга имеющихся нитрозокомплексов для установления закономерностей между структурой и фотохимическими свойствами комплексов. Помимо управления свойствами метастабильных состояний, все ещё остается открытым вопрос о механизме связевой изомеризации, ответ на который представляет особую важность.

Поиск препаратов на основе комплексов рутения является горячей темой для исследователей. Согласно Web of Science, в последние 10 лет было выпущено около 200 обзорных статей по данной тематике. Так, для серии комплексов с шифрами NAMI-A, KP1019 и NKP-1339 были проведены клинические испытания разных уровней. Кроме того, нитрозокомплексы рутения предоставляют дополнительную возможность для фотодинамической терапии, поскольку реакция разрыва связи Ru-NO может контролироваться светом. Тем не менее, существует ряд проблем, связанных с определением состава и путей превращения продуктов фотолиза, а также зависимостей фотолиза от pH среды, растворителя, длин волн возбуждения и т.д.

Итого, существующий интерес к фотохимическим превращениям нитрозокомплексов рутения в твердом теле и в растворах обусловлен возможностью их использования в различных областях. Тем не менее, ряд проблем, касающихся реакционной способности комплексов при взаимодействии со светом, не может быть решен без расширения спектра методов синтеза и получения новых соединений.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы являлось получение новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами для исследования фотохимических превращений комплексов в твердом теле и растворах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование реакции  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с сульфаминовой кислотой и пиридином методом  $^{15}\text{N}$  ЯМР;
- разработка методов синтеза комплексов нитронитрозорутения с лигандами пиридинового ряда и комплексов рутения с *транс*-координатой ON-Ru-F;

- изучение структурных и спектроскопических характеристик метастабильных состояний в полученных нитрозокомплексах рутения, оценка кинетических параметров превращений MS1→GS и MS2→GS в синтезированных нитрозокомплексах методами ДСК и ИК-спектроскопии;
- установление механизма связевой изомеризации группы Ru-NO на примере нитрозокомплексов рутения с *транс*-координатой ON-Ru-F;
- исследование превращений и характеристика продуктов фотоллиза при облучении комплекса [RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] в растворах.

**Научная новизна работы** состоит в разработке методик синтеза, получении и характеристике физико-химическими методами новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами. Установлены закономерности механизма фотоизомеризации нитрозогруппы из стабильного состояния (GS) в первое метастабильное (MS1). Методами фотокристаллографии определены структуры нитрозокомплексов в основном и метастабильных состояниях на примере 5 полученных нитрозокомплексов рутения. На основании анализа структурных и спектроскопических данных определены заселенности метастабильных состояний для 10 полученных нитрозокомплексов рутения. Количественно определены кинетические параметры – энергии активации и предэкспоненциальные множители термического перехода метастабильных состояний в основное для 7 полученных нитрозокомплексов рутения. Установлены закономерности получения MS1 при комнатной температуре на примерах комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F. На примере комплекса [RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] исследованы процессы первичного и вторичного фотоллиза в растворах, и предложен механизм превращений комплекса на основании полученных спектроскопических данных.

#### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы заключается в определении путей превращений нитронитрозных комплексов рутения в растворах в кислых средах и при фотовозбуждении, что может быть использовано при анализе взаимодействий комплексов металлов с биологическими системами.

**Методология и методы диссертационного исследования** включают в себя:

- исследование спектроскопических характеристик связевых изомеров методами ИК, УФ-вид и спектроскопии с временным разрешением;
- изучение структурных особенностей основных и метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения методами фотокристаллографии и термической стабильности метастабильных состояний методами дифференциальной сканирующей калориметрии;
- исследование реакционных смесей комплексов методами ЯМР для изучения путей превращений и анализа состава полученных комплексных форм в растворах;

- синтез и характеризацию нитрозокомплексов рутения физико-химическими методами.

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

- разработанные методики синтеза нитронитрозокомплексов рутения с лигандами пиридинового ряда, их реакционную способность и физико-химические свойства;

- возможность фотогенерации Ru-ON изомера из Ru-NO при комнатных температурах и механизм изомеризации, протекающий через переходное состояние с Ru-( $\eta^2$ -(NO)) координацией нитрозолиганда;

- разработанные методы синтеза комплексов нитрозорутения с *транс*-координатой ON-Ru-F и их фотохимические свойства;

- термические, спектральные и структурные характеристики основных и метастабильных состояний полученных комплексов.

### **Личный вклад автора**

Весь объём исследований по разработке методик синтеза полученных комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами, выращиванию монокристаллов полученных нитрозокомплексов для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА), получение и расшифровка данных инфракрасной (ИК)-, ультрафиолетовой-видимой (УФ-вид)-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также интерпретация полученных спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{15}\text{N}$  ( $^{15}\text{N}$  ЯМР), данных элементного анализа и проведение квантово-химических расчетов выполнены автором. Автор участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертации совместно с соавторами и научным руководителем.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция Спектроскопия координационных соединений (Туапсе, 2017), Conference of Japan Society of Coordination Chemistry (Япония, 2018), International Conference on Coordination Chemistry (Япония, 2018), GdR MCM-2 : Magnétisme et Commutation Moléculaires (2018, Франция), International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Словакия, 2019), Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019).

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материа-

лах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

### **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.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 106 страницах, содержит 44 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (132 наименования).

Диссертационная работа выполнена в ИНХ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44.4.7. «Исследования процессов образования и превращений координационных соединений благородных металлов. Создание научных основ получения металлических и металлсодержащих наноматериалов». Отдельные разделы работы были частично поддержаны грантами РФФИ 19-03-00594 «Синтез нитрозокомплексов рутения с *транс*-координатой NO-Ru-F и исследование фотохимически индуцированных метастабильных состояний в этих комплексах» и 18-43-543038 «Металл-органические координационные полимеры, содержащие нитрозокомплексы рутения, как доноры монооксида азота – биологически важной сигнальной молекулы».

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор публикаций, посвященных фотоизомеризации нитрозогруппы в твердом теле, фотолизу нитрозокомплексов рутения в растворах и синтетическим подходам для получения нитрозокомплексов рутения. В части, посвященной фотоизомеризации нитрозогруппы, рас-

сматриваются проблемы исследования механизма изомеризации, заселенностей, структурных и термических особенностей связевых изомеров (метастабильных состояний). Из обзора данной части показан вероятный механизм фотоизомеризации нитрозогруппы, который проходит по маршруту  $GS \rightarrow MS2 \rightarrow MS1$  с участием двух фотонов, и проблемы, возникающие при изучении механизма. Показано, что заселенности метастабильных состояний определяются положением полос поглощения связевых изомеров, и что наибольшие заселенности  $MS1$  характерны для комплексов с пиридиновыми лигандами. Важность достижения высоких заселенностей метастабильных состояний проявляется при изучении структурных характеристик связевых изомеров, которые могут быть определены достаточно точно в случае заселенностей позиций  $MS1$  больше 50%. Анализ теоретических и экспериментальных работ по изучению термической стабильности метастабильных состояний показал, что комплексы с *транс*-координатой F-Ru-NO должны проявлять относительно высокую термическую стабильность изомера  $MS1$ . В обзоре также приводятся примеры фотохимических превращений нитролигандов и эффекты, возникающие при комбинировании нитрозо- и нитрогрупп в одном комплексе. Из анализа данных, посвященных фотохимическим превращениям нитрозокомплексов в растворах, следует, что фотолиз нитрозокомплексов приводит к разрыву связи Ru-NO, однако данные о вторичных фото- и темновых процессах являются несистемными и порой противоречивыми. Приведенные в литературе методы синтеза для получения нитрозокомплексов, подходящих для изучения фотохимических свойств, являются недостаточно изученными, к примеру, описанные в публикациях нитрозофторокомплексы рутения представлены единичными примерами. Таким образом, разработка синтетических методик и получение соединений для изучения фото-физико-химических свойств нитрозокомплексов представляет собой отдельную важную задачу.

Во **второй главе** описываются методики синтеза комплексов нитрозорутения, а также оборудование и методы исследования, которые были использованы в ходе работы для физико-химической характеристики полученных соединений - инфракрасная и оптическая спектроскопия; элементный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; спектроскопия ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса; дифференциальная сканирующая калориметрия; квантово-механические расчеты в рамках теории функционала плотности.

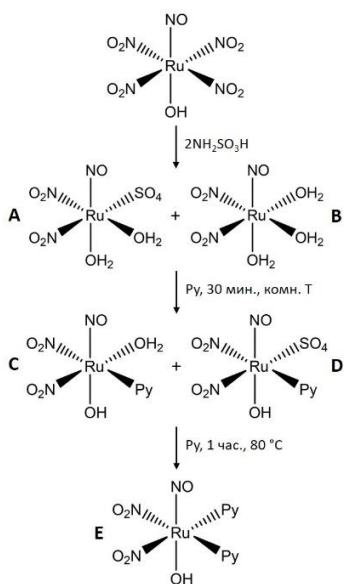
**Третья глава** разбита на части, в которых приводится обсуждение методик синтеза и структур полученных комплексов, и исследование фотохимических свойств нитрозокомплексов.



## Синтез и характеристика нитрозокомплексов рутения

Данная часть начинается с обсуждения результатов исследования растворов  $[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с сульфаминовой кислотой ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) при разном мольном соотношении и последующим взаимодействием с пиридином методом  $^{15}\text{N}$  ЯМР.

Показано, что реакция  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с одним эквивалентом сульфаминовой кислоты приводит к количественному удалению одной нитрогруппы в виде  $\text{N}_2$  и сопровождается частичным перераспределением лигандов с образованием диаква-форм, а также частичной нитро-нитритной изомеризацией. Доминирующей формой в растворе является  $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})]$ , при обработке пиридином эта форма образует анион  $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})(\text{OH})]^-$ , который осаждается в виде пиридиниевой соли с выходом около 60%.



**Рис. 1.** Реакция  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с двумя эквивалентами сульфаминовой кислоты и последующим взаимодействием с пиридином.

Реакция  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с двумя эквивалентами сульфаминовой кислоты приводит к количественному образованию *cis*- $[\text{RuNOL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_4^{2-}$ ), взаимодействие этих форм с пиридином приводит к полному удалению лабильных лигандов и образованию комплекса *cis*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  с выходом 80-90% (рис. 1). Данные превращения более подробно описаны далее.

На рис. 2 представлены  $^{15}\text{N}$  ЯМР-спектры растворов реакционной смеси  $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}] : \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} = 1 : 2$  (спектр **I**). Сигналы, соответствующие  $\text{NO}_2$  группам, находятся в области 90 – 60 мд, сигналы нитрозо-лигандов – в интервале -20 – -40 мд. В спектре **I** присутствуют формы **A** и **B** (см. рис 1). Для обеих форм положение  $\text{NO}_2$  сигналов соответствует  $\text{O}_2\text{N-Ru-O}$  координате. При добавлении к данной реакционной смеси стехиометрического количества  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  образуется осадок  $\text{BaSO}_4$ , а в полученном спектре **II** остаются пики относящихся к форме **B**. Добавление пиридина к раствору

**II** с перемешиванием в течение 30 мин. при комнатной температуре даёт форму **C** (спектр **III**). После нагревания полученной реакционной смеси в течение 1 часа при 85 °C в спектре присутствует только один набор пиков, относящихся к форме **E** (спектр **V**). Пик в области 85,1 мд относится к  $\text{NO}_2$

группе в *транс*-положении к пиридину, а пик в области -36,7 мд – к NO группе в транс положении к OH, причём интенсивность пика NO<sub>2</sub> в два раза больше интенсивности пика NO.

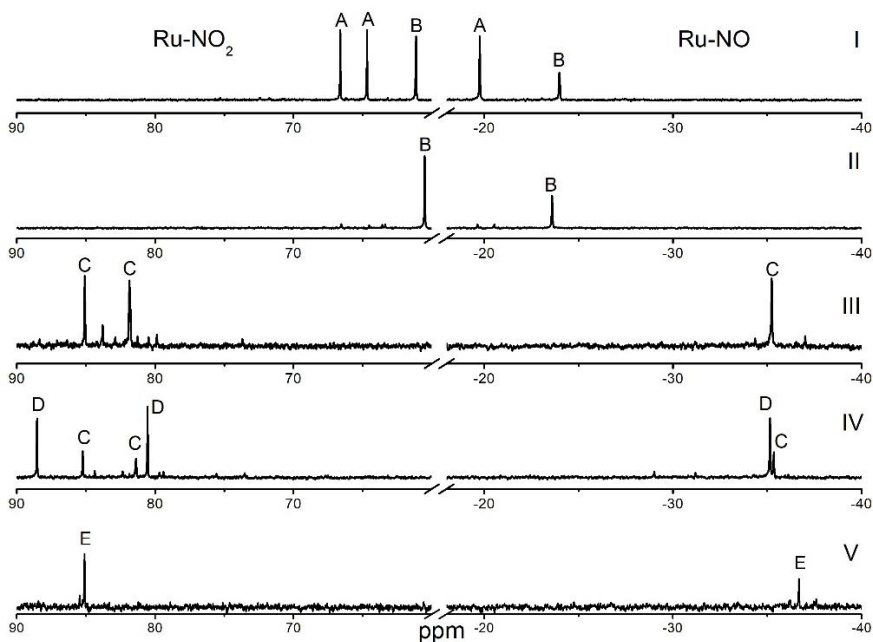


Рис. 2. <sup>15</sup>N ЯМР-спектры растворов I – V.

Основываясь на близком расположении пиков для **C** (85,2 мд) и **E** (85,1 мд) предполагается, что оба сигнала отвечают нитро-лиганду, находящемуся в *транс*-положении к пиридину. Таким образом, второй сигнал формы **C** (81,2 мд) отвечает координате O<sub>2</sub>N-Ru-OH<sub>2</sub>. Спектр раствора **IV**, приготовленного после добавления пиридина к раствору **I** без удаления SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, включает в себя два набора пиков, относящихся к двум формам **C** и **D** (см. рис 1). Хим. сдвиги, относящиеся к форме **C**, очень близки к пикам спектра **III**. Пики формы **D** относятся к комплексу [RuNOPy(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)OH]<sup>-</sup> (O<sub>2</sub>N-Ru-Py – 88,5 мд, O<sub>2</sub>N-Ru-SO<sub>4</sub> – 80,6 мд, ON-Ru-OH – 35,1 мд). Нагревание раствора **IV** в течение 1 часа, как в случае раствора **III**, ведёт к образованию комплекса *цис*-[RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH].

В отличие от литературных данных, полученных при длительном выдерживании растворов, при коротких (30 мин) временах реакция [RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH]<sup>2-</sup> с тремя эквивалентами сульфаминовой кислоты сопровождается количественным удалением двух нитрогрупп с образованием

преимущественно диаква-динитроформы, при дальнейшем нагревании этой смеси с пиридином происходит образование *цис*-[RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] (50%) вместе с небольшим количеством *транс*-[RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)(ONO)OH] (5%), а также частичное удаление еще одной нитрогруппы.

На основании полученных данных удалось разработать методики, выделены и структурно охарактеризовать 10 новых нитрозокомплексов рутения с координированными нитрогруппами и лигандами пиридинового ряда (табл. 1).

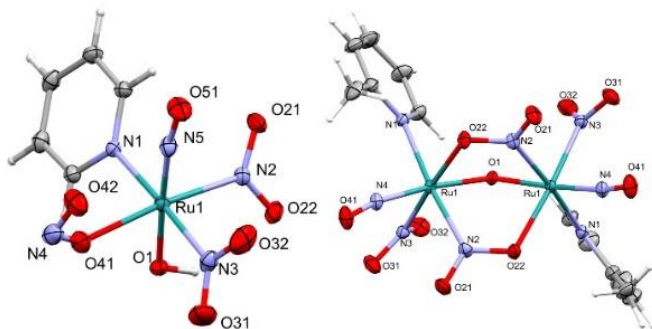
Таблица 1

**Синтезированные комплексы**

№	Комплекс
1	PyH[RuNOPy(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (ONO)OH]
2	[(RuNO(α-Pic)(NO <sub>2</sub> )(μ-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -μ-O)]
3	[(RuNOPz(NO <sub>2</sub> )(μ-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -μ-O)]
4	<i>цис</i> -[RuNOPy <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]·H <sub>2</sub> O
5	<i>цис</i> -[RuNO(β-Pic) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]
6	<i>цис</i> -[RuNO(γ-Pic) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]
7	<i>цис</i> -[RuNOPz <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]
8	<i>цис</i> -[RuNO(3-CN-Py) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]
9	<i>транс</i> -[RuNOPy <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )(ONO)OH]
10	(NH <sub>4</sub> )[RuNOPy <sub>3</sub> (μ-O)] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>
11	<i>транс</i> -[RuNOPy <sub>4</sub> F](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
12	<i>транс</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F]SiF <sub>6</sub>

*Примечание.* Py – пиридин, α-Pic – 2-метилпиридин, Pz – пиазин, β-Pic – 3-метилпиридин, γ-Pic – 4-метилпиридин, 3-CN-Py – 3-цианопиридин.

Примеры структур комплексов с одним координированным N-гетероциклическим лигандом, координированным к рутению, представлены на рис. 3.

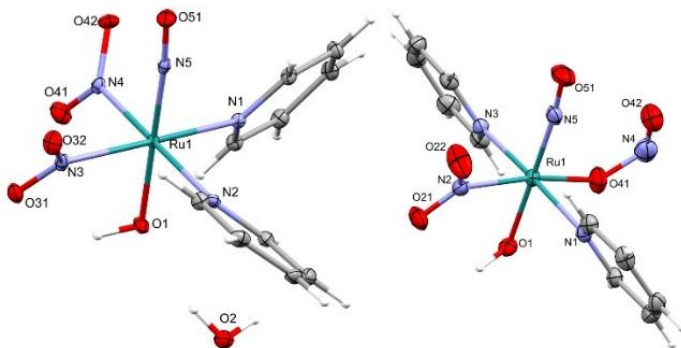


**Рис. 3.** Структуры комплексов RuH[RuNOPy(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(ONO)OH] (слева, катион RuH<sup>+</sup> не показан) и [(RuNO(α-Pic)(NO<sub>2</sub>)(μ-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-O)] (справа).

В полученных комплексах атом рутения находится в октаэдрическом окружении с *транс*-координатой ON-Ru-O(OH). В мономерном комплексе

$\text{PyH}[\text{RuNO}(\text{Py}(\text{NO}_2)_2)(\text{ONO})\text{OH}]$  одна из нитро-групп координирована через атом кислорода. В димерных комплексах  $[(\text{RuNO}(\text{L})(\text{NO}_2)(\mu\text{-NO}_2))_2(\mu\text{-O})]$  ( $\text{L} = \alpha\text{-Pic}, \text{Pz}$ ) присутствуют 2 мостиковые нитро-группы и мостиковый кислород. Длины связей Ru-NO в полученных комплексах находятся в пределах 1,709(1)-1,781(2) Å.

Комплексы с двумя координированными гетероциклами состава *цис*- $[\text{RuNOL}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  ( $\text{L} = \text{Py}, \beta\text{-Pic}, \gamma\text{-Pic}, \text{Pz}, 3\text{-CN-Py}$ ) были получены с наибольшими выходами, структура комплекса  $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  приведена на рис. 4. В данных комплексах нитрозо-группа находится в *транс*-положении к гидроксо-лиганду, нитро- и N-гетероциклические лиганды находятся в *цис*-положении друг к другу. Длины связей Ru-NO варьируются в диапазоне 1,763(4)-1,781(2) Å, а длины связей N-O в нитрозо-лиганде в пределах 1,136(4)-1,160(3) Å, причем с ростом длины связи Ru-N(NO) длина связи N-O уменьшается.



**Рис. 4.** Структура комплекса *цис*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (слева) и комплекса *транс*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)(\text{ONO})\text{OH}]$  (справа).

При реакции  $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  с сульфаминовой кислотой в молярном соотношении 1:3 и последующим нагревом реакционной смеси с пиридином был получен комплекс *транс*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)(\text{ONO})\text{OH}]$  (рис. 4), который легко отделяется от второго продукта *цис*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ , поскольку практически нерастворим в реакционной смеси. В полученном комплексе пиридиновые лиганды расположены в *транс*-положении друг относительно друга, а один из нитро-лигандов координирован через атом кислорода.

Путем реакции *цис*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  с 1 эквивалентом сульфаминовой кислоты и последующим добавлением пиридина был получен комплекс с тремя координированными гетероциклическими лигандами  $(\text{NH}_4)[\text{RuNOPy}_3(\mu\text{-O})_2(\text{PF}_6)_3]$  (рис. 5).

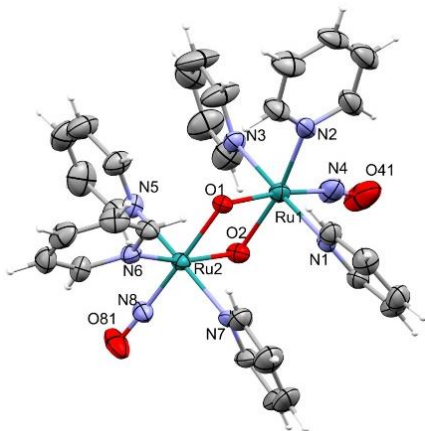


Рис. 5. Структура комплекса  $(\text{NH}_4)[\text{RuNOPy}_3(\mu\text{-O})]_2(\text{PF}_6)_3$  (ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PF}_6^-$  не показаны).

Структура комплекса представляет собой димер с двумя мостиковыми атомами кислорода. Один атом кислорода находится в *транс*-положении к нитрозогруппе, другой – к пиридиновому кольцу. Расстояния Ru-NO близки к расстояниям в мономерных комплексах и составляют  $1,772(2)$  Å.

Комплексы с *транс*-координатой ON-Ru-F были получены путем нагрева исходного *транс*- $[\text{RuNOL}_4\text{OH}]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{Py}, \text{NH}_3$ ) с плавиковой кислотой при  $90^\circ\text{C}$ . В полученных комплексах *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$  и *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{F}]\text{SiF}_6$  длины связей Ru-NO составляют  $1,719(2)$ - $1,751(1)$  Å, а расстояния N-O –  $1,141(2)$ - $1,144(2)$  Å.

### Исследование метастабильных состояний

Данная часть посвящена исследованию связевой изомеризации нитрозогруппы в полученных комплексах. Методами фотокристаллографии были получены структурные данные метастабильных состояний для ряда комплексов. Наиболее репрезентативные структурные данные были получены для комплекса *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$ , что обусловлено наибольшей заселенностью метастабильных состояний в нем (рис. 6).

MS1 в *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$  было получено путем облучения монокристалла светом 420 нм в течение 60 минут при 100 К. После облучения цвет кристалла изменился с желтого на темно-зеленый. После облучения происходит увеличение параметра ячейки  $a$  (с  $10,426(1)$  на  $10,494(1)$  Å), главным образом ориентированного вдоль оси Ru-NO, и сокращение параметров  $b$  (с  $16,431(2)$  на  $16,397(2)$  Å) и  $c$  (с  $16,349(2)$  на  $16,368(2)$  Å), находящихся перпендикулярно оси Ru-NO. Изменение параметров ячейки обусловлено изменением типа координации NO с Ru-NO (GS) на Ru-ON (MS1). Показано, что заселенность MS1 в комплексе составляет  $87(2)\%$ , а длина связи Ru-ON ( $1,841(2)$  Å) больше на  $0,091(2)$  Å, по сравнению с Ru-NO ( $1,750(2)$  Å). При этом длина связи N-O и угол Ru-N-O (Ru-O-N) практически не изменяются после изменения типа координации. Наиболее чувствительным к изомеризации является фторолиганд, находящийся в *транс*-положении к NO, что выражается в сокращении длины связи Ru-F на  $0,016(2)$  Å после фотоизомеризации. Длины связей Ru-N(Py) при этом так же незначительно сокращаются. Таким образом, изменение координации Ru-NO на Ru-ON приво-

дит к изменению всех длин связей и углов в рутениевом октаэдре. Удлинение связи Ru-ON, изменение электронной плотности в этой группе, приводит к перераспределению электронной плотности во всем октаэдре таким образом, что оставшиеся 5 лигандов приближаются к атому рутения.

MS2 изомер был получен последовательным облучением MS1 инфракрасным светом (920 нм, 30 мин), при этом цвет кристалла изменился с темно-зеленого на черный. Параметры ячейки после облучения изменились и стали ближе к изначальной структуре GS. Заселенность позиций MS2 составила 17(1)%. Координация в этом состоянии происходит по Ru-( $\eta^2$ -(NO)) типу, угол Ru-N-O равен 80(1)°, длины связей Ru-N и Ru-O – 2,00(2) и 2,09(1) Å соответственно. После термической релаксации кристалла в течение нескольких дней при комнатной температуре структура комплекса соответствует структуре до облучения (GS).

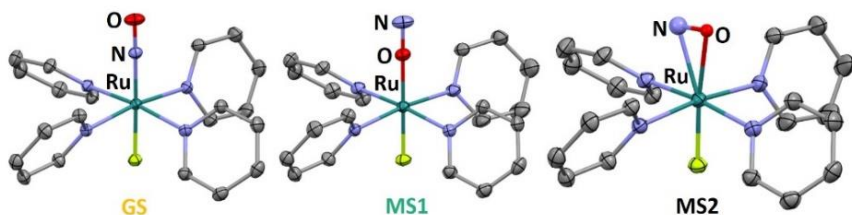


Рис. 6. Структуры изомеров GS (Ru-NO), MS1 (Ru-ON) и MS2 (Ru- $\eta^2$ -(NO))

Для комплексов *цис*-[RuNOL<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH], где L = Py,  $\beta$ -Pic,  $\gamma$ -Pic и *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F]SiF<sub>6</sub> аналогично были получены структурные данные для изомера MS1. Для данных комплексов заселенности MS1 составляют 66(2), 40(7), 29(1) и  $\approx$ 10% соответственно. Т.к. заселенность каждого из изомеров связи не полная, для получения удовлетворительных результатов решения разупорядоченных структур использовались ограничения по межатомным расстояниям. К примеру, для компоненты GS расстояния Ru-NO и N-O в нитрозо-лиганде были ограничены на длинах связей структуры до облучения. Выбранные межатомные расстояния приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Выбранные межатомные расстояния в комплексах до и после фотоизомеризации NO**

Комплекс	Длина связи, Å GS/MS1	
	Ru-(NO)	Ru-OH
<i>цис</i> -[RuNOPy <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]·H <sub>2</sub> O	1,766(9) / 1,867(6)	1,930(9) / 1,912(1)
<i>цис</i> -[RuNO( $\beta$ -Pic) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]	1,768(2) / 1,85(2)	1,912(2) / 1,900(3)
<i>цис</i> -[RuNO( $\gamma$ -Pic) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]	1,768(1) / 1,89(1)	1,918(1) / 1,917(1)
<i>транс</i> -[RuNONH <sub>3</sub> 4F]SiF <sub>6</sub>	1,719(2) / 1,789(6)	-

Как и в случае комплекса *транс*-[RuNOPy<sub>4</sub>F](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, наблюдается удлинение связи Ru-ON, по сравнению с Ru-NO, на ≈0,1 Å. Хотя нитро-комплексы способны подвергаться фотоизомеризации, в данных случаях нитро-нитрито изомеризации обнаружено не было.

Методами ИК и УВ-вид спектроскопии были получены спектроскопические характеристики метастабильных состояний для серии комплексов.

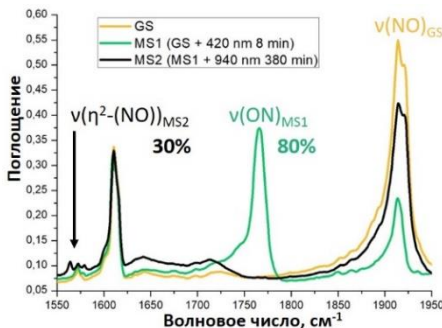


Рис. 7. ИК спектры *транс*-[RuNOPy<sub>4</sub>F](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в GS, MS1 и MS2.

На рис. 7 изображены спектры GS, MS1 и MS1 для *транс*-[RuNOPy<sub>4</sub>F](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Спектрофотометрически установлено, что в комплексах с *транс*-координатой ON-Ru-F MS1 имеет полосу поглощения с максимумом в области 550-650 нм, а MS2 - в области 500-550 нм (рис. 8).

Показано, что облучение MS1 и MS2 светом 500-800 нм приводит к реакциям MS1→GS и MS2→GS из-за наличия полос поглощения метастабильных состояний в этом диапазоне. Облучение инфракрасным светом MS1 приводит к получению MS2, что говорит о том, что вероятность реакции MS1→MS2 при данном возбуждении выше, чем реакций MS1→GS/MS2→GS/MS2→MS1.

Для определения кинетических параметров реакций MS→GS были использованы методы ДСК и ИК-спектроскопии. Во всех случаях реакция возврата в основное состояние из метастабильного описывалась кинетикой первого порядка. Для серии

После фотоизомеризации наблюдается смещение полосы  $\nu(\text{NO})$  в сторону меньших волновых чисел на 93-148  $\text{cm}^{-1}$ . Для комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-ON показано смещение полос  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{OH})$  на ≈40  $\text{cm}^{-1}$  в область меньших и больших волновых чисел соответственно, что согласуется с данными РСА. Для комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F показано, что полосы колебаний  $\nu(\text{NO})$  в MS2 располагаются в области 1550-1600  $\text{cm}^{-1}$ .

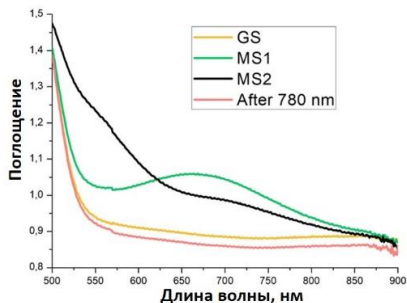


Рис. 8. УВ-вид спектры *транс*-[RuNOPy<sub>4</sub>F](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в GS, MS1 и MS2.

комплексов были определены значения энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциального множителя  $k_0$  из уравнения Аррениуса ( $k=k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$ ), а также посчитаны температуры распада  $T_d$  метастабильных состояний, определенные при  $k = 0,001 \text{ с}^{-1}$ . Значения температур распада для изученных комплексов приведены в табл. 3. Показано, что для полученных комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-OH температуры распада находятся в диапазоне 187-207 К, и варьирование типа и количества гетероциклического и нитро лигандов в экваториальной плоскости комплекса не приводит к заметному изменению термической стабильности MS1. Комплексы с *транс*-координатой ON-Ru-F показывают значительно большие температуры распада MS1 (289 и 292 К), которые являются самыми высокими значениями для нитрозокомплексов рутения на сегодняшний день, что подтверждает предположения о большей термической стабильности MS1 комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F. Предполагается, что увеличение термической стабильности MS1 связано со значительным увеличением энергии активации реакции  $MS1 \rightarrow GS$ .

Таблица 3

**Температуры распада метастабильных состояний для ряда нитрозокомплексов**

Комплекс	$T_d$ MS1, К	$T_d$ MS2, К
<i>транс</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F]SiF <sub>6</sub>	292	206
<i>транс</i> -[RuNOPy <sub>4</sub> F](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	298	185
<i>цис</i> -[RuNOPy <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]·H <sub>2</sub> O	206	-
<i>цис</i> -[RuNO(β-Pic) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]	195	-
<i>цис</i> -[RuNO(γ-Pic) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]	193	-
<i>цис</i> -[RuNOPz <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]	187	-
<i>цис</i> -[RuNO(3CN-Py) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH]	203	-

Исследование механизма фотоизомеризации было проведено с использованием импульсного лазера (10 Гц, 10 мДж, 5 нс) при температуре 300 К на примере комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F.

Светоиндуцированные изменения поглощения в комплексах детектировались на 532-685 нм после возбуждения импульсным лазером 405-445 нм в режиме единичного импульса. Термический распад световозбужденных состояний аппроксимировался одноэкспонентной функцией, времена жизни составили 8,5-18 мс, что находится в соответствии с временами жизни MS2, рассчитанными для  $T = 300 \text{ К}$  из данных ДСК. Таким образом, данные светоиндуцированные изменения были отнесены к термическому распаду MS2, т.е. после единичного импульса, происходит превращение  $GS \rightarrow MS2$ . После облучения комплекса *транс*-[RuNOPy<sub>4</sub>F](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> импульсным лазером в течение 3-х минут (1800 импульсов) при комнатной температуре удалось сгенерировать и детектировать методом ИК-спектроскопии изомер MS1. Таким образом, большее количество фотонов за единицу времени приводит к уве-



личною вероятности перехода из MS2 в MS1 по механизму GS→MS2→MS1 (рис. 9).

Данное превращение является первым примером генерации MS1 при комнатной температуре. Поскольку температура при которой может быть сгенерировано MS1 зависит от времени жизни MS2 (увеличение времени жизни MS2 увеличивает температуру, при которой может быть сгенерировано MS1), в комплексе *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F]SiF<sub>6</sub> MS1 может быть сгенерирован LED источником света вплоть до 300 К, что обусловлено большей температурой распада MS2 в этом комплексе (206 К против 185 К).

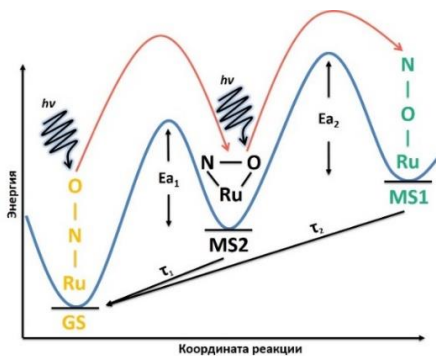


Рис. 9. Схематичный механизм изомеризации GS → MS2 → MS1.

### Фотолиз *цис*-[RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]·H<sub>2</sub>O в растворах

В качестве модельного комплекса для изучения фотохимических свойств в растворах был выбран *цис*-[RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]·H<sub>2</sub>O. Согласно МТТ тестам комплекс является цитотоксичным, что представляет интерес для дальнейшего изучения биологической активности комплекса совместно с облучением. Комплекс является стабильным в отсутствие света в воде, этаноле, ДМСО и ацетонитриле. УВ-вид спектр комплекса в ДМСО показан на рис. 10.

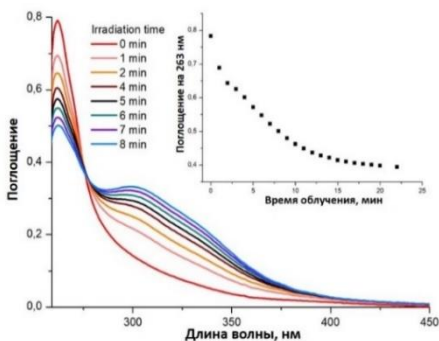
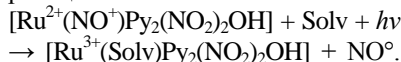


Рис. 10. Спектр поглощения комплекса в ДМСО (10<sup>-4</sup> M) до и после облучения. Вставка – зависимость поглощения на 263 нм от времени облучения.

Согласно ТФП расчетам, низкоэнергетическая область спектра (450-500 нм) отвечает полосам переноса заряда с гидроксо и нитро лигандов (ВЗМО, ВЗМО-1 (-2, -3)) на разрыхляющую орбиталь HO-Ru-ON координаты (НЗМО, НЗМО+1). Облучение раствора комплекса (445 нм, 100 мВт) приводит к уменьшению поглощения на 200-250 нм и увеличению поглощения на 300-350 нм, что обусловлено реакцией:



Квантовый выход реакции составляет 0,06-0,11 в зависимости от растворителя.

Состав продуктов фотолиза был подтвержден методами ЭПР-спектроскопии (комплекс  $[\text{Ru}^{3+}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  является парамагнитным) и реактивом Грисса – качественным реагентом для детектирования  $\text{NO}_2^-$  в растворе, образующимся по реакции  $4\text{NO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+$ . После  $\approx 10$  минут облучения раствора комплекса изобестическая точка на  $\approx 280$  нм исчезает, и происходят вторичные темновые и фотопроцессы. Вторичные реакции были изучены методами  $^{15}\text{N}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и ВЭЖХ. Анализ  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектров продуктов фотолиза *цис*- $[\text{Ru}^{15}\text{NOPy}_2(^{15}\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  показал, что происходит восстановление парамагнитного продукта  $\text{Ru}^{3+}$ . Предположительно, реакция восстановления происходит согласно уравнению  $[\text{Ru}^{3+}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ru}^{2+}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]^- + \text{HNO}_2 + \text{H}^+$ . Дальнейшее подкисление среды приводит к протонированию гидроксогрупп и лабильзации нитролигандов. В растворе были найдены формы  $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  и  $[\text{Ru}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , а также  $[\text{Ru}(\text{Solv})\text{Py}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  и  $[\text{Ru}(\text{Solv})_2\text{Py}_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$ . Было показано, что в данных условиях возможно фотоэлиминирование координированного пиридина, поскольку пиридин не может быть замещен на другой лиганд даже в кислых условиях. Таким образом, фотолиз комплекса *цис*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  начитается с разрыва связи Ru-NO, последующего восстановления парамагнитного центра  $\text{Ru}^{3+}$  до  $\text{Ru}^{2+}$ , а затем ряда превращений, таких как протонирование гидроксолиганда, нитро-нитритной изомеризации, элиминирования нитролиганда и фотоэлиминирования пиридина.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований взаимодействия гидроксотетранитро-нитрозорутенат аниона с сульфаминовой кислотой установлено, что реакция комплекса с одним и двумя эквивалентами сульфаминовой кислоты приводит к количественному удалению одной и двух координированных нитрогрупп соответственно. При реакции комплексного аниона с тремя эквивалентами сульфаминовой кислоты происходит удаление только двух координированных нитрогрупп. Тетрапиридиновые и тетрааминные гидроксокомплексы нитрозорутения являются удобными предшественниками для получения комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F.

В работе показано, что облучение большинства полученных нитрозокомплексов рутения диапазоном света в синей области приводит к фотоизомеризации нитрозогруппы  $\text{Ru-NO} \rightarrow \text{Ru-ON}$ . Показано, что в случае комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F происходит существенный рост термической стабильности MS1 изомера. Впервые показана возможность генерирования MS1 при комнатных температурах, что обусловлено двухстадийным механизмом изомеризации с участием двух фотонов  $\text{GS} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \text{MS1}$ .

Дальнейшая разработка темы диссертационного исследования связана с изучением влияния кристаллического окружения комплексов на термическую стабильность метастабильных состояний, а также с получением новых нитрозокомплексов с фторид-ионами в качестве лигандов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектроскопии изучены превращения  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  при последовательной реакции с сульфаминовой кислотой и пиридином. Показано, что в зависимости от стехиометрии первой стадии в мягких условиях количественно удаляются одна или две нитрогруппы, реакция может сопровождаться частичным перераспределением лигандов и нитро-нитритной изомеризацией. Дальнейшая реакция с пиридином приводит к замещению лабильных аква-лигандов в промежуточных комплексах с образованием смешанно-лигандных комплексов.

2. Получено и структурно охарактеризовано 10 новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами пиридинового ряда и 2 новых комплекса с *транс*-координатой ON-Ru-F. Для синтеза комплексов вида *цис*- $[\text{RuNOL}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  разработана простая синтетическая методика, позволяющая получать эти комплексы с высокими выходами.

3. По данным ИК-спектроскопии большинство полученных соединений образуют метастабильные фотоиндуцируемые связевые изомеры MS1, при этом сдвиг полосы  $\nu(\text{NO})$  MS1 относительно  $\nu(\text{NO})$  GS составляет  $93\text{--}148\text{ см}^{-1}$  в область меньших энергий. Для комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F были также получены спектроскопические характеристики MS2 и показано, что данные комплексы проявляют наивысшие температуры распада MS1.

4. Методом фотокристаллографии показано, что для полученных комплексов длина связи Ru-ON в MS1 на  $\approx 0,1\text{ \AA}$  больше, чем Ru-NO в GS, а в связевом изомере MS2 нитрозогруппа координирована по Ru- $(\eta^2\text{-NO})$  типу.

5. На примере комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F установлен механизм связевой фотоизомеризации нитрозогруппы из Ru-NO в Ru-ON, протекающий по схеме  $\text{GS} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \text{MS1}$  с участием двух фотонов, и доказана возможность образования связевого изомера MS1 при температурах 290-300 К.

6. Показано, что первичный фотолиз *цис*- $[\text{RuNO}\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  приводит к образованию свободного NO и парамагнитного комплекса  $\text{Ru}^{\text{III}}$ , который далее восстанавливается до комплекса  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Основная стадия фотолиза сопровождается более медленными реакциями протонирования гидроксогрупп, замещения нитролигандов, нитро-нитритной изомеризации и фотоэлиминирования пиридина.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Kostin G.A., Vorobyev V., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V. Ruthenium nitrosyl complexes  $[\text{RuNOL}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$  with ethyl isonicotinate and pyrazine: Synthesis, structure and formation of metastable linkage isomers // *J. Mol. Struct.*, 2019, V. 1193, P. 334-341.
2. Mikhailov A., Wenger E., Kostin G. and Schaniel D. Room-temperature photogeneration of nitrosyl linkage isomers in ruthenium nitrosyl complexes // *Chem.: Eur. J.*, 2019, V. 25, N. 31, P. 7569-7574.
3. Mikhailov A.A., Vorobyev V.A., Nadolinny V.A., Patrushev Y.V., Yudina Y.S., Kostin G.A. Primary and secondary photochemical transformations of biologically active precursor - Nitro-Nitrosyl ruthenium complex. // *J. Photochem. Photobiol., A*, 2019, V. 373, P. 37-44.
4. Kostin G.A., Borodin A.O., Kuratieva N.V., Mikhailov A.A., Plusnin P.E. Synthesis, structure and properties of  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  and  $\text{NH}_4[\text{RuNO}(\text{L})(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$  (L= $\text{NH}_3$ , Py). // *J. Mol. Struct.*, 2019, V. 1176, P. 402-407.
5. Kostin G.A., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V., Pishchur D.P. and Makhinya A.N. High thermal stability of the Ru-ON (MS1) linkage isomer of the ruthenium nitrosyl complex  $[\text{RuNO}(\text{Py})_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$  with the trans NO-Ru-F coordinate. // *New J. Chem.*, 2018, V. 42, P. 18928-18934.
6. Kostin G.A., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V., Pischur D.P., Zharkov D.O., Grin I. R. Influence of pyridine-like ligands on the structure, photochemical and biological properties of nitro-nitrosyl ruthenium complexes. // *N. J. Chem.*, 2017, V. 41, N. 15, P. 7758-7765.
7. Kostin G.A., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V., Tkachev S.V., Schaniel D. and Woike T. The reaction of  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  with sulfamic acid as pathway to new mixed nitro-amine complexes of ruthenium nitrosyl // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, V. 25, P. 4045-4053.
8. Kostin G.A., Borodin A.O., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V., Kolesov B.A., Pishchur D.P., Woike T. and Schaniel D. Photocrystallographic, Spectroscopic, and Calorimetric Analysis of Light-Induced Linkage NO Isomers in  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{pyridine})_2\text{OH}]$  // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, V 29, P. 4905-4913.
9. Михайлов А.А., Костин Г.А., Шанель Д. Твердотельные фотохимические превращения в нитрозокомплексах рутения // XXII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Москва. 18-22 ноября. 2019. С. 44.
10. Mikhailov A., Kostin G., Schaniel D. Light-triggered isomerization of NO ligand in ruthenium nitrosyl compounds // XXVII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry. Smolenice (Slovakia). June 2-7. 2019. P. 67.
11. Mikhailov A., Kostin G., Schaniel D. Design of longlived metastable states and isomerization mechanism of nitrosyl ligand in ruthenium fluoride com-

plexes // GdR MCM-2: Magnétisme et Commutation Moléculaires. Dourdan (France). November 27-29. 2018. P. 16.

12. Mikhailov A., Kostin G., Rechitskaya E., Kozhemyachenko S., Pischur D. Extremely stable photoinduced metastable states of ruthenium nitrosyl in the case of fluoride complexes // 43rd International Conference on Coordination Chemistry. Sendai (Japan). July 30 - August 4. 2018. P. 79.

13. Mikhailov A. and Kostin G. Studies of Primary and Secondary Photochemical Transformations of Biologically Active Precursor - Nitro-Nitrosyl Ruthenium Complex // The 68th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry. Sendai (Japan). July 28-30. 2018. P. 25.

14. Михайлов А.А., Костин Г.А., Надолинный В.А., Первухин В.В., Шевень Д.Г. Фотолиз и биологическая активность нитрозокомплексов рутения с нитро- и пиридиновыми лигандами // XIV Международная конференция Спектроскопия координационных соединений. Туапсе. 3-9 сентября. 2017. С. 209.

#### Список цитируемой литературы:

[1]. Синицын Н.М., Звягинцев О.Е. О термической устойчивости комплексных соединений рутения, содержащих NO-группу // Журн. неорг. химии. 1965. Т. 10, № 11. С. 2571-2573.

[2]. Coppens P., Novozhilova I., Kovalevsky A. Photoinduced Linkage Isomers of Transition-Metal Nitrosyl Compounds and Related Complexes // Chem. Rev. 2002. V. 102. N 4. P. 861-884.

[3]. Schaniel D., Imlau M., Weisemoeller T., Woike T., Krämer K.W., Güdel H.-U. Photoinduced Nitrosyl Linkage Isomers Uncover a Variety of Unconventional Photorefractive Media // Adv. Mater. 2007. V. 19. N 5. P. 723-726.

[4]. Rose M.J., Mascharak P.K. Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. N. 18-20. P. 2093-2114.

[5]. Fukuto J.M., Carrington S.J., Tantillo D.J., Harrison J.G., Ignarro L.J., Freeman B.A., Chen A., Wink D.A. Small molecule signaling agents: The integrated chemistry and biochemistry of nitrogen oxides, oxides of carbon, dioxygen, hydrogen sulfide, and their derived species // Chem. Res. Toxicol. 2012. V. 25. N. 4. P. 769-793.

[6]. Antonarakis E.S., Emadi A. Ruthenium-based chemotherapeutics: Are they ready for prime time? // Cancer Chemother. Pharmacol. 2010. V. 66. N. 1. P. 1-9.

*Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю г.н.с. ИНХ СО РАН, д.х.н., доценту Геннадию Александровичу Костину за постановку задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов; д.х.н. В.А. Емельянову, Ph.D. D. Schaniel, Ph.D. T. Woike, к.х.н. А.О. Бородину, к.х.н. В.А. Воробьеву, к.ф.-м.н. Р.Д. Ямалетдинову, к.х.н. Д.Б. Васильченко, коллективу лаборатории химии редких платиновых металлов и лаборатории CRM2 за поддержку и помощь на всех этапах выполнения работы. Коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурных исследований, Н.И. Алферовой и к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой за регистрацию ИК-спектров образцов, С.И. Кожемяченко за инженерную помощь, к.ф.-м.н. Д.П. Пищуру за помощь в проведении ДСК исследований, к.х.н. А.П. Зубаревой за проведение СНН-анализа, С.В. Ткачеву за получение спектров ЯМР, д.ф.-м.н. В.А. Надолинному за запись и обработку ЭПР-спектров и к.х.н. Е.Ю. Филатову за проведение рентгенофазового анализа. Своим родным и друзьям за всестороннюю поддержку в работе.*



**МИХАЙЛОВ Артем Александрович**

**Синтез и фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения  
с N-донорными лигандами**

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 12.02.2020.

---

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

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 15

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090