

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

На правах рукописи

МИХАЙЛОВ Артем Александрович

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

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Костин Геннадий Александрович

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1. Фотоизомеризация NO лиганда.....	11
1.2. Механизм изомеризации NO лиганда.....	12
1.3. Заселенность метастабильных состояний.....	13
1.4. Структуры метастабильных состояний.....	15
1.5. Термическая устойчивость метастабильных состояний.....	17
1.6. Фотоизомерия NO ₂ ⁻ лиганда.....	20
1.7. Фотохимия нитрозо- и нитрокомплексов в растворах.....	21
1.8. Синтез и реакционная способность комплексов нитрозорутения с NO ₂ ⁻ и N – донорными лигандами.....	23
Глава 2. Экспериментальная часть.....	28
2.1. Синтез нитрозокомплексов рутения.....	28
2.2. Приготовление растворов для ¹⁵ N ЯМР.....	31
2.3. Физические и расчетные методы.....	32
Глава 3. Результаты и обсуждение.....	35
Получение и характеристика нитрозокомплексов рутения.....	35
3.1. Исследование реакций [RuNO(NO ₂) ₄ OH] ²⁻ с сульфаминовой кислотой и пиридином методом ¹⁵ N ЯМР.....	35
3.1.1. Мольное отношение Ru : NH ₂ SO ₃ H = 1 : 2.....	36
3.1.2. Мольное отношение Ru : NH ₂ SO ₃ H = 1 : 1.....	38
3.1.3. Мольное отношение Ru : NH ₂ SO ₃ H = 1 : 3.....	41
3.2. Синтез и кристаллические структуры комплексов с NO ₂ ⁻ и N-гетероциклическими лигандами.....	42
3.2.1. Комплексы с одним координированным N – гетероциклическим лигандом....	42
3.2.2. Комплексы с двумя координированными N – гетероциклическими лигандами.....	46
3.2.3. Комплекс с тремя координированными N – гетероциклическими лигандами..	53
3.3. Синтез и кристаллические структуры комплексов с <i>транс</i> -координатой F-Ru-NO.	56
Фотохимические свойства нитрозокомплексов рутения.....	60
3.4. Фотокристаллография.....	60
3.5. Спектроскопия метастабильных состояний.....	69
3.5.1. ИК-спектроскопия.....	69
3.5.2. УФ-вид спектроскопия.....	74

3.6. Термическая стабильность метастабильных состояний.....	75
3.7. Исследования механизма изомеризации NO лиганда	79
3.8. Фотолиз <i>цис</i> -[RuNOPy ₂ (NO ₂) ₂ OH]·H ₂ O в растворах.....	83
Заключение	92
Основные результаты и выводы	93
Благодарности	94
Список использованной литературы	95

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Dip – 2,6-диизопропилфенил

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

GS – основное состояние

MS1 – метастабильное состояние 1

MS2 – метастабильное состояние 2

Py – пиридин

terPy – терпиридин

Pz – пиразин

α -Pic – α -пиколин

β -Pic – β -пиколин

γ -Pic – γ -пиколин

bPy – 2,2'-дипиридил

4-acPy – 4-ацетилпиридин

en – этилендиамин

ox – оксалат

P(OEt)₃ – триэтилфосфит

salenCO₂H – N,N'-этиленбис(3,3'-бискарбокисалицилиденеиминато)

FT – 4'-(2-флуоренил)-2,2':6',2''-терпиридин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Связь Ru-NO в октаэдрических нитрозокомплексах рутения имеет двойственный характер: с одной стороны, при термическом разложении комплекса эта связь является прочнейшей 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 [5],[6]. Таким образом, нитрозокомплексы рутения рассматриваются как платформы для таргетированной доставки биологически активных частиц в живые ткани посредством фотодинамической терапии.

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 переключаемость между двумя состояниями, характеризующимися разными спектрами поглощения. Состояния должны удовлетворять ряду критериев для использования в качестве среды хранения дан-

ных. 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 [2]. 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. С другой стороны, 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 превращений 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}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 фотолиза при облучении комплекса $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ 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 $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ исследованы процессы первичного и вторичного фотолиза 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 нитрокомплексов 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 нитрокомплексов рутения физико-химическими методами.

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

- разработанные методики синтеза нитронитрокомплексов 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-(η^2 -(NO)) координацией нитролиганда;
- 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 нитрокомплексов 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}N (^{15}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 Международной конференции Спектроскопия координационных соединений (Туапсе – 2017), на Conference of Japan Society of Coordination Chemistry (Япония - 2018), на International Conference on Coordination Chemistry (Япония - 2018), на GdR MCM-2 : Magnétisme et Commutation Moléculaires (2018 - Франция), на International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Словакия - 2019), на Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва – 2019).

Публикации по теме диссертации

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

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 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 координационных соединений благородных металлов. Создание научных основ получения металлических и металлосодержащих

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: 0300-2017-0007. 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».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Фотоизомеризация NO лиганда

Первые данные об изменении в строении нитрозокомплексов после световозбуждения, а именно, образовании диамагнитного метастабильного состояния, были получены на кристаллах нитропруссиды натрия $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP) методом мёссбауэровской спектроскопии в 1977 году [2]. Последующее исследование методом Дифференциальной Сканирующей Калориметрии (ДСК) термического распада метастабильного состояния выявило в этой системе не одно, а, как минимум, 2 метастабильных состояния, обозначенных как MS1 и MS2 [7], из которых MS1 является термически более устойчивым. В той же работе были экспериментально оценены разницы в энергиях между положением основного состояния (GS) и метастабильных, которые составили 1 и 1,1 eV для MS2 и MS1 соответственно. В работе [8] было показано, что заселенность (процент метастабильного состояния) зависит от поляризации падающего на образец света и может достигать 50% для MS1 в случае SNP. Ещё одним важным фактом является то, что MS2 достигает насыщения заселенности быстрее, чем MS1. На основе этого была выдвинута гипотеза о двухстадийном механизме реакции $\text{GS} \rightarrow \text{MS1}$, где интермедиатом является MS2. Предположение о том, что метастабильные состояния представляют собой связевые изомеры также было высказано впервые в 1977 году, однако первое фотокристаллографическое исследование метастабильных состояний было сделано в 1994 году на монокристалле SNP [9]. Было показано, что после возбуждения монокристалла светом с длиной волны 488 нм при 138 К происходит удлинение связи Fe-NO, а на картах остаточной электронной плотности присутствует больше остаточной электронной плотности на месте атома азота в нитрозолиганде, по сравнению с кристаллом до облучения. Позже было показано, что MS1 представляет собой Fe-ON связевой изомер, в котором NO координирован через атом кислорода, а MS2 – Fe-(η^2 -(NO)), где лиганд координирован сразу через оба атома [10]. Примерно в эти же годы Рамановской и ИК-спектроскопией были показаны изменения полос $\nu(\text{NO})$ и $\delta(\text{Fe-N-O})$ в спектрах SNP и образование новых полос поглощения метастабильных состояний после фотовозбуждения [11],[12]. Во всех работах формальный заряд NO лиганда для каждого изомера рассматривается как +1. Позднее возможность образования метастабильных связевых изомеров была показана и для нитрозокомплексов других металлов – Ni, Mn, Pt, Os и Ru [13],[14],[15],[16],[17]. Из этого списка нитрозокомплексы рутения примечательны тем, что термическая стабильность и достигаемая заселенность MS1 для них являются наибольшими по сравнению с нитрозокомплексами других металлов [18],[19].

1.2. Механизм изомеризации NO лиганда

Как было упомянуто выше, предположение о двухстадийном механизме изомеризации $GS \rightarrow MS2 \rightarrow MS1$ было сделано исходя из динамики насыщения заселенностей $MS1$ и $MS2$ в кристалле SNP после облучения кристалла синим светом [8]. Методом ДСК было показано, что $MS2$ достигает насыщения гораздо быстрее, чем $MS1$ при облучении светом 458 нм. В работе так же было показано, что оба метастабильных состояния могут быть переведены обратно в GS путем облучения $MS1$ и $MS2$ светом с длиной волны 633 нм, а $MS1$ может быть переведено в $MS2$ с использованием света 1064 нм. Другим аргументом в пользу 2 – х стадийного процесса является то, что при облучении GS при температуре выше температуры термического распада $MS2$, заселенность $MS1$ начинает резко падать [18],[19]. Спектроскопические УФ-вид исследования при низких температурах показали, что при облучении комплекса $[RuNOPy_4Cl](PF_6)_2$ светом с длиной волны 473 нм в спектре поглощения отсутствует изобестическая точка при реакции $GS \rightarrow MS1$, что подтверждает предложенный двухстадийный механизм [20]. Исследования методами флеш – спектроскопии с фемто- и пикосекундным разрешением при температуре 300 К показали, что после импульсного возбуждения кристаллов SNP синим светом можно обнаружить только кинетику распада $MS2$, и что реакция $GS \rightarrow MS2$ протекает в пределах 160 фс [21],[22]. Выводы были сделаны исходя из времени жизни и характерного поглощения $MS2$ на исследуемой длине волны поглощения. DFT расчеты частично подтверждают предложенный механизм [23]. В работе [24], к примеру, показан механизм изомеризации с участием изменения мультиплетности при переходе от GS в $MS1$, однако образование триплетных состояний не вполне соотносится с экспериментальными данными, полученными на SNP. Схематичный механизм изомеризации изображен на рис. 1. Основная проблема достоверного установления механизма изомеризации в твердом теле заключается в следующем: метастабильные состояния устойчивы при достаточно низких температурах, и генерация $MS1$ или $MS2$ с помощью LED источников света возможна только при температурах ниже 100-200 К; в то же время, при низкой температуре облучение GS приводит либо только к $MS1$, либо к обоим изомерам $MS1$ и $MS2$, что не позволяет однозначно трактовать экспериментальные данные, а исследование механизма при комнатных температурах возможно только с использованием импульсных методов, которые имеют ряд ограничений.

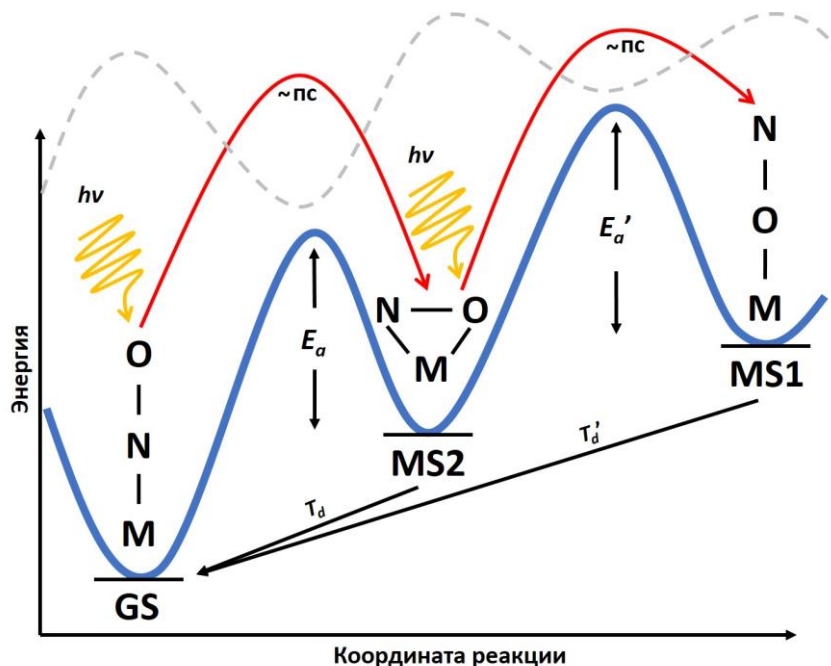


Рис. 1. Схематичный механизм изомеризации $GS \rightarrow MS2 \rightarrow MS1$.

1.3. Заселенность метастабильных состояний

Сперва следует рассмотреть условия формирования метастабильных состояний после фотовозбуждения. Согласно предложенному механизму изомеризации, для перехода из GS в MS2 и из MS2 в MS1 должно выполняться как минимум 2 условия [14]. Первое - возбуждение GS должно разрыхлять связь M-NO путем переноса заряда либо с металла, либо с лигандов, тем самым индуцируя изменение деформационного колебания $\delta(M-N-O)$. Второе – энергетический уровень возбужденного состояния GS^* должен быть близким к седловой точке между основным и метастабильным состоянием. При достижении метастабильных состояний заселенность или процент метастабильных состояний, главным образом, определяется оптическим спектром каждого из состояний – GS, MS1 и MS2. В случае, если не происходит перекрытия спектров поглощения GS и MS2 на длине волны возбуждения, т.е. не происходит дальнейшего возбуждения MS2, теоретически, возможно получить полную заселенность MS2. В случае перекрытия спектров поглощения, заселенность будет зависеть от степени перекрытия и определяться равновесиями $GS \leftrightarrow MS2$ и $MS2 \leftrightarrow MS1$. Эта же логика применима и для перехода $MS2 \rightarrow MS1$. На практике полосы поглощения GS и MS2 имеют сильное перекрытие на длине волны возбуждения, из-за чего сложно получить MS2 прямым переходом из GS, т.к. MS2 быстро переходит в MS1. Поэтому для характеристики MS2 используют обратную реакцию $MS1 \rightarrow MS2$ путем облучения MS1 в инфракрасном диапазоне ($\approx 800-1200$ нм), где поглощение MS1 больше, чем MS2 и GS. Общая схема фотопревращений GS, MS2 и MS1 показана на рис. 2. Итого, образование и заселен-

ность метастабильных состояний определяются положением минимума энергии возбужденного состояния и перекрытием полос поглощения GS, MS1 и MS2 на длине волны возбуждения.

Говоря о структурной химии, влияние особенностей строения нитрозокомплексов рутения на заселенность метастабильных состояний было рассмотрено в работе [25] на примере комплексов $[\text{RuNOPy}_4\text{X}]^{2+}$ и $[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{X}]^{2+}$, где X = Cl, Br и H₂O. Утверждается, что природа *транс*-лиганда к NO влияет на заселенность – меньшая донорная способность лиганда увеличивает заселенность MS1. Вторая координационная сфера, а именно, противоион, тоже влияет на заселенность MS1 – увеличение числа контактов и уменьшение дистанции между NO и атомами аниона опять же увеличивает заселенность (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Заселенности MS1 выбранных нитрозокомплексов рутения

<i>Транс</i> -комплекс	MS1, %
$[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	76
$[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}](\text{BF}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	45
$[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}]\text{Br}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	17
$[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11
$[\text{RuNOPy}_4\text{Br}](\text{PF}_6)_2$	46
$[\text{RuNOPy}_4\text{Br}](\text{BF}_4)_2$	28
$[\text{RuNOPy}_4\text{Br}]\text{Br}_2$	5
$[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	15
$[\text{RuNO}(\text{bPy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3$	19

Сравнивая схожие по строению комплексы с разными экваториальными лигандами к NO – Py и bPy, была показана 76% MS1 заселенность комплекса $[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (методом ИК), против 15% для $[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$. Высокая заселенность комплекса с пиридином объясняется большей подвижностью или количеством степеней свободы пиридина, что позволяет пиридиновым кольцам легче адаптироваться к структуре Ru-ON после фотоизомеризации и принять более энергетически выгодную конформацию, по сравнению с бидентатным bPy. Стоит отметить, что обычно заселенности MS1 и MS2 составляют десятки процентов, а максимальные значения были найдены для вышеупомянутого $[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ и составляют, согласно рентгеноструктурному анализу, 92% и 48% соответственно [26].

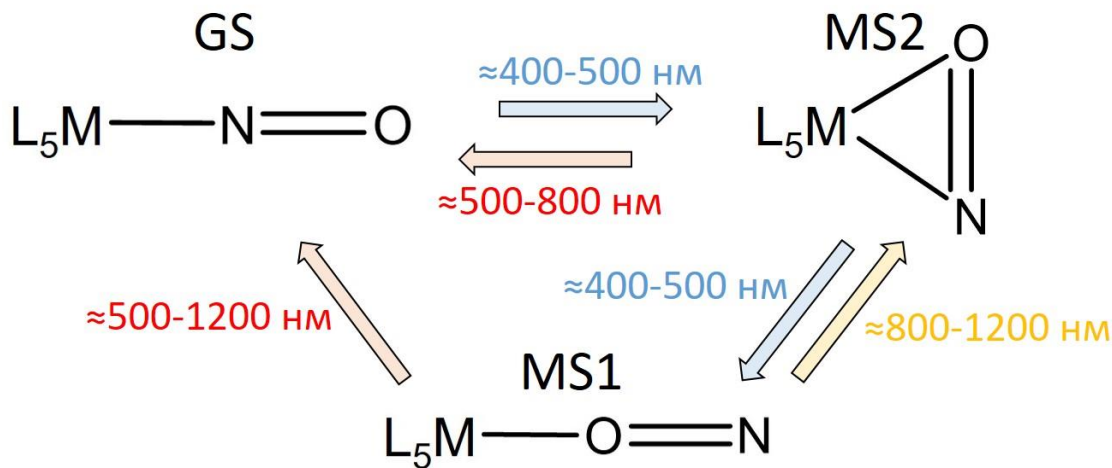


Рис. 2. Общая схема фотопревращений GS, MS2 и MS1.

1.4. Структуры метастабильных состояний

Первым соединением, на примере которого были показаны структуры MS1 и MS2, был SNP. В работе [10] представлены изменения, происходящие в структуре SNP после фотовозбуждения методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для получения структурных параметров MS1, на первом шаге монокристалл SNP облучали светом с длиной волны 488 нм при температуре 50 К. При облучении SNP 488 нм одновременно генерируется MS1 и MS2, поэтому следующим шагом был нагрев кристалла до 165 К с выдержкой при этой температуре 5 минут с целью удаления MS2, т.к. при 165 К кинетика реакции MS2→GS гораздо быстрее кинетики MS1→GS. MS2 было получено последовательным облучением монокристалла 488, а затем 1064 нм при 50 К. Строго говоря, наиболее однозначные суждения о длине связей, углах и заселенности были сделаны только для MS2. Проблема определения структурных параметров в случае изменения координации NO сводится к следующему. При решении задачи РСА в случае MS1 или MS2 компонента GS будет включаться в определение структурной амплитуды $F = (1-P) \cdot F_{GS} + P \cdot F_{MS}$, где P – заселенность MS, из-за неполной заселенности компонент GS и MS1/MS2. Наиболее остро проблема частичной заселенности возникает при интерпретации GS и MS1, где атомы M-NO обоих связевых изомеров находятся на одной оси. В случае MS2 и GS структура с частичной заселенностью может быть решена более однозначно, т.к. в MS2 нитрозо лиганд координирован по η^2 -типу и расположен перпендикулярно к оси M-NO GS изомера. Возвращаясь к SNP, было показано, что длина связи Fe-NO изменяется с 1,6656(7) на 1,715(5) Å для GS и MS1 соответственно, т.е. удлинение связи при переходе от Fe-NO к Fe-ON составляет 0,053(6) Å, однако предположение о заселенности было сделано только исходя из экстраполяции данных ДСК (заселенность позиций MS1 была фиксирована на 37%). Остальные изменения в длинах связей и углах при переходе от GS к MS1 находятся близкими к погрешностям определения.

В случае MS2 удастся более выразительно детектировать изменение углов и длин связей в Fe-NO. При решении структуры только с GS изомером на картах остаточной электронной плотности видна избыточная электронная плотность на оси, перпендикулярной к координате Fe-NO. При решении разупорядоченной структуры с GS и MS2, длины связей Fe-N и Fe-O в MS2 составляют 1,89(2) и 2,07(2) Å соответственно, а углы Fe-N-O и Fe-O-N – 82(1) и 65(1)°. Заселенность MS2 в этом случае составила 10%. Другим значительным изменением в структуре MS2 является укорочение длины связи *транс*-лиганда к нитрозогруппе, а именно Fe-CN, которая уменьшилась на 0,11(1) Å. Первым нитрозокомплексом рутения, для которого были найдены изменения в структуре после фотовозбуждения, стал $K_2[RuNO(NO_2)_4OH]$ [17]. Данные были получены только для MS1 с заселенностью 16%, аппроксимированной из ДСК. MS1 был генерирован при температуре 50 К облучением 454 нм. Аналогично SNP, при переходе от GS к MS1 наблюдалось удлинение связи Ru-NO на 0,10(1) Å, т.е. изменение с 1,768(2) Å, в случае Ru-NO, на 1,87(1) Å, в случае Ru-ON. Анализ решений структуры после фотовозбуждения с группами Ru-NO и Ru-ON показал, что в зависимости от модели, изотропные тепловые колебания атомов нитрозогруппы меняются – в случае модели Ru-NO тепловой параметр для атома кислорода в 6 раза больше, чем для атома азота, что говорит о переоценке теплового параметра. В случае решения с моделью Ru-ON, тепловые параметры соотносятся с параметрами структуры до облучения – тепловой параметр азота равен тепловому параметру атома кислорода модели Ru-NO структуры до облучения (рис. 3). Данный анализ также может быть использован при интерпретации изменений, происходящих в структуре. Другим важным фактом, показанным в работе, стала зависимость длины связи Ru-NO от варьируемой заселенности MS1. Меняя заселенность от 8 до 36%, длина связи Ru-NO менялась от 1,94(3) до 1,81(1) Å, что связано с близким расположением GS и MS1 составляющих в структуре. Стоит отметить, что в случае обоих комплексов (SNP и $K_2[RuNO(NO_2)_4OH]$) не было возможным решить M-ON составляющую с анизотропными термическими колебаниями из-за малой заселенности MS1. На примере двух комплексов становится очевидным, что для получения исчерпывающего описания структур в возбужденном состоянии необходимым фактором является наличие высокой (как можно ближе к 100%) заселенности возбужденного состояния, что особенно важно в случае MS1.

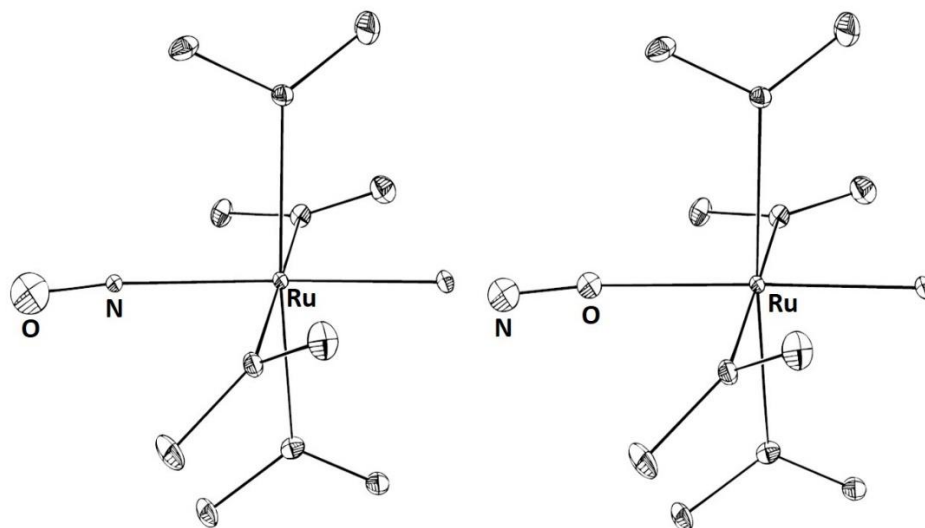


Рис. 3. Решения фотовозбужденной структуры $K_2[RuNO(NO_2)_4OH]$ с моделями Ru-NO (слева) и Ru-ON (справа).

Примером с наиболее исчерпывающей структурной характеристикой MS1 и MS2 является комплекс $[RuNOPy_4Cl](PF_6)_2 \cdot 1/2H_2O$ с 92 и 48% заселенностью соответственно [26]. В этом случае высокая заселенность MS1 позволила решить структуру с анизотропными термическими колебаниями Ru-ON. Помимо удлинения связи Ru-NO при переходе от GS к MS1 на 0,108(2) Å, было показано сокращение длин всех остальных связей Ru-L₅. Как и в случае SNP, в MS2 углы Ru-N-O и Ru-O-N приближены к 90° и равны 87,6(5) и 63,4(9)° соответственно, а длины связей Ru-NO и Ru-ON составляют 1,92(1) и 2,14(1) Å. Совмещая данные PCA и DFT расчеты, авторы пришли к выводу, что для количественной оценки изменений длин связей после NO-ON изомеризации методом PCA, заселенность метастабильного состояния должна быть больше 50%.

1.5. Термическая устойчивость метастабильных состояний

Как было сказано выше, MS2 является термически менее стабильным изомером, в сравнении с MS1. Исключениями с обратной последовательностью термической стабильности метастабильных состояний являются комплексы $Na_2[OsNO(CN)_5] \cdot 2H_2O$ и $Na_2[RuNO(CN)_5] \cdot 2H_2O$ [16],[27], для остальных нитрозокомплексов, в том числе рутения, тренд относительной стабильности MS1 и MS2 сохраняется. Термическое превращение MS1/MS2 в основное состояние является экзотермическим процессом, который описывается кинетикой первого порядка $MS1 \rightarrow GS$ и $MS2 \rightarrow GS$. Кинетика данных реакций может быть измерена методами ИК-спектроскопии и ДСК [28],[18]. В случае ИК-спектроскопии измеряются константы распада полосы $\nu(NO)$ метастабильного состояния в изотермическом режиме при разных температурах, затем определяются значения энергии активации

(E_a) и предэкспоненциального множителя (k_0) из зависимостей констант скорости от температуры в координатах Аррениуса. В случае ДСК экзотермический эффект реакции аппроксимируется уравнением $dH/dt = H_{tot} \cdot (1-\alpha) \cdot k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$, где dH/dt – измеряемый тепловой поток, H_{tot} – полный тепловой эффект, α – степень превращения, позволяющим определить E_a и k_0 . Кинетические параметры дают возможность оценивать время жизни метастабильных состояний при различных температурах, однако, следует учитывать, что при температурах, достаточно сильно отличающихся от температурных пределов эксперимента, эта оценка имеет высокую погрешность [28]. Кроме того, в связи с возникающей при расчетах корреляцией между E_a и k_0 сопоставление этих величин для оценки термической стабильности связевых изомеров не всегда является корректным. Другим параметром для сравнения термической устойчивости метастабильных состояний является понятие температуры распада – T_d , которая определяется из уравнения Аррениуса $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$, при $k = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ [28]. Экспериментально эта величина близка к температуре начала экзотермического эффекта на кривой ДСК.

Факторы, влияющие на термическую стабильность MS1, можно разделить на две группы. Первая группа факторов связана со строением координационной сферы, преимущественную роль здесь играет природа лиганда, находящегося в *транс* положении к NO. Экспериментально показано, что температура распада MS1 увеличивается с уменьшением π -донорных свойств *транс* лиганда и возрастает в ряду $\text{I} < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NH}_3$ [2]. Согласно DFT расчетам энергия активации реакции $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$ растет в ряду $\text{X} = \text{SH}^- < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ в $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2-}$, при этом наблюдается практически линейная корреляция между электроотрицательностью X и энергией активации, т.е. более высокими температурами распада MS1 [29]. Исходя из имеющихся экспериментальных и расчетных данных можно предположить, что комплексы с координатой F-Ru-NO должны проявлять относительно высокую термическую стабильность MS1. Вторая группа факторов связана с зарядом и типом противоиона комплекса. В работе [30] для комплексов $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ была показана большая термическая стабильность MS1 для двухзарядных катионов против однозарядных, и меньшая для комплексов, содержащих объемные органические катионы. Авторы объясняют увеличение времени жизни MS1 в случае катиона Cu^{2+} эффектом Яна-Теллера. Также, в литературе приводится корреляция между положением полосы $\nu(\text{NO})$ нитрозокомплекса и термической стабильностью MS1 для круга соединений – увеличение волнового числа $\nu(\text{NO})$ приводит к росту термической стабильности MS1 (рис. 4). Однако, данная зависимость не является правилом для большего ряда комплексов.

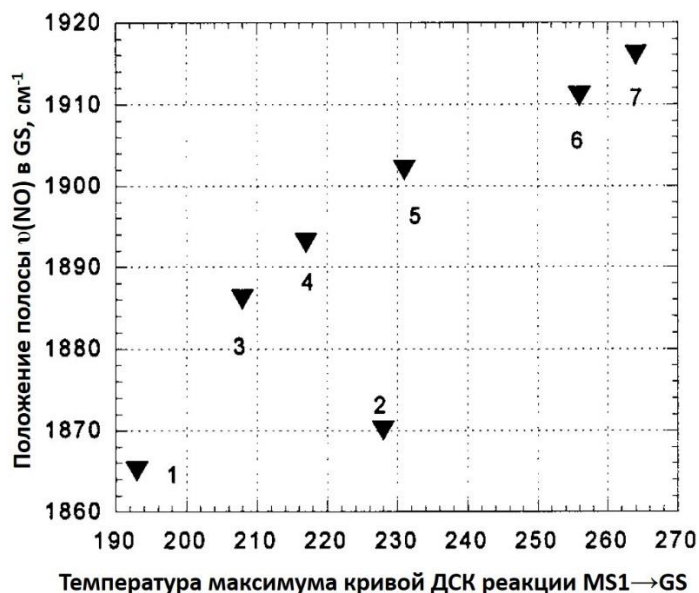


Рис. 4. Зависимость температуры максимума кривой ДСК реакции MS1 → GS от положения полосы $\nu(\text{NO})$ в основном состоянии для комплексов: $[\text{RuNO}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)(\text{OH})]\text{NO}_2$ (1); $[\text{RuNOPy}_4(\text{OH})][\text{PF}_6]_2$ (2); $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ (3); $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ (4); $[\text{RuNOPy}_4\text{Br}][\text{PF}_6]_2$ (5); $[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}][\text{PF}_6]_2$ (6); $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5][\text{NO}_3]_3$ (7).

Стоит отметить, что наиболее устойчивые MS1 показывают комплексы *trans*- $[\text{RuNO}(\text{en})_2(\text{HOx})]\text{Cl}_2$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с температурами распада 277 К для обоих, а наибольшие T_d MS2 показаны для $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и составляют 211 и 212 К соответственно [28],[31],[32]. Ввиду того, что в случае MS2 координация происходит одновременно через атомы азота и кислорода, найти какие-либо закономерности устойчивости для этого состояния представляется более сложной задачей. Термическая стабильность и заселенность MS1 и MS2 выбранных нитрозокомплексов металлов представлена в табл. 2. В таблице комплексы разбиты на три группы – нитрозокомплексы рутения с NH_3 и en, нитрозокомплексы рутения с Py и нитрозокомплексы Fe, Mn, Os, Pt и Ni. В группах комплексы расположены по уменьшению термической стабильности MS1 сверху вниз.

Т а б л и ц а 2

Термическая стабильность (T_d и T_m^*) и заселенность (%) MS1 и MS2 нитрозокомплексов металлов

Комплекс	Транс лиганд к NO	MS1			MS2			Ссылка
		T_d, K	T_m, K	%	T_d, K	T_m, K	%	
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	en	206	220†	-	-	-	-	[33]
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{en})_2\text{Br}]\text{Br}_2$	en	211	220†	-	-	-	-	[33]
<i>цис</i> - $\text{K}[\text{RuNO}(\text{en})(\text{ox})_2]$	en	211	220†	8	-	-	-	[28]
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{en})_2(\text{Hox})]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$	en	226	240†	12	-	-	-	[28]
<i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{en})_2\text{Br}]\text{Br}_2$	Br^-	229	250†	-	-	-	-	[33]
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NH_3	245	260	26	212	220	15	[32]

<i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ Cl]Cl ₂	Cl ⁻	246	270 [†]	5	-	-	-	[33]
<i>цис</i> -[RuNO(en)(Hox)(ox)]	ox ²⁻	255	270 [†]	15	-	-	-	[28]
<i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ OH]Cl ₂	OH ⁻	258	280	9	189	210	5	[18]
<i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃	H ₂ O	267	280 [†]	-	-	-	-	[33]
<i>транс</i> - [RuNO(NH ₃) ₄ (H ₂ O)]Cl ₃ ·H ₂ O	H ₂ O	277	290	15	211	220	9	[31]
<i>транс</i> -[RuNO(en) ₂ (HOx)]Cl ₂	Hox ⁻	277	300 [†]	17	-	-	-	[28]
<i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ F]SiF ₆	F ⁻	292	310	10	206	220	3	[34]
<i>транс</i> -[RuNOPy ₄ Br](PF ₆) ₂	Br ⁻	-	210	-	-	-	-	[2]
<i>транс</i> -[RuNOPy ₄ OH](PF ₆) ₂	OH ⁻	-	220	-	-	-	-	[2]
<i>транс</i> -[RuNOPy ₄ Cl](PF ₆) ₂	Cl ⁻	231	250	92	149	160	48	[19]
<i>транс</i> -[RuNOPy ₄ F](ClO ₄) ₂	F ⁻	289	310	87	185	200	17	[35]
Na ₂ [FeNO(CN) ₅]·2H ₂ O	CN ⁻	189	200	50	135	150	13	[8]
Na ₂ [OsNO(CN) ₅]·2H ₂ O	CN ⁻	-	210 [†]	28	-	230 [†]	8	[16]
[NiNO(η ⁵ -Cp)]	Cp ⁻	-	220 [†]	-	-	120 [†]	47	[36],[37]
Na ₂ [RuNO(CN) ₅]·2H ₂ O	CN ⁻	-	230 [†]	34	-	240 [†]	13	[27]
<i>транс</i> -[PtNO(NH ₃) ₄ Cl]Cl ₂	Cl ⁻	-	-	-	113	130	30	[15]
K ₃ [MnNO(CN) ₅]·2H ₂ O	CN ⁻	-	-	-	-	150 [†]	1	[14]

* T_m – температура максимума кривой ДСК. T_m является грубым приближением, т.к. положение максимума кривой ДСК зависит от скорости нагрева образца.

† - примерное значение, т.к. в отмеченных работах для определения устойчивости метастабильных состояний использовалась ИК-спектроскопия.

1.6. Фотоизомерия NO₂⁻ лиганда

Помимо NO, лиганд NO₂ может демонстрировать связевую нитро-нитрито изомеризацию после фотовозбуждения. Первое систематическое изучение фотохимической изомеризации η^1 -NO₂ → η^1 -ONO было сделано в 1955 году на примере комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ [38]. После облучения порошка комплекса солнечным светом порошок менял цвет с желтого на красный, что было связано с нитро-нитрито (NO₂→ONO) изомеризацией. Факт фотоизомеризации NO₂ лиганда в комплексе был подтвержден спектроскопически и структурно в более поздних работах [39],[40]. Оказалось, что подобная фотохимическая изомеризация характерна и для нитрокомплексов других металлов – Ni, Pd, Pt, Rh и Ru [41],[42],[43],[44],[45]. В работе [44] описывается внутримолекулярный перенос атома кислорода с нитро- лиганда на нитрозо- лиганд в комплексе *цис*-[RuNO(bPy)₂NO₂](PF₆)₂ с последующей связевой изомеризацией обоих лигандов после облучения светом 458 нм. Бо-

лее того, после облучения монокристалла при разных температурах, методом РСА показаны 2 разные *Z* и *U*-конформации Ru-O-N-O, где в первой угол Ru-O-N составляет 111(2), а во второй – 129(2)°. Таким образом, нитрокомплексы рутения, подобно нитрозокомплексам, способны подвергаться связевой изомерии, а при комбинации NO₂ и NO в одном комплексе и их близком расположении друг к другу, даже демонстрировать внутримолекулярные red/ox реакции.

1.7. Фотохимия нитрозо- и нитрокомплексов в растворах

В отличие от фотохимической изомеризации в твердых фазах, фотоактивация нитрозокомплексов в растворах приводит к высвобождению NO в раствор. В простейшем случае первичный фотопроект представляет собой окисление рутения и координацию растворителя на место нитрозо-лиганда: $L_5Ru^{II}-NO^+ + h\nu + Solv = L_5Ru^{III}-Solv + NO^0$. Как и в случае твердофазных процессов, движущей силой реакции является перенос заряда с металла или лиганда на разрыхляющую орбиталь $\pi^*(NO)$. Одним из первых комплексов, изученных на предмет высвобождения оксида азота(II) в раствор под действием света, был $K_2[Ru^{II}NOCl_5]$ [46]. Было обнаружено, что цвет водного раствора комплекса изменяется после облучения раствора, тогда как цвет раствора без облучения остается прежним. Используя УФ-вид спектроскопию было показано, что одним из продуктов фотолиза является $K_2[Ru^{III}(H_2O)Cl_5]$. Позже методом ИК-спектроскопии было показано уменьшение полосы $\nu(NO)$ в ИК-спектре после облучения раствора комплекса, что подтвердило разрыв связи Ru-NO, а методом ЭПР изменение степени окисления рутения с +2 до +3 при переходе от $K_2[Ru^{II}NOCl_5]$ к $K_2[Ru^{III}(H_2O)Cl_5]$ [47],[48]. В некотором случае удалось даже структурно охарактеризовать продукт фотолиза комплексов *цис*- или *транс*-(Cl,Cl)- $[Ru^{II}NO(FT)Cl_2]PF_6$, которым оказался *транс*-(Cl,Cl)- $[Ru^{III}(CH_3CN)(FT)Cl_2]NO_3$ [49]. Нитрокомплексы рутения так же способны выступать донорами оксида азота(II) после фотоактивации. На серии комплексов *цис*- $[Ru^{II}(bPy)_2L(NO_2)]^+$, где L – N – донорный лиганд, и $[Ru^{II}(bPy)(terPy)NO_2]^+$ с помощью NO селективного электрода показано, что данные комплексы высвобождают NO после 355 нм лазерного облучения [50]. В работе [51] на примере комплексов $[RuNO(P)ONO]$ с порфириновыми лигандами P показано, что комплексы данного вида при фотоактивации являются донорами NO, причем донором NO выступает как нитрозо-, так и нитролиганд. Хотя механизм фотоиндуцированного образования NO из нитрогрупп не до конца ясен, тем не менее, была принципиально показана возможность использования нитрокомплексов в качестве доноров NO. На примере комплексов *транс*- $[Ru^{II}NO(NH_3)_4X]^{3+}$, где X это N-донорный лиганд или P(OEt)₃, было показано, что облуче-

ние UV светом (300-370 нм) растворов комплексов приводит к высвобождению NO и образованию комплексов вида *транс*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)X]³⁺ [52]. Так же было показано влияние природы транс-лиганда к NO и pH на квантовый выход реакции высвобождения NO. Наименьший квантовый выход 0,02-0,04 обнаружен для имидазола, а наибольший для P(OEt)₃, который составил 0,3. Разница была объяснена донорными свойствами лиганда: наименьшие квантовые выходы показали сильные σ-донорные лиганды, а наибольшие – π-акцепторные. При повышении pH квантовый выход реакции увеличивался в случае N-донорных лигандов в *транс*-положении к нитрозогруппе. Авторы предполагают, что при повышении pH равновесие реакции $[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)X]^{3+} = [Ru^{III}(NH_3)_4X(OH)]^{2+} + H^+$ смещается вправо, увеличивая долю формы $[Ru^{III}(NH_3)_4X(OH)]^{2+}$, которая более инертна по отношению к обратному связыванию с NO. Обратную закономерность зависимости квантового выхода реакции от pH сообщили в работе [53]. На примере комплекса $[Ru^{II}NO(salenCO_2H)Cl]$ было показано, что при уменьшении pH квантовый выход реакции увеличивается и составляет $0,5(1) \cdot 10^{-3}$, $0,9(2) \cdot 10^{-3}$, $2,6(3) \cdot 10^{-3}$, $4,8(3) \cdot 10^{-3}$ и $5,2(2) \cdot 10^{-3}$ при pH 11,0, 9,0, 7,4, 6,0 и 4,5 соответственно. Данную закономерность связали с нитрозо-нитро равновесием $[Ru^{II}NO(salenCO_2H)Cl] + H_2O = [Ru^{II}(salenCO_2H)(NO_2)Cl]^{2-} + 2H^+$, которое при понижении pH смещается в сторону нитрозо-формы. Из этого авторы делают вывод, что нитрозо-комплексы являются более эффективными донорами NO, чем нитро-комплексы.

Подводя итоги по обсуждению фотохимических свойств нитрозо- и нитрокомплексов рутения, можно подчеркнуть несколько проблем, связанных с изучением их реакционной способности в твердом теле и в растворах. Для изучения механизма изомеризации и структурных особенностей метастабильных состояний в твердом теле необходимо подбирать комплексы, удовлетворяющие ряду критериев, таких как высокая термическая стабильность и заселенность метастабильных состояний. В свою очередь, отсутствие систематических исследований, посвященных термической стабильности и заселенностям метастабильных состояний, является отдельной нерешенной проблемой. Трудности изучения реакционной способности комплексов в растворах возникают из непростой интерпретации экспериментальных данных и скудной информации о продуктах вторичного фотолиза нитрозо-комплексов. Исходя из вышесказанного, подбор соединений для изучения фото-физико-химических свойств нитрозокомплексов рутения представляет собой отдельную задачу и неразрывно связан с поиском синтетических подходов по получению комплексов.

1.8. Синтез и реакционная способность комплексов нитрозорутения с NO_2^- и N – донорными лигандами

Поскольку нитрозокомплексы рутения с координированным пиридином и нитролигандами представляют существенный интерес для изучения фотохимических свойств комплексов, дальнейший обзор будет сосредоточен на синтетическом аспекте и получении комплексов, содержащих данные и родственные лиганды, а также на химических превращениях комплексов в растворах.

Существует как минимум четыре основных подхода по получению нитрозокомплексов рутения: реакция комплекса с газообразным NO; нитрозирование комплекса азотной кислотой; превращение нитрокомплекса в нитрозокомплекс в кислых условиях; реакция комплекса с NO_2^- в кислых условиях. В простейшем случае нитрозирование раствора хлорида рутения RuCl_3 газообразным NO производится в горячей концентрированной хлороводородной кислоте в течение двух дней. Добавляя к полученному раствору стехиометрическое количество хлорида калия или аммония и упаривания раствор можно получить соответствующую комплексную анионную соль $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ [54]. В случае азотной кислоты как нитрозирующего агента методика сводится к следующему. Раствор хлорида рутения в концентрированной хлороводородной кислоте упаривают с дымящей азотной кислотой, затем упаривают ещё раз с концентрированной HCl. Полученному осадку, который используется для синтеза дальнейших нитрозокомплексов, приписывают формулу $\text{RuNOCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [55]. Превращение нитрокомплекса в нитрозопроизводное было показано в работе [56], где приводится методика синтеза *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}]^{2+}$. В качестве комплекса-предшественника используется *транс*- $[\text{RuPy}_4(\text{NO}_2)_2]$. Согласно предложенной методике, к суспензии предшественника в этаноле добавляли 3 М раствор хлороводородной кислоты и нагревали на водяной бане в течение 10 минут, после чего раствор упаривали и осаждали продукт в виде перхлоратной или гексафторфосфатной соли. Примером последнего рассматриваемого подхода служит синтез нитрозопентахлорорутената калия или натрия, который может быть получен при добавлении в раствор хлорида рутения соответствующего нитрита. Последующей обработкой раствора 6 М HCl и упариванием удается получить кристаллы $\text{M}_2[\text{RuNOCl}_5]$, где $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$ [57]. Уравнение реакции может быть записано следующим образом: $2\text{RuCl}_3 + 6\text{HCl} + 6\text{NO}_2^- = 2[\text{RuNOCl}_5]^{2-} + 2\text{Cl}^- + 3\text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$. При проведении последней описанной реакции с избытком нитрита натрия может быть получен комплекс *транс*- $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ [58].

Анализируя более детально реакцию RuCl_3 с NaNO_2 методом ЯМР на ядрах ^{99}Ru , ^{17}O и ^{15}N было обнаружено, что в растворе присутствует как минимум 9 различных форм нитрозорутения со сложным лигандным составом $\{\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NO}_2)_y\text{Cl}_z\}$, которые в избытке

нитрита переходят в *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ [59]. Дальнейшее изучение кинетики реакции показало, что замещение хлоро-лигандов нитро-лигандами в $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ происходит ступенчато и за счет аквации, а константы скорости реакции увеличиваются с каждой степенью замещения. Реакция может быть описана уравнением $[\text{RuNOCl}_5]^{2-} + 5\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-} + 5\text{Cl}^- + \text{HNO}_2$ [60],[61]. Методом ЯМР ^{15}N была оценена стабильность водного раствора $\text{Na}_2[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ [62]. Равновесными формами в растворе, помимо $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$, являются $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\text{ONO})\text{OH}]^{2-}$, которая образуется за счет нитро-нитритной изомеризации, и $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^-$, являющейся продуктом аквации татранитрокомплекса. Равновесие $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ = [\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^- + \text{HNO}_2$ может быть использовано в стратегии по получению нитрозокомплексов со смешанным лигандным составом, т.к. координированная молекула воды является более лабильным лигандом в сравнении с нитро-лигандом. С другой стороны, побочные процессы, к примеру диспропорционирование азотной кислоты $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, являющейся продуктом аквации тетранитрокомплекса, могут усложнять маршрут реакции и приводить к замещению более чем одной нитрогруппы в исходном комплексе [62]. Другим подходом, позволяющим заместить нитро-лиганды на аква, является взаимодействие нитрокомплекса с сульфаминовой кислотой согласно уравнению $[\text{M}(\text{NO}_2)_{2n}]^{k-} + n\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_n]^{n-k} + n\text{N}_2 + n\text{HSO}_4^-$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$ и Co [63]. Данный подход может быть использован и в случае нитрокомплексов рутения, что показано на примере взаимодействия $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с разным стехиометрическим количеством сульфаминовой кислоты методом ^{14}N ЯМР [64]. При взаимодействии $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ с $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в соотношении 1:1 в растворе были найдены формы $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_3]$ и $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_2]^+$ в примерном соотношении 2:1. Т.е. реакция не останавливается на удалении одной нитрогруппы, частично происходит элиминирование двух NO_2^- . Последний процесс происходит из-за подкисления среды. В случае $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ и $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ взятых в соотношении 1:2 удаление нитрогрупп происходит количественно, в спектре ЯМР доминирующей формой является $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_2]^+$. При соотношении комплекса и кислоты 1:4 интерпретация спектров осложнена шириной спектральных линий, однако, установлено, что в данных условиях происходит координация сульфамат аниона NH_2SO_3^- к рутению. Равновесной доминирующей формой в растворе является $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2\text{SO}_3)]^+$. Таким образом, количественное замещение нитрогрупп в $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ возможно только в случае соотношения $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ и $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ равных 1:2, при большем или меньшем соотношении реагентов побочные процессы, такие как координация сульфамат-иона или кислотный гидролиз координированных нитро-лигандов, приводят к смеси различных комплексных форм в растворе. Тем не менее данный подход представляет интерес для синтеза

комплексов вида $[\text{RuNOL}_n(\text{NO}_2)_{4-n}\text{OH}]^{n-2}$, где L – N-донорный лиганд, в особенности, для комплексов *цис*- $[\text{RuNOL}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$.

В прошлой части в основном были рассмотрены подходы синтеза нитрозонитрокомплексов рутения с N-донорными лигандами, где в качестве прекурсора использовался нитрозонитрокомплекс, к которому можно координировать N-донорный лиганд. В следующей части будут рассмотрены нитрокомплексы уже содержащие N-донорный лиганд, которые могут быть превращены в нитрозо-производные. Как упоминалось ранее, *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}]^{2+}$ может быть синтезирован из комплекса-предшественника *транс*- $[\text{RuPy}_4(\text{NO}_2)_2]$ обработкой последнего хлороводородной кислотой [56]. HCl в этом примере выполняет 2 роли – сдвигает равновесие $[\text{RuPy}_4(\text{NO}_2)_2] + \text{H}_2\text{O} = [\text{RuNOPy}_4\text{OH}]^{2+} + \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$ вправо [65] и координируется к рутению в *транс*-положение к NO по реакции $[\text{RuNOPy}_4\text{OH}]^{2+} + \text{HCl} = [\text{RuNOPy}_4\text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. Предшественник *транс*- $[\text{RuPy}_4(\text{NO}_2)_2]$ получают из RuCl_3 последовательной обработкой пиридином и NaNO_2 [56]. По аналогии, исходя из *транс*- $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{NO}_2)_2]$, может быть получен комплекс *транс*- $[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ [66]. С другой стороны, реакция *цис*- $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{NO}_2)_2]$ с хлороводородной кислотой дает комплекс *цис*- $[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{NO}_2]^{2+}$ [67],[68]. Как показывают данные примеры, в случае *цис*- и *транс*- изомеров, при подкислении среды происходит превращение одной нитрогруппы в нитрозогруппу, однако элиминирование второй координированной нитрогруппы происходит только в случае *транс*- изомера, что, по-видимому, связано с разной природой лиганда, находящегося в *транс* положении к NO_2 . В этой же работе показано, что комплекс *цис*- $[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{ONO}](\text{PF}_6)_2$ может быть получен как химически, так и путем термической изомеризации *цис*- $[\text{RuNO}(\text{bPy})_2\text{NO}_2](\text{PF}_6)_2$, а аналог с пиридином *цис*- $[\text{RuNO}(\text{bPy})(\text{Py})_2\text{NO}_2](\text{PF}_6)_2$ проявлять нитро-нитрито изомеризацию после red/ox активации [68]. В работе [69] был получен комплекс $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_4]$ реакцией $[\text{Ru}(\text{Bz})(\text{bPy})\text{Cl}]\text{Cl}$ с нитритом калия. Используя в дальнейшем полученное соединение в качестве предшественника, удалось получить производные с разным количеством координированного пиридина - *цис*- $[\text{Ru}(\text{bPy})(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_2]$, описанный ранее, и *гран*- $[\text{Ru}(\text{bPy})(\text{Py})(\text{NO}_2)_3]$. В дальнейшем, исследуя динамику комплекса $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_4]$ в растворе, удалось охарактеризовать и выделить ряд нитрозокомплексов, являющихся продуктами акватации и нитро-нитрито изомеризации комплекса-предшественника. $[\text{RuNO}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ (1), в котором нитрозо- и гидроксо- лиганды находятся в *транс* положении друг к другу, а нитролиганды – в *цис*- положении, был получен при длительном выдерживании предшественника в буферном растворе с $\text{pH} = 7$. Комплекс был охарактеризован методами РСА и ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{15}N . Схема превращений $[\text{Ru}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_4]^{2+}$ показана на рис. 5. При добавлении в водный раствор предшественника

60% водного раствора HPF_6 , был получен комплекс $[\text{RuNO}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_2\text{ONO}]$ (**2A**). Согласно ^{15}N ЯМР спектру полученного соединения, нитрозолиганд расположен в *транс*-положении к одному из азотов *bPy*, а два нитролиганда находятся в *цис*-положении друг к другу. При длительном выдерживании $[\text{RuNO}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_2\text{ONO}]$ в ацетоне при комнатной температуре, в растворе были обнаружены формы **2B** и **2C**, структурные формулы которых изображены на рис. 5. На этих примерах вновь показано, что природа *транс* лиганда влияет на лабильность нитрогруппы.

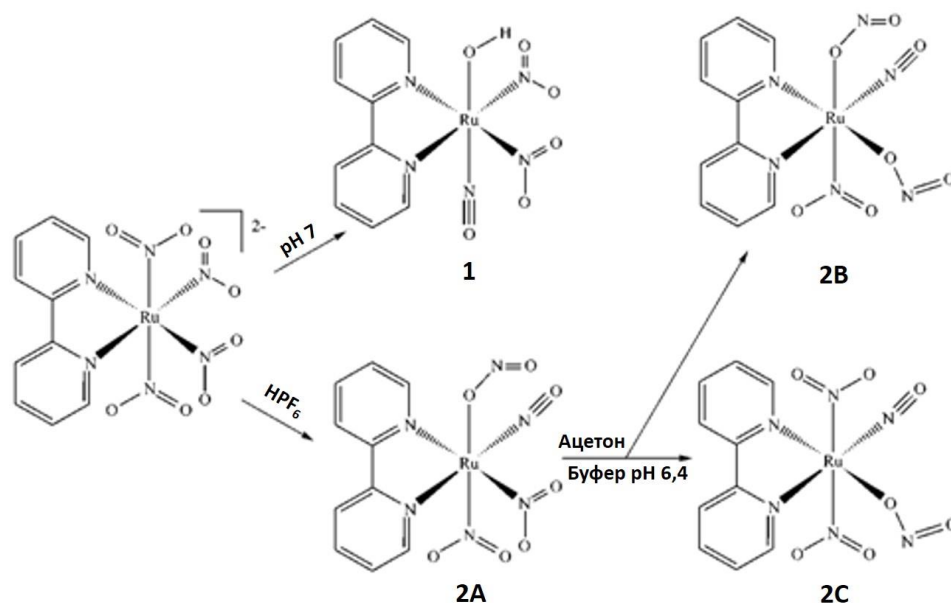


Рис. 5. Схема превращений $[\text{Ru}(\text{bPy})(\text{NO}_2)_4]^{2-}$.

Эффект *транс* влияния может быть использован как подход к получению нитрозокомплексов рутения. Наиболее однозначно этот эффект может быть интерпретирован в комплексах вида *транс*- $[\text{RuNO}L_4X]$, где *L* – N-донорный лиганд, что позволяет использовать его для получения комплексов с разной *транс*-координатой *X*-Ru-NO, варьируя лиганд *X*. Вновь возвращаясь к примеру с получением *транс*- $[\text{RuNO}Py_4Cl]^{2+}$, который может быть получен реакцией *транс*- $[\text{Ru}Py_4(\text{NO}_2)_2]$ с хлороводородной кислотой, комплекс *транс*- $[\text{RuNO}Py_4Br]^{2+}$ может быть получен при замене HCl на HBr [56]. Аналогичный комплекс с координатой HO-Ru-NO может быть получен реакцией предшественника со слабокоординирующей хлорной кислотой HClO_4 . Другим методом синтеза *транс*- $[\text{RuNO}Py_4\text{OH}]^{2+}$ является взаимодействие $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ с пиридином в несколько стадий [70]. Таким образом, полученный гидросокомплекс может быть использован как прекурсор для синтеза соединений с координатой *X*-Ru-NO, где *X* – галогенид ион. Катионный комплекс *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$ так же может быть использован в качестве подобного прекурсора. В работе [71] описано получение серии комплексов *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4X]^{2+}$, где $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ReO}_4^-$. Методики получения комплексов сводятся к обработке предшественника соответ-

ствующей кислотой при нагревании. Комплекс с координатой F-Ru-NO был получен в более агрессивных условиях реакцией предшественника с расплавом NH_4HF_2 [72]. Другим методом варьирования *транс* лиганда к NO является взаимодействие *транс*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{SO}_4)]\text{Cl}$, где L – N-донорный лиганд, с нитритом натрия после восстановления предшественника амальгамой цинка [73].

Таким образом, представленные в литературе синтетические подходы открывают широкий плацдарм для дизайна и получения новых нитрозокомплексов рутения, что позволяет решить ряд проблем, связанных с фотохимическими свойствами нитрозонитрокомплексов металлов.

Подытоживая литературный обзор, можно сформулировать некоторые заключения. Согласно экспериментальным и расчетным данным, комплексы с *транс*-координатой ON-Ru-F должны проявлять высокие температуры распада MS1, что обусловлено электроотрицательными свойствами *транс* лиганда к NO. Хотя данные комплексы являются интересными для исследования фотохимических свойств в твердом теле, методики синтеза комплексов представлены единичными примерами. В свою очередь, комплексы с высокой температурной стабильностью MS1 предоставляют возможности для детального исследования механизма фотоизомеризации нитрозогруппы. Для комплексов с N-донорными пиридиноподобными лигандами характерны как высокая заселенность метастабильных состояний, обеспечивающая возможности для структурной характеристики связевых изомеров, так и высокая цитотоксичность, обуславливающая интерес для медицинских приложений. Нитрокомплексы рутения, подобно нитрозокомплексам, способны подвергаться как связевой изомеризации, так и быть донорами биологически активного оксида азота(II), а при комбинации NO_2 и NO в одном комплексе и их близком расположении друг к другу, даже демонстрировать внутримолекулярные red/ox реакции. Приведенные свойства обуславливают интерес к получению и поиску методов синтеза нитрозокомплексов, содержащих нитро- и пиридиноподобные лиганды.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез нитрокомплексов рутения

Все реагенты и растворители, использованные в работе, относятся к категории «х.ч.». $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован из RuCl_3 по методике [74]. Изотопно обогащенная соль $\text{Na}_2[\text{Ru}^{15}\text{NO}({}^{15}\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была получена по аналогичной методике с использованием 95% $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$. Комплекс $[\text{RuNOPy}_4\text{OH}](\text{PF}_6)_2$ был синтезирован по методике [70] за исключением, что $[\text{RuNOPy}_4\text{OH}]^{2+}$ был осажден с использованием KPF_6 . Комплекс $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ был синтезирован по методике [75]. Полученные в ходе работы комплексы нитрозорутения были характеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Дифрактограммы полученных порошков комплексов совпадают с рассчитанными из данных РСА. ИК-спектры полученных комплексов подробно обсуждены в Главе 3.

$\text{PyH}[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$ (1)

Навески $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль) и $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (1 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. К полученному раствору добавляли 2 ммоль пиридина и продолжали перемешивать раствор на магнитной мешалке в течение часа. Осадок (1) выпадает сразу после добавления пиридина. Осадок фильтровали на стеклянном фильтре и промывали небольшим количеством ацетона. Кристаллы для РСА получали медленным охлаждением горячего раствора в воде. Выход $\text{PyH}[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$ составляет 30%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 26,0, Н – 2,7, N – 18,3; вычислено, %: С – 26,9, Н – 2,7, N – 18,8.

$[(\text{RuNO}(\alpha\text{-Pic})(\text{NO}_2)(\mu\text{-NO}_2))_2\text{-}\mu\text{-O}]$ (2)

Навески $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль) и $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 50 ммоль 2-пиколина и грели на водяной бане в течение часа, затем упаривали раствор при уменьшенном давлении до образования вязкого осадка. Комплекс (2) экстрагировали хлористым метиленом. Порошок и кристаллы комплекса (2) получали медленной диффузией раствора комплекса в хлористом метиле с диэтиловым эфиром. Выход $[(\text{RuNO}(\alpha\text{-Pic})(\text{NO}_2)(\mu\text{-NO}_2))_2\text{-}\mu\text{-O}]$ составил 31%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 22,7, Н – 2,6, N – 17,3; вычислено, %: С – 22,2, Н – 2,2, N – 17,7.

[(RuNOPz(NO₂)(μ-NO₂))₂-μ-O] (3)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 2 ммоль пиразина и продолжали перемешивание в течение 30 минут. Полученный после добавления пиразина осадок растворяли в ацетоне и осаждали комплекс (3) диэтиловым эфиром. Выход комплекса [(RuNOPz(NO₂)(μ-NO₂))₂μ-O] составил 2%. Комплекс был получен в виде отдельных кристаллов и охарактеризован только PCA.

цис-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH]·H₂O (4)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 50 ммоль пиридина и грели на водяной бане в течение часа. Полученную реакционную массу упаривали под уменьшенным давлением с получением твёрдого вязкого осадка. Осадок промывали водой на стеклянном фильтре и экстрагировали целевой продукт хлористым метиленом. Порошок вещества и кристаллы комплекса получали медленной диффузией раствора комплекса в хлористом метиле (или ацетонитриле) с диэтиловым эфиром (или гексаном). Выход комплекса составил 90%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 29,2, Н – 3,2, N – 16,6; вычислено, %: С – 28,8, Н – 3,1, N – 16,8.

цис-[RuNO(β-Pic)₂(NO₂)₂OH] (5)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 50 ммоль 3-пиколина и грели на водяной бане в течение часа. Полученную реакционную массу упаривали под уменьшенным давлением с получением твёрдого вязкого осадка. Осадок промывали водой на стеклянном фильтре и экстрагировали целевой продукт хлористым метиленом. Порошок вещества и кристаллы комплекса получали медленной диффузией раствора комплекса в хлористом метиле (или ацетонитриле) с диэтиловым эфиром (или гексаном). Выход комплекса составил 72%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 33,6, Н – 3,6, N – 16,4; вычислено, %: С – 33,9, Н – 3,3, N – 16,5.

цис-[RuNO(γ-Pic)₂(NO₂)₂OH] (6)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 50 ммоль 4-пиколина и грели на водяной бане в течение часа. Полученную реакционную массу упаривали под уменьшенным

давлением с получением твёрдого вязкого осадка. Осадок промывали водой на стеклянном фильтре и экстрагировали целевой продукт хлористым метиленом. Порошок вещества и кристаллы комплекса получали медленной диффузией раствора комплекса в хлористом метиле (или ацетонитриле) с диэтиловым эфиром (или гексаном). Выход комплекса составил 76%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 32,4, Н – 3,5, N – 15,9; вычислено, %: С – 33,7, Н – 3,5, N – 16,4.

цис-[RuNOPz₂(NO₂)₂OH] (7)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 10 ммоль пиразина и грели на водяной бане в течение часа. Полученную реакционную массу упаривали под уменьшенным давлением с получением твёрдого вязкого осадка. Осадок промывали водой на стеклянном фильтре и экстрагировали целевой продукт хлористым метиленом. Порошок вещества и кристаллы комплекса получали медленной диффузией раствора комплекса в хлористом метиле (или ацетонитриле) с диэтиловым эфиром (или гексаном). Выход комплекса составил 76%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 23,6, Н – 2,1, N – 24,0; вычислено, %: С – 24,0, Н – 2,3, N – 24,5.

цис-[RuNO(3-CN-Py)₂(NO₂)₂OH] (8)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (2 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. К полученному раствору добавляли 4 ммоль 3-цианопиридина (3-CN-Py) и перемешивали без нагрева в течение трех часов. Выпавший целевой продукт отделяли на стеклянном фильтре. Порошок вещества и кристаллы комплекса получали медленной диффузией раствора комплекса в ацетонитриле с диэтиловым эфиром. Выход комплекса составил 25%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 31,9, Н – 2,3, N – 21,5; вычислено, %: С – 32,2, Н – 2,0, N – 21,9.

транс-[RuNOPy₂(NO₂)(ONO)OH] (9)

Навески Na₂[RuNO(NO₂)₄OH]·2H₂O (1 ммоль) и NH₂SO₃H (3 ммоль) растворяли в 1 мл воды в колбе и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. К полученному раствору добавляли 100 ммоль пиридина и грели на водяной бане в течение 6 часов. Кристаллы целевого комплекса отделяли на стеклянном фильтре и промывали водой. Выход комплекса составил 5%. Из фильтрата удастся выделить комплекс (4) с выходом 45-60%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 29,2, Н – 3,2, N – 16,5; вычислено, %: С – 28,8, Н – 3,3, N – 16,8.

(NH₄)[RuNOPy₃(μ-O)]₂(PF₆)₃ (10)

Навески [RuNOPy₂(NO₂)₂OH]·H₂O (0,5 ммоль) и NH₂SO₃H (0,5 ммоль) растворяли в 3 мл воды в колбе и перемешивали с нагревом на водяной бане в течение 30 мин. К раствору добавляли 1,5 ммоль пиридина и продолжали греть в течение часа. После добавления к раствору 3 ммоль NH₄PF₆ получали вязкий осадок целевого комплекса, который перекристаллизовывали из водно-ацетонового раствора упариванием при комнатной температуре. Выход комплекса составил 30%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 29,9, Н – 2,7, N – 10,7; вычислено, %: С – 29,5, Н – 2,8, N – 10,3.

транс-[RuNOPy₄F](ClO₄)₂ (11)

Навеску [RuNOPy₄OH](PF₆)₂ (1 ммоль) растворяли в 15 мл концентрированной плавиковой кислоты в полипропиленом стакане, закрывали полипропиленовой крышкой и нагревали на масляной бане при 100 °С в течение 6 часов. После 6 часов полипропиленовую крышку убрали со стакана и испаряли плавиковую кислоту. Полученный вязкий осадок охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в эксикаторе с КОН в течение дня. Осадок промывали диэтиловым эфиром и растворяли в 5 мл концентрированной хлорной кислоты. Целевой продукт осаждали 100 мл диэтилового эфира и отделяли на стеклянном фильтре. Полученный желтый порошок перекристаллизовывали из воды. Выход комплекса составил 75%. Данные элементного анализа, найдено, %: С – 36,5, Н – 2,8, N – 10,2, F – 2,8; вычислено, %: С – 36,1, Н – 3,0, N – 10,5, F – 2,9.

транс-[RuNO(NH₃)₄F]SiF₆ (12)

Навеску [RuNO(NH₃)₄OH]Cl₂ (2 ммоль) растворяли в 10 мл концентрированной плавиковой кислоты в полипропиленом стакане, закрывали полипропиленовой крышкой и нагревали на масляной бане при 100 °С в течение 30 часов. После 30 часов полипропиленовую крышку убрали со стакана и испаряли плавиковую кислоту. Полученный желтый осадок охлаждали до комнатной температуры и промывали диэтиловым эфиром. Осадок растворяли в воде в стеклянной пробирке и получали кристаллы целевого комплекса. Выход продукта близкий к количественному. Данные элементного анализа, найдено, %: Н – 3,6, N – 19,7, F – 37,2; вычислено, %: Н – 3,4, N – 19,4, F – 36,9.

2.2. Приготовление растворов для ¹⁵N ЯМР

Раствор **I** – смесь Na₂[Ru¹⁵NO(¹⁵NO₂)₄OH]·2H₂O (0,128 ммоль) и NH₂SO₃H (0,256 ммоль) в 0,6 мл воды, которую перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут. Раствор **II** – смесь раствора Ba(NO₃)₂ (0,262 ммоль) в 1 мл воды и раствора **I**. Осадок BaSO₄ (58 мг, 0,252 ммоль, 98,4%) был отделён. Раствор **III** – смесь 200 мкл пиридина (2,53 ммоль)

и раствора **II**. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Небольшое количество жёлтого осадка было отделено перед экспериментом ЯМР. Раствор **IV** – смесь 200 мкл пиридина (2,53 ммоль) и раствора **I**. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Небольшое количество жёлтого осадка было отделено перед экспериментом ЯМР. Раствор **V** получен нагреванием раствора **IV** на водяной бане в течение 1 часа. Небольшое количество жёлтого осадка было отделено перед экспериментом ЯМР. Нагрев раствора **III** на водяной бане дает идентичный спектр для раствора **V**. Раствор **VI** приготовлен аналогично раствору **II** в соотношении $\text{Na}_2[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{}^{15}\text{NO}_2)_4\text{OH}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,13 ммоль) : $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 1 : 1$. Раствор **VII** приготовлен из раствора **VI** с добавлением 100 мкл пиридина. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут, осадок отделяли фильтрованием. Раствор **VIII** приготовлен из свежесосаждённого $\text{RuH}[\text{Ru}^{15}\text{NO}^{15}(\text{NO}_2)_2^{15}(\text{ONO})\text{PyOH}]$ (50 мг) в 0,8 мл ДМСО. Раствор **IX** приготовлен аналогично **II** и **VI** с мольным соотношением $\text{Na}_2[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{}^{15}\text{NO}_2)_4\text{OH}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,13 ммоль) : $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 3 : 3$. Раствор **X** – смесь **IX** и 200 мкл пиридина. Полученный раствор грели на водяной бане в течение 6 часов при перемешивании, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием.

2.3. Физические и расчетные методы

ИК, УФ-вид и Раман-спектроскопия

Съёмки ИК-спектров образцов проводились на спектрометрах ФТ 801, VERTEX 80v и Nicolet 5700. Инфракрасные спектры были сняты в области волновых чисел 400-4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . Образцы для съёмки спектров были подготовлены путем прессования порошков комплексов с КВг в таблетки. Для съёмки спектров при низких температурах была использована криоячейка Oxford Optistat V01, позволяющая работать при 9-320 К. УФ-вид спектры растворов были зарегистрированы на спектрофотометре PG Instruments T60. В качестве растворителей использовались вода, ДМСО, этанол и ацетонитрил. Съёмка растворов проводилась в кварцевых кюветах 0,5 см. УФ-вид спектры комплексов в таблетках КВг или монокристаллов комплексов регистрировались с помощью спектрофотометра Varian CARY 4000 используя криоячейку Oxford Optistat V01. Раман спектры получали с помощью спектрометра Horiba LabRAM HR Evolution с детектором CCD Symphony (Jobin Yvon) 2048 пикселей. Для возбуждения использовались лазеры с длиной волны 633 нм (He-Ne, 1 мВт) и 457 нм (Ar, 0,1 мВт). Съёмку образцов проводили в индиевой таблетке в криостате при температуре 80 К.

ЯМР и ЭПР спектроскопия

Съёмку спектров на ядрах ^{15}N проводили при комнатной температуре на спектрометре Avance 500, 50.7 МГц. Полученные спектры ЯМР обрабатывали с помощью пакетов программ Nuts и ACD Labs. В качестве эталонов использовались растворы 1 М KNO_3 и CH_3NO_2 в экспериментах с сульфаминовой кислотой и в экспериментах с облучением соответственно. В экспериментах с облучением в качестве растворителя использовался $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. ЭПР спектры замороженных растворов комплексов в ДМСО и ацетонитриле до и после облучения были получены на спектрометре Varian E-109 при 77 К. Значения g-факторов посчитаны относительно 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила с $g = 2,0036$.

Рентгеновские методы

Съёмку монокристаллов комплексов проводили при 298 или 100 К К Mo-K_α излучением с графитовым монохроматором ($\lambda=0,71071 \text{ \AA}$) на автоматических дифрактометрах Bruker APEX DUO, Bruker Nonius X8ApeX и Rigaku Oxford Diffraction SuperNova оборудованных CCD детекторами. Фотокристаллографические эксперименты проводили при 80-100 К. Структуры решены прямым методом с уточнением методом наименьших квадратов в пакетах программ SHELXTL и Olex². Съёмку поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Регистрация дифрактограмм проводилась в диапазоне углов 2θ от 5 до 60°.

Элементный анализ

Определение массовой доли С, Н, N в образцах проводили на автоматизированном элементном анализаторе Euro EA 3000. Содержание фтора определялось методом Shoniger.

Дифференциальная Сканирующая Калориметрия

Для получения кинетических параметров и тепловых эффектов реакций изомеризации использовался сканирующий дифференциальный калориметр NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Масса навесок образцов составляла 1-3 мг. Скорость теплового потока варьировалась в интервале 4 – 15 К/мин. Эксперименты проводились в температурном диапазоне 130 – 360 К в токе аргона. Полученные данные обрабатывались с помощью пакета Netzsch Proteus Analysis.

Фотодиоды

Для облучения образцов – комплексов в KBr или монокристаллов комплексов, использовались LED с длинами волн в диапазоне 300 – 1050 нм с оптической мощностью 15-400 мВт.

Спектроскопия с временным разрешением

Для возбуждения образца (монокристалл комплекса или комплекс в KBr) использовался импульсный лазер Surelite II-10 Nd-YAG с оптическим осциллятором OPO SLOPO+.

Протяженность импульса лазера составляла 3-5 нс, частота - 10 Нз. Длина волны возбуждения ОРО варьировалась в диапазоне 400-700 нм. Для измерения поглощения использовались LED с длинами волн 532, 635 и 685 нм. В качестве детектора изменения поглощения использовался Femto Messtechnik GmbH 200MHz Si-Pin. В качестве фильтров использовались оптические фильтры OG515 и OG590.

ТФП расчеты

Расчеты были проведены в пакете ADF2016 [76]. Для оптимизации геометрий комплексов использовался функционал VP86 с базисом TZP [77],[78]. Для комплексов с открытой электронной оболочкой использовалось приближение ZORA со спин – разупорядочением [79]. УФ-вид спектры были рассчитаны с использованием методов Davidson и COSMO [80].

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

3.1. Исследование реакций $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с сульфаминовой кислотой и пиридином методом ^{15}N ЯМР

Для направленного синтеза нитрозокомплексов рутения с разным количеством координированных нитро-лигандов и пиридина исследовались водные растворы комплекса $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ и сульфаминовой кислоты, смешанных в разных молярных соотношениях (см. экспериментальную часть). Исследование проводилось методом ^{15}N ЯМР. При отнесении пиков в спектрах ЯМР мы руководствовались следующими критериями:

- 1) Соотношение интегральных интенсивностей пиков ЯМР;
- 2) Разные области спектра соответствуют положению хим. сдвигов определенных лигандов, а именно: 200 - 230 мд - (ONO), 60 - 100 мд – (NO_2), -50 – 0 мд - (NO);
- 3) Наиболее сильное влияние на хим. сдвиг пика оказывает природа *транс*-партнера;
- 4) Возможные пути превращения в изучаемых растворах.

Процентные доли форм определялись из интегральных интенсивностей, соответствующих пикам NO. Отнесение пиков и процентная доля форм приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Хим. сдвиги в ^{15}N ЯМР спектрах и процентные доли (в скобках) комплексных форм в растворах I-X
(H_2O – водный раствор, ДМСО – раствор в ДМСО)

	Форма	ONO	NO_2	NO
$n(\text{Ru}):n(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 1:2$				
I(H_2O)	A $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)]^-$ (68)	-	66.6 64.7	-19.7
	B $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_2]^+$ (32)		60.9	-23.9
II(H_2O)	B $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_2]^+$	-	60.4	-23.6
III(H_2O)	C $[\text{RuNOPy}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]^+$	-	85.2 81.9	-35.2
IV(H_2O)	C $[\text{RuNOPy}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]^+$ (28)	-	85.2 81.4	-35.3
	D $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})]^{2-}$ (72)		88.5 80.6	-35.1
V(H_2O)	E $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$	-	85.1	-36.7
$n(\text{Ru}):n(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 1:1$				
VI(H_2O)	H $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_3\text{ONO}]^-$ (17)	201.3	88.6 82.2	-14.5
	I $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})_2]^-$ (3)	203.0	84.0	-8.8
	J $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})]$ (38)	202.1	79.4 65.7	-14.7
	B $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_2]^+$ (21)		62.2	-26.4
	K $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_3]$ (17)		85.3 65.4	-24.6
	L $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_4]^-$ (3)		87.1	-24.9
VII(H_2O)	G $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^-$ (51)	-	94.2 84.6	-37.7
	M $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ (18)	-	93.6	-37.8

	N [RuNO(NO ₂) ₃ (ONO)OH] ²⁻ (9)	209.3	95.9 90.1	-32.4
	He отнесено	209.0	86.7 – 87.2	-33.7
VIII (ДМСО)	F [RuNOPy(NO ₂) ₂ (ONO)OH] ⁻ (73)	205.1	80.3 71.3	-16.4
	G [RuNOPy(NO ₂) ₃ OH] ⁻ (27)	-	91.5 80.6	-37.1
n(Ru):n(NH ₂ SO ₃ H) = 1:3				
IX(H₂O)	B [RuNO(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₂] ⁺ (65)	-	58.7	-22.1
	He отнесено		70.0 60.7	-20.4
			62.2 62.9	-19.8
X(H₂O)	E [RuNOPy ₂ (NO ₂) ₂ OH] (60)	-	81.9	-37.1
	P [RuNOPy ₃ (NO ₂)OH] ⁺ (31)	-	82.4	-38.1
	O [RuNOPy ₂ (NO ₂)(ONO)OH] (9)	206.8	85.0	-34.4

3.1.1. МОЛЬНОЕ ОТНОШЕНИЕ Ru : NH₂SO₃H = 1 : 2

Согласно данным ¹⁴N ЯМР [64] взаимодействие [Ru(NO)(NO₂)₄OH]²⁻ с NH₂SO₃H в мольном соотношении 1 : 2 при комнатной температуре даёт смесь аква- нитрокомплексов гран-[RuNO(H₂O)₃(NO₂)₂]⁺ с NO₂ группами в *цис* положении. В спектре ¹⁴N ЯМР данного водного раствора присутствует 2 пика в области 75 и -19 мд, которые отвечают NO₂ и NO группам соответственно. Относительная интенсивность пиков составляет 2 : 1. В более поздней работе [62] исследование данной системы было изучено с помощью ¹⁵N ЯМР, где в спектре так же присутствуют 2 пика в области 60,4 (NO₂) и -23,6 мд (NO).

В спектре **I** (рис. 6), соответствующем реакционной смеси Na₂[Ru(NO)(NO₂)₄OH] : NH₂SO₃H = 1 : 2, присутствует две различные формы **A** и **B**. Относительное отношение интенсивностей в области NO пиков для форм **A** и **B** составляет 68 и 32%. Для обеих форм положение NO₂ сигналов соответствует O₂N-Ru-O координате. Формой **B** является гран-[RuNO(H₂O)₃(NO₂)₂]⁺. Форма **A** представляет собой несимметричный комплекс [RuNO(H₂O)₂(NO₂)₂(SO₄)⁻ с координированным через атом кислорода сульфат (или гидросульфат) ионом. При добавлении к данной реакционной смеси стехиометрического количества Ba(NO₃)₂ образуется осадок BaSO₄, а в спектре **II** присутствует 2 пика, относящихся к форме **B**. Добавление пиридина к раствору **II** с перемешиванием в течение 30 мин. при комнатной температуре даёт форму **C**, относящуюся к комплексу [RuNOPy(H₂O)(NO₂)₂(OH)] (спектр **III**). В спектре **III** присутствует несколько пиков, относящихся к минорным продуктам в области 85,2 и 81,2 мд, их суммарная интегральная интенсивность относительно NO₂ составляет 20%. После нагревания данной реакционной смеси в течение 1 часа при 85 °C в спектре **V** присутствует только один набор пиков, относящихся к *цис*-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH] (**E**). Пик в области 85,1 мд относится NO₂ группе в *транс* положении пиридину, а пик в области -36,7 мд – к NO группе в *транс* положении к OH, причём интенсивность пика NO₂ в два раза больше интенсивности NO. Стоит заметить,

что хим. сдвиги в ^{15}N ЯМР спектре сдвигаются при смене растворителя. Так, спектр комплекса *cis*- $[\text{RuNO}\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ в хлористом метиле имеет пики в области 76,4 (NO_2) и -39,1 (NO) мд.

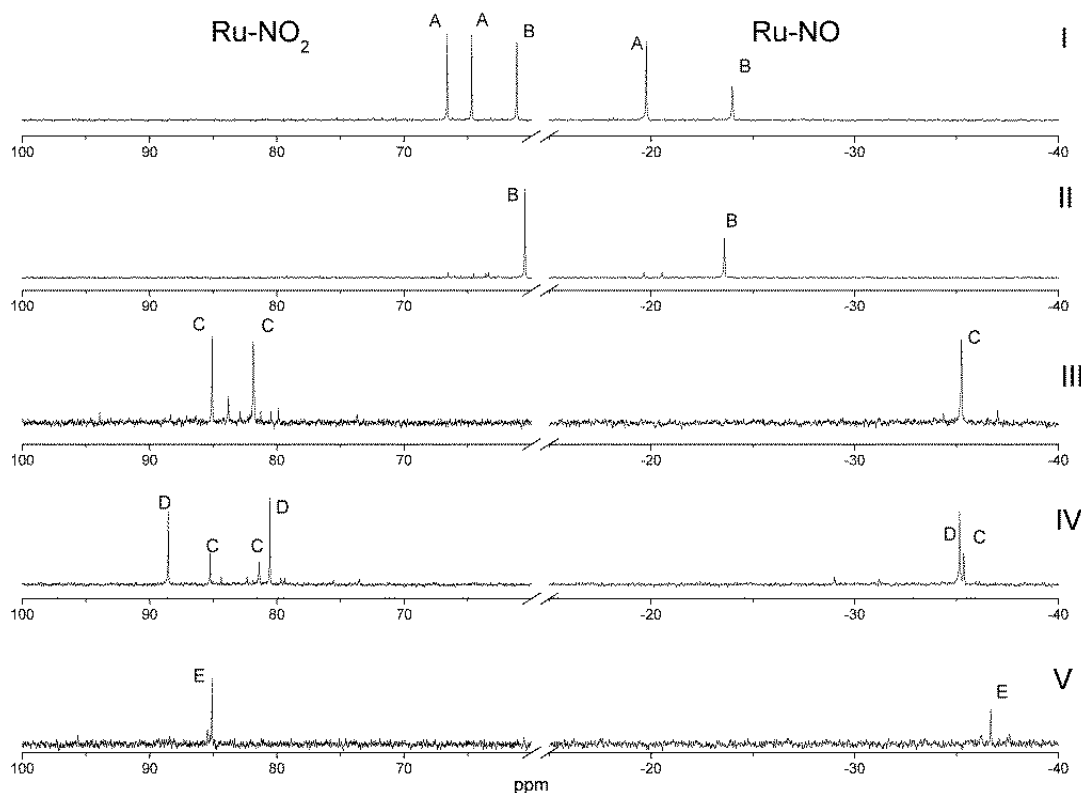


Рис. 6. ^{15}N ЯМР спектры растворов I-V.

Основываясь на близком расположении пиков для **C** (85,2 мд) и **E** (85,1 мд) мы предполагаем, что оба сигнала отвечают нитро-лиганду, находящемуся в *транс* положении к пиридину. Таким образом, второй сигнал (81,2 мд) для формы **C** отвечает координате $\text{O}_2\text{N-Ru-H}_2\text{O}$. Раствор **IV**, приготовленный после добавления пиридина к раствору **I** без удаления SO_4^{2-} , включает в себя два набора пиков в ^{15}N ЯМР спектре, относящихся к двум доминирующим формам **C** и **D** с относительной интегральной интенсивностью 30 и 70%. Хим. сдвиги, относящиеся к форме **C** в спектре **IV**, очень близки к спектру **III** (85.2 мд - $\text{O}_2\text{N-Ru-Py}$, 81.4 мд - $\text{O}_2\text{N-Ru-H}_2\text{O}$ and -35.3 мд – ON-Ru-OH). Пики формы **D** относятся к комплексу $[\text{RuNO}\text{Py}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)\text{OH}]^-$ ($\text{O}_2\text{N-Ru-Py}$ – 88.5 мд, $\text{O}_2\text{N-Ru-SO}_4$ – 80.6 мд, ON-Ru-OH – 35.1 мд). Как правило, сульфат – ион является слабым лигандом и может координироваться только в концентрированных растворах серной кислоты [81], в то время как в наших экспериментах концентрация SO_4^{2-} не превышает 0,5 М. Нагревание раствора **IV** в течение 1 часа, как в случае раствора **III**, ведёт к образованию комплекса *cis*- $[\text{RuNO}\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$.

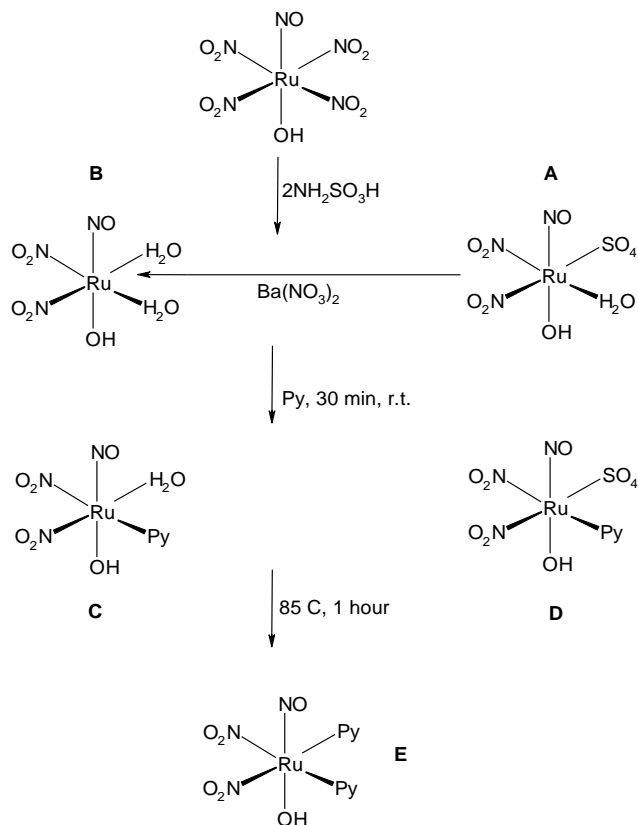


Рис. 7. Схема превращения для комплекса *цис*-[RuNO(NO₂)₂Py₂OH].

3.1.2. МОЛЬНОЕ ОТНОШЕНИЕ RU : NH₂SO₃H = 1 : 1

Реакционная смесь после взаимодействия Na₂[RuNO(NO₂)₄OH] с одним эквивалентом сульфаминовой кислоты аналогично растворам **I**, **IV** включает в себя формы, содержащие координированный сульфат – анион. Можно говорить по крайней мере о трёх формах, содержащих координированный сульфат, однако интенсивность и положение пиков не позволяют отнести их к какой – либо конкретной форме.

Спектр раствора **VI** (рис. 8) имеет шесть пиков в области NO (-50 – 0), следовательно, в растворе присутствует шесть различных комплексных форм рутения. Доминирующей формой является нейтральный комплекс *цис*-[RuNO(H₂O)₂(NO₂)₂(ONO)] (**J**), с относительной интегральной интенсивностью 40%. Доли форм *цис*-[RuNO(H₂O)₃(NO₂)₂]⁺ (**B**), [RuNO(H₂O)₂(NO₂)₃] (**K**), [RuNO(H₂O)(NO₂)₃(ONO)]⁻ (**H**) находятся в диапазоне 17-21%. Два оставшихся пика в области NO могут быть отнесены к формам *цис*-[RuNO(H₂O)(NO₂)₂(ONO)₂]⁻ (**I**) (-8.8 – Ru-NO, 84.4 – O₂N-Ru-ONO, 202.6 – ONO-Ru-NO₂) и [RuNO(H₂O)(NO₂)₄]⁻ (**L**) (-25.0 – Ru-NO, 87.8 – Ru-NO₂). Соотношение суммарных интегральных интенсивностей в области ONO и NO₂ к сумме сигналов в области NO $\Sigma(I_{\text{NO}_2}+I_{\text{ONO}})/\Sigma I_{\text{NO}}=3,08$, это значит, что удаление координированных NO₂ происходит стехиометрически. 60% комплексных форм находится в тринитро и динитро-нитрито формах

(**J**, **K**), остальная часть диспропорционирует на формы, включающие две (**B**) и четыре (**H**, **I**, **L**) нитрогруппы.

При добавлении пиридина к раствору **VI** происходит образование осадка $\text{PyH}[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$ с выходом 30-35% (см. экспериментальную часть – синтез комплекса (**1**)), таким образом, форма **J** практически количественно переходит в форму $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]^-$ после добавления пиридина. Спектр фильтрата **VII** имеет три интенсивных и несколько минорных пиков в области NO_2 и четыре сигнала в области NO , а также очень слабый пик в области ONO . Согласно количеству пиков NO , раствор содержит четыре различные комплексные формы. Наиболее интенсивные пики соответствуют форме $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^-$ (**G**). Эта форма составляет 50% всех форм в данном растворе и является продуктом замещения H_2O на пиридин в форме **K** и ONO на пиридин в форме **H**. Доля аниона $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ (**M**) составляет 18%. Эта форма может быть образована из **H** и **I** после NO_2 - ONO изомеризации и из формы **L** после депротонирования. Последний набор сигналов относится к форме $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\text{ONO})\text{OH}]^{2-}$ (**N**). Широкий пик в области -33,7 мд (22% от общей интегральной интенсивности), ряд малоинтенсивных пиков в области 86,7 - 87,2 мд и 209 мд не отнесены. Таким образом, добавление пиридина приводит к замене $\text{Py} - \text{H}_2\text{O}$ и нитрито-нитро изомеризации. Согласно литературным данным, механизм нитро-нитрито изомеризации может включать в себя фотоиндуцируемую [44], термоили электрохимическую [68] активацию. В нашем случае изомеризация обусловлена кислотным катализом [82], повышение pH при добавлении пиридина приводит к обратной ONO-NO_2 изомеризации.

Спектр ^{15}N ЯМР раствора $\text{PyH}[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$ в ДМСО содержит два набора пиков, относящихся к формам $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})(\text{OH})]^-$ (**F**) и $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})]^-$ (**G**). Пул пиков формы **F** включает в себя пики в области 205.2 мд (ONO), 80.4 мд ($\text{O}_2\text{N-Ru-Py}$), 71.3 мд ($\text{O}_2\text{N-Ru-ONO}$), -16.7 мд (NO). Форме **G** соответствуют пики 91.5 мд ($\text{O}_2\text{N-Ru-NO}_2$), 80.7 мд ($\text{O}_2\text{N-Ru-Py}$), -37.1 мд (NO). Комплекс $\text{PyH}[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$ согласно РФА является однофазным, порошковая дифрактограмма совпадает с теоретической, построенной по данным для монокристалла, следовательно, форма $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})]^-$ появляется в растворе после растворения в ДМСО.

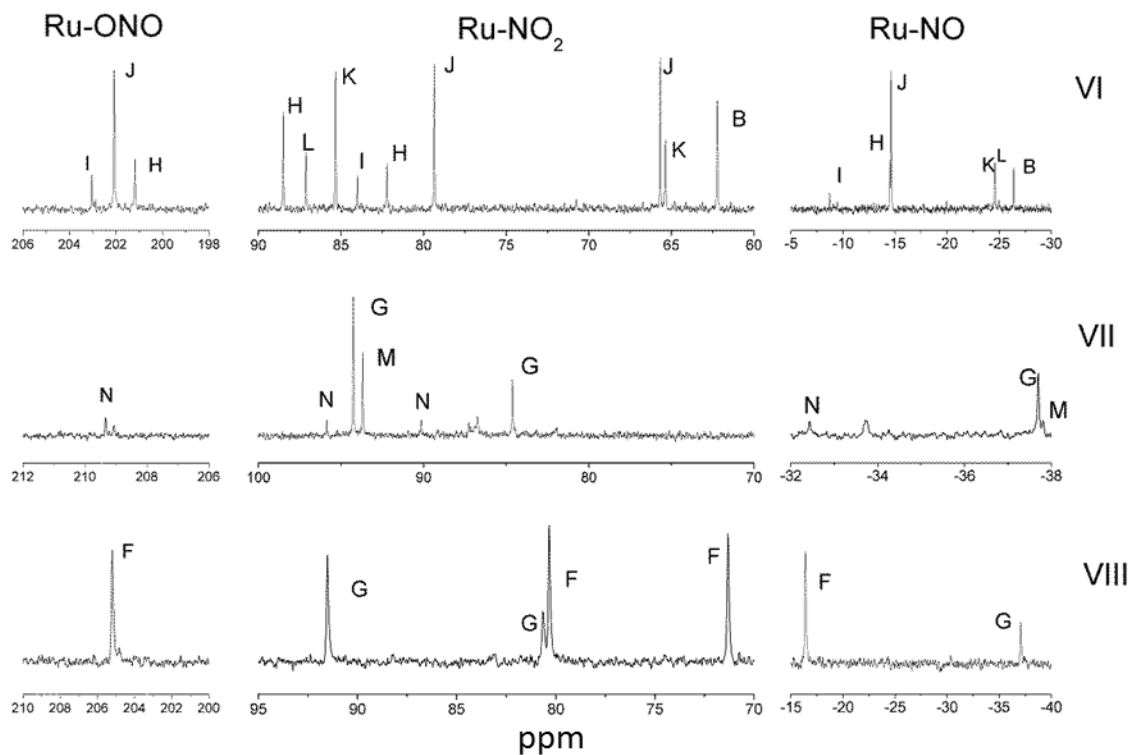


Рис. 8. ^{15}N ЯМР спектры растворов VI-VIII.

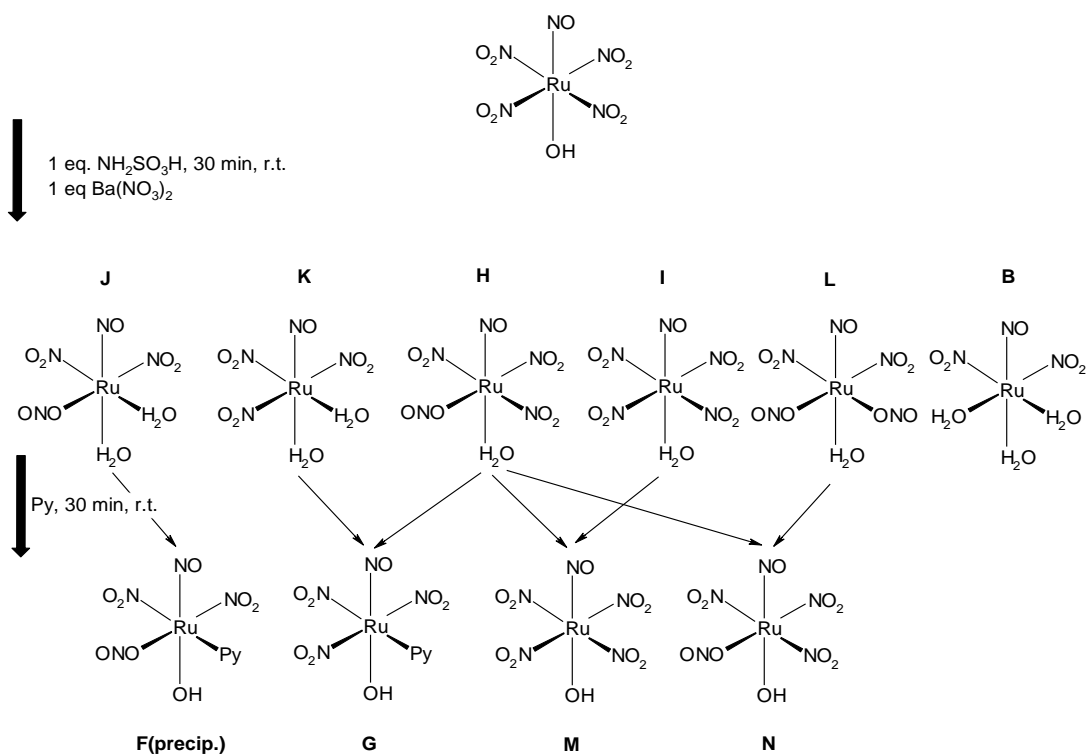


Рис. 9. Схема превращений форм для реакционной смеси $\text{Ru}:\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}=1:1$.

3.1.3. МОЛЬНОЕ ОТНОШЕНИЕ Ru : NH₂SO₃H = 1 : 3

¹⁵N ЯМР спектр раствора реакционной смеси Na₂[RuNO(NO₂)₄OH] с тремя эквивалентами сульфаминовой кислоты и последующим добавлением Ba(NO₃)₂ показан на рис. 10. Отношение интенсивностей $\Sigma I_{NO_2}/\Sigma I_{NO} = 2.01:1$, что говорит о том, что в ходе эксперимента (25 °С, 30 мин.) из координационного полиэдра удалось удалить только 2 эквивалента NO₂, для удаления третьего эквивалента необходимо увеличивать температуру либо увеличивать время проведения реакции. Тем не менее, спектр раствора **IX** отличается от спектра **II**, приготовленного в тех же условиях с молярным соотношением Ru:NH₂SO₃H = 1:2. Доминирующей формой раствора **IX** является *цис*-[RuNO(H₂O)₃(NO₂)₂]⁺ (**B**), имеется ещё две формы с отношением $\Sigma I_{NO_2}/\Sigma I_{NO}$ близким к 2. В растворе присутствуют ионы NO₃⁻ и NH₄⁺, образующийся за счёт гидролиза NH₂SO₃H, за счёт этого могут присутствовать формы [RuNO(H₂O)₂(NO₂)₂X] (X= NO₃⁻ и NH₃), подобно форме **D**. Дальнейший нагрев реакционной смеси (85 °С, 6 часов) с пиридином ведёт к раствору **X**, который содержит две основные формы [RuNOPy₂(NO₂)₂OH] (**E**) и [RuNOPy₃(NO₂)OH]⁺ (**P**). Минорные пики 206.8, 85.0 и -34.4 мд относятся к форме **O** ([RuNOPy₂(NO₂)(ONO)OH]).

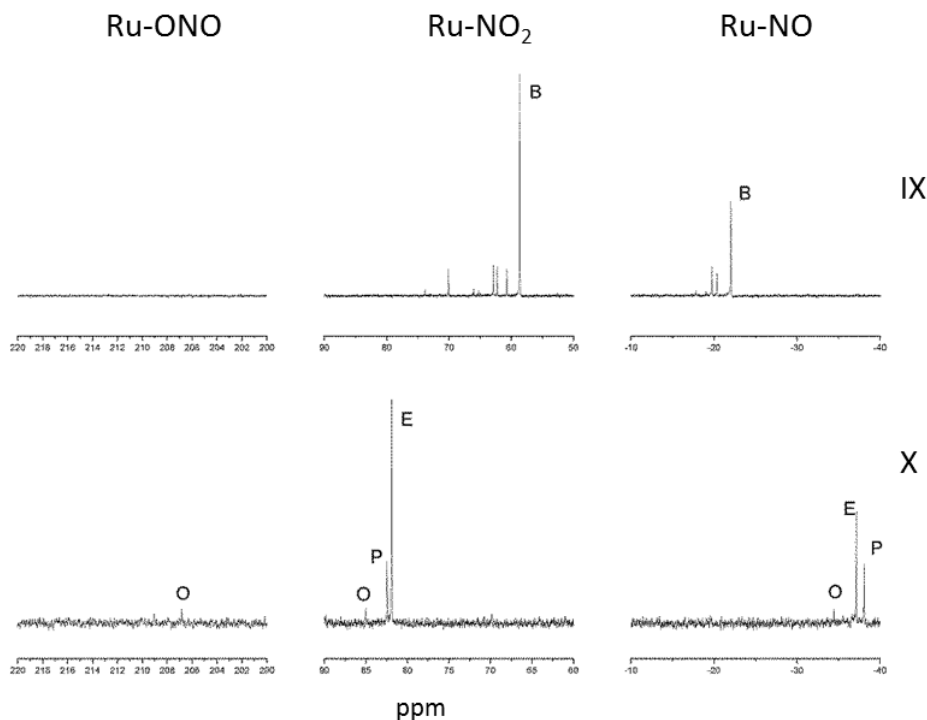


Рис. 10. ¹⁵N ЯМР спектры растворов **IX-X**.

Таким образом, согласно данным ¹⁵N-ЯМР, можно сделать следующие выводы:

Реакция [RuNO(NO₂)₄OH]²⁻ с одним эквивалентом сульфаминовой кислоты приводит к количественному удалению одной нитрогруппы в виде N₂, и сопровождается частичным перераспределением лигандов с образованием диаква-форм, а также частичной нитро-нитритной изомеризацией. Доминирующей формой в растворе является

[RuNO(H₂O)₂(NO₂)₂(ONO)], при обработке пиридином эта форма образует анион [RuNOPy(NO₂)₂(ONO)(OH)]⁻, который осаждается в виде пиридиниевой соли.

Реакция [RuNO(NO₂)₄OH]²⁻ с двумя эквивалентами сульфаминовой кислоты приводит к количественному образованию *цис*-[RuNOL₂(H₂O)(NO₂)₂] (L = H₂O, SO₄²⁻), взаимодействие этих форм с пиридином приводит к полному удалению лабильных лигандов и образованию комплекса [RuNOPy₂(NO₂)₂OH]

В отличие от литературных данных, полученных при длительном выдерживании растворов, при коротких (30 мин) временах реакция [RuNO(NO₂)₄OH]²⁻ 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*-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH], а также частичное удаление еще одной нитрогруппы [83].

3.2. Синтез и кристаллические структуры комплексов с NO₂⁻ и N-гетероциклическими лигандами

3.2.1. КОМПЛЕКСЫ С ОДНИМ КООРДИНИРОВАННЫМ N – ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

PuH[RuNOPy(NO₂)₂(ONO)OH] (1)

Как было показано методом ¹⁵N ЯМР, при реакции Na₂[RuNO(NO₂)₄OH] и NH₂SO₃H в стехиометрии 1:1, доминирующей в растворе формой является *цис* - [RuNO(H₂O)₂(NO₂)₂(ONO)], которая при взаимодействии с пиридином при комнатной температуре быстро переходит в [RuNOPy(NO₂)₂(ONO)OH]⁻, осаждающуюся в виде пиридиниевой соли (рис. 11).

В комплексе PuH[RuNOPy(NO₂)₂(ONO)OH] атом рутения находится в октаэдрическом окружении с *транс*-координатой ON-Ru-OH, нитро – лиганды находятся в *цис* – положении друг к другу. Комплексная частица представляет собой анион, в качестве катиона выступает катион пиридиния. В кристалле комплексные частицы упакованы в стопки таким образом, что плоскости пиридиновых колец параллельны друг другу, катионы пиридиния так же упакованы в стопки. Расстояния между пиридиновыми кольцами в стопках составляют ≈4 Å.

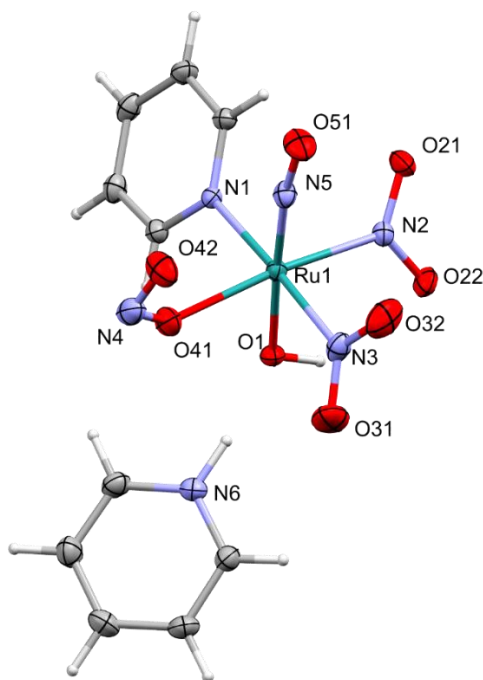


Рис. 11. Структура комплекса $\text{PyH}[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$.

Длина связи Ru-NO в комплексе является самой короткой из всех длин Ru-NO в полученных комплексах и составляет 1,709(2) Å. Расстояние N5-O51 составляет 1,122(3) Å. Связь N4-O42 в нитритогруппе расположена параллельно нитрозогруппе, угол O41-Ru-N5 составляет 100,9(1)°. Так как комплексный анион несимметрично окружен катионами пиридиния, в нитрогруппах расстояния N-O неэквивалентны. С тех сторон, где катион пиридиния ближе расположен к нитрогруппам, расстояния N-O составляют 1,187(4) и 1,161(3) Å, в остальных случаях расстояния составляют 1,233(3) и 1,222(3) Å. Атом водорода, протонирующий атом азота катиона пиридиния, находится на расстоянии 1,6(1) Å от атома кислорода гидроксогруппы, образуя водородную связь. Расстояние Ru-N1 составляет 2,130(2) Å. Интересно заметить, что расстояния Ru-N2 и Ru-O41 составляют 2,154(3) и 2,157(3) Å соответственно, что почти на 0,1 Å больше, чем для аналогичных расстояний в комплексе *транс*-[RuNOPy₂(NO₂)(ONO)OH]. Расстояние Ru-N3 составляет 2,060(2) Å, Ru-O1 - 1,910(2) Å.

В ИК-спектре полученного соединения присутствуют характеристические полосы поглощения, представленные в табл. 4. Полоса поглощения валентного колебания нитрит лиганда в области 1420 см⁻¹ перекрывается с интенсивной полосой поглощения $\nu(\text{NO}_2)$, т.к. в спектре имеется небольшое плечо. В области 922 см⁻¹ спектра имеется полоса поглощения, отвечающая деформационному колебанию гидроксогруппы.

Т а б л и ц а 4

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре комплекса (1)

Тип колебания	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{Py})$	$\nu(\text{ONO})$	$\nu(\text{NO}_2)$	$\delta(\text{NO}_2)$
Частота, см ⁻¹	3483,6	1875,1	1608,9	1059,1	1410; 1317,5	822

Попытки получить комплексный тринитро анион $[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^-$ последовательной обработкой тетранитро комплекса сульфаминовой кислотой и пиридином не увенчались успехом из-за нитро-нитритритной изомеризации одного из лигандов. Однако, используя в качестве прекурсора аммонийную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$, данный анион может быть получен путем нагрева прекурсора с пиридином [84].

$[(\text{RuNOL}(\text{NO}_2)(\mu\text{-NO}_2))_2\text{-}\mu\text{-O}]$, $L=\alpha\text{-Pic}$ (2); Pz (3)

Данные комплексы представляют собой димеры с двумя мостиковыми нитрогруппами и мостиковым атомом кислорода (рис. 12). Атомы рутения находятся в октаэдрическом окружении, нитрозогруппа находится в *транс*-положении к мостиковому атому кислорода. Лиганд L находится в *транс*-положении к атому азота мостиковой нитрогруппы, а не мостиковая нитрогруппа – в *транс*-положении к атому кислорода $\mu\text{-NO}_2$ группы.

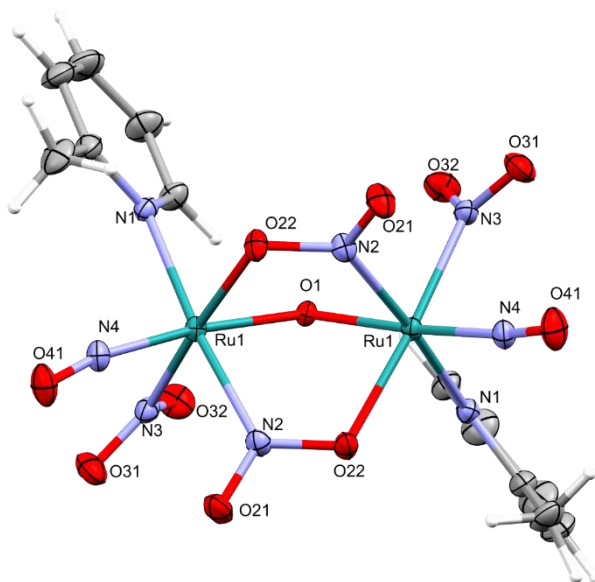


Рис. 12. Структура комплекса $[(\text{RuNO}(\alpha\text{-Pic})(\text{NO}_2)(\mu\text{-NO}_2))_2\mu\text{-O}]$.

Соединение (2) растворимо в хлористом метиле, ацетонитриле и ацетоне. Кристаллы соединения (3) были получены из насыщенного раствора в ацетоне с водой петем медленного испарения растворителя.

Для раствора комплекса (2) в ацетонитриле был получен ^{15}N ЯМР спектр. В спектре присутствует 3 пика (рис. 13). Пик в области -35 мд относится атому азота нитрозогруппы, пик в области 60 мд – к атому азота NO_2 группы, в области 105 мд – к атому азота $\mu\text{-NO}_2$. На основании этого можно сделать вывод о том, что и в растворе комплекс (2) находится в виде димера.

Для комплексов (2) и (3) расстояния Ru-N4 находятся в пределах 1,776(3) – 1,781(2) Å, угол Ru-N4-O41 в пределах 168,8(2) – 175,0(3)°, что характерно для мономерных нитрозокомплексов. Расстояния Ru-O1 варьируются от 1,901(2) до 1,912(2) Å, что несколько

короче, чем расстояния Ru-OH в мономерных комплексах. В координированной нитрогруппе угол O-N-O составляет $119,2(3) - 120,4(3)^\circ$, в координированной мостиковой – $116,5(2) - 117,4(3)^\circ$, что гораздо меньше, в сравнении со свободным оксидом NO₂, где угол O-N-O равен $134,4^\circ$. Длина связи Ru-O22 варьируется в интервале $2,103(2) - 2,118(2) \text{ \AA}$, а расстояние Ru-N2 и Ru-N3 - в пределах $2,044(2) - 2,069(2) \text{ \AA}$. В мостиковой $\mu - \text{NO}_2$ -группе расстояния N2-O21 находятся в пределах $1,201(4) - 1,212(3) \text{ \AA}$, а расстояние N2-O22 – в пределах $1,287(2) - 1,294(3) \text{ \AA}$, что почти на $0,1 \text{ \AA}$ больше, чем в случае не мостикового атома кислорода. Расстояния Ru-N1 находятся в диапазоне $2,097(2) - 2,128(2) \text{ \AA}$.

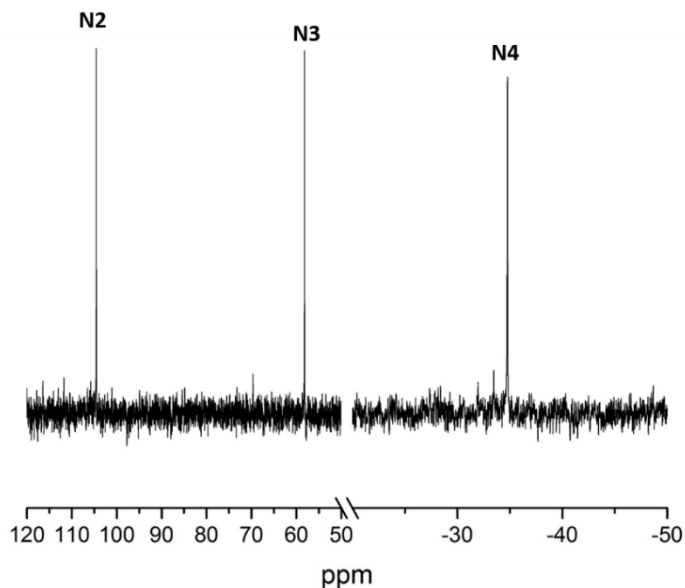


Рис. 13. ¹⁵N ЯМР спектр комплекса (2), растворённого в хлористом метиле.

Для данных димерных комплексов отмечается отклонение торсионного угла, связанного с поворотом пиразинового и α – пиколинового кольца, на $21,3(3) - 42,5(2)^\circ$ относительно координаты ON-Ru-O1. Угол Ru-O1-Ru находится в пределах $112,7(1) - 113,6^\circ$. Аналогично мономерным комплексам, угол N4-Ru-N1 немного отличается от 90° и меняется в интервале $93,2(1) - 98,8(1)^\circ$, причём для комплекса (2) данный угол наиболее сильно отклоняется от 90° . Расстояние Ru - Ru для комплекса (2) равно $3,180(1) \text{ \AA}$, для комплекса (3) – $3,174(1) \text{ \AA}$.

Характерным отличием ИК-спектра комплекса (2) от комплексов, содержащих гидроксигруппу, является отсутствие интенсивной полосы поглощения, отвечающей $\nu(\text{OH})$ колебанию в области 3500 см^{-1} . Полосы поглощения, отвечающие колебаниям NO₂ и L, типичны для мономерных комплексов и приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре комплекса (2)

Тип колебания	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\alpha - \text{Pic})$	$\nu(\mu - \text{NO}_2)$	$\nu(\text{NO}_2)$	$\delta(\text{NO}_2)$
Частота, см^{-1}	1840	1613	1506,3; 1164,5	1421,6; 1325,9	822,7

Образование димера (2) в аналогичных условиях синтеза, в отличие от комплексов (4)-(8), вероятно, связано со стерическим эффектом метильного заместителя в 2-положении лиганда, что затрудняет одновременную координацию двух лигандов в *цис*-положении в координационной сфере рутения. Комплекс (3) был выделен с очень небольшим выходом и охарактеризован только рентгеноструктурным анализом. Его образование позволяет предположить, что димерная рутениевая форма $[(\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)(\mu\text{-NO}_2))_2(\mu\text{-O})]$ в небольших количествах находится в растворе, полученном после реакции $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с двумя эквивалентами $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в равновесии с формами $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_2]^+$ и $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)]^-$. Дальнейшая реакция с N-гетероциклическим лигандом смещает полученное равновесие в ту или иную сторону.

3.2.2. КОМПЛЕКСЫ С ДВУМЯ КООРДИНИРОВАННЫМИ N – ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

цис- $[\text{RuNOL}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$, $L=\text{Py}$ (4); $\beta\text{-Pic}$ (5); $\gamma\text{-Pic}$ (6); Pz (7); 3-CN-Py (8)

Синтез комплексов данного состава для вышеперечисленных лигандов проводился при добавлении 5-10 кратного избытка лиганда к реакционной смеси, полученной после взаимодействия $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ с двумя эквивалентами сульфаминовой кислоты. Согласно данным ^{15}N ЯМР экспериментов такая методика должна приводить к практически количественным выходам продуктов. Относительно низкий выход продуктов реакции в случае пиразинового комплекса и комплекса с 3-CN-Py может быть связан с возможными побочными реакциями, т.к. данные лиганды имеют более одного донорного атома.

Соединения *цис*- $[\text{RuNOL}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ не растворимы в воде, диэтиловом эфире, гексане, растворимы в хлористом метиле, ацетонитриле и ацетоне. Комплекс *цис*- $[\text{RuNOPY}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделяется при осаждении непосредственно из экстракта хлористого метилена, полученного из реакционной смеси. Безводный комплекс в смеси с гидратом может быть получен после повторной перекристаллизации из ацетонитрила или ацетона. Безводный *цис*- $[\text{RuNOPY}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ при стоянии на воздухе превращается в гидратный комплекс. Включение молекул воды в структуру происходит таким образом, что молекула воды связывается водородной связью с атомом кислорода гидроксогруппы, а другой водородной связью с атомом кислорода нитрогруппы ближайшей комплексной частицы. Таким образом, структура представляет собой цепочки, связанные водородными связями. Комплекс *цис*- $[\text{RuNO}(\gamma\text{-Pic})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ получается при кристаллизации из хлористого метилена, при перекристаллизации из ацетонитрила комплекс кристаллизуется без захваченного растворителя.

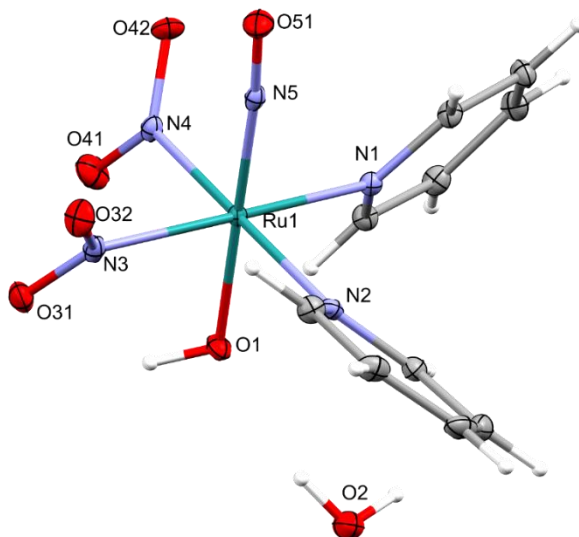


Рис. 14. Структура комплекса (4)·H₂O

Атом рутения находится в октаэдрическом окружении для всех приведенных комплексов. Пары лигандов L и NO₂ находятся в *цис* – положении друг к другу в экваториальной плоскости. Нитрозо- и гидроксогруппы расположены в *транс* положении друг относительно друга (рис. 14).

Из структурных данных следует, что трендово для приведенных комплексов с ростом длины связи Ru-N5, длина связи N5-O51 уменьшается. Длина связи N5-O51 для всех комплексов находится в пределах от 1,136(4) до 1,160(3) Å, таким образом, разница в длинах связи, по сравнению со свободным оксидом азота(II) (1,15 Å), находится в диапазоне ≈0,02 Å. Для каждого комплекса разница в длинах связи Ru-N(L_{1,2}), Ru-N(NO₂)_{1,2}, находится в пределах ≈0,01 Å, исключение составляет комплекс (8), где разница в длинах связи Ru-L_{1,2} составляет ≈0,02 Å, что объясняется эффектами кристаллической упаковки. В комплексе (5) присутствуют 2 неэквивалентные структурные комплексные частицы. Расстояние связи Ru-OH также меняется в зависимости от длины связи *транс*-партнера Ru-NO, а именно, трендово с ростом длины связи Ru-OH расстояние Ru-NO уменьшается. В случае комплекса (4)·H₂O заметно влияние водородных связей на межатомные расстояния в комплексе, где расстояние Ru-OH составляет 1,930(9) Å. Молекула воды за счёт водородной связи оттягивает к себе гидроксогруппу комплекса (4)·H₂O. Угол O(H₂O)-H-O составляет 172°, а в молекуле воды - 105°, что характерно для водородной связи. Таким образом, при варьировании L, наиболее сильному изменению расстояния подвергаются связи Ru-NO и N5-O51, длины связей для которых для всех комплексов меняются в диапазоне 0,04 Å.

Межатомные расстояния в комплексах *цис*-[RuNOL₂(NO₂)₂OH] согласно PCA

Соединение	Длина связи, Å				
	Ru-N(NO)	Ru-N1;2	Ru-N3;4	Ru-OH	N-O
(4)	1,763(2)	2,124(2); 2,120(2)	2,074(2); 2,081(2)	1,916(1)	1,153(2)
(4)·H₂O	1,766(9)	2,121(7); 2,129(8)	2,087(8); 2,077(9)	1,930(9)	1,15(1)
(5)	1,770(2) 1,768(2)	2,121(2); 2,121(1) 2,113(2); 2,123(1)	2,077(2); 2,072(2) 2,069(2); 2,070(2)	1,918(2) 1,912(2)	1,145(3) 1,160(3)
(6)	1,768(1)	2,128(1); 2,117(1)	2,086(1); 2,077(1)	1,918(1)	1,151(2)
(6)·CH₂Cl₂	1,763(4)	2,120(4); 2,124(4)	2,079(4); 2,073(5)	1,922(4)	1,146(6)
(7)	1,781(2)	2,114(2); 2,128(2)	2,076(2); 2,075(2)	1,914(2)	1,136(4)
(8)	1,769(3)	2,123(3); 2,144(3)	2,056(4); 2,068(3)	1,921(3)	1,148(5)

Объёмные гетероциклические лиганды способны незначительно исказить комплексный полиэдр. В наибольшей степени это проявляется в случае β – пиколина, т.к. метильная группа расположена в 3 положении пиридинового кольца. Углы между атомом азота гетероцикла, рутением и нитрогруппой для большинства комплексов отличаются от прямого и составляют ≈95°. Угол между атомом рутения и нитрогруппой несколько отличается от 180°, атом азота нитрогруппы направлен в сторону нитрогрупп. Наибольшее отклонение угла от 180° наблюдается для соединения **(5)** и составляет 165,0(2)°.

Т а б л и ц а 7

Выбранные углы в комплексах *цис*-[RuNOL₂(NO₂)₂OH] согласно PCA

Соединение/ угол, °	(4)	(4)·H₂O	(5)	(6)	(6)·CH₂Cl₂	(7)	(8)
N1-Ru-N5	91,90(7)	94,9(3)	96,2(1); 96,3(1)	97,1(1)	94,6(2)	95,8(1)	95,4(1)
N3-Ru-N5	92,28(7)	89,9(4)	88,7(1); 87,5(1)	88,8(1)	90,3(2)	89,5(1)	90,1(1)
Ru-N5-O51	174,4(2)	174,7(8)	171,2(2) 165,0(2)	169,9(1)	172,7(4)	171,9(2)	171,6(3)

Для большинства комплексов характерно отклонение торсионного угла относительно координаты NO-Ru-NO, связанного с поворотом обоих пиридиновых колец, на 20-50°. В комплексе (4) присутствует заметное отклонение торсионного угла для одной из нитрогрупп, равное 63,8(2)°, пиридиновые кольца повернуты на 37,8(2) и 38,0(2)°. Для комплекса (4)·H₂O характерно большее отклонение торсионного угла для одного из пиридиновых колец и составляет 50,3(8)°, для второго пиридинового кольца – 19,3(8)°. Во всех комплексах атомы кислорода нитрогрупп направлены в сторону атома водорода гидроксogруппы. В соединении (7) пиразиновые кольца ориентированы аналогично предыдущим соединениям, торсионные углы составляют 39,1(1) и 31,1(2)°. Одна из нитрогрупп комплекса расположена таким образом, что расстояние от атома кислорода до атома водорода пиразинового кольца составляет 2,5 Å, чего достаточно для образования внутримолекулярной водородной связи.

В кристаллической решётке комплекса (5) присутствует 2 неэквивалентные структурные комплексные частицы. Неэквивалентность структурных единиц также подтверждается с помощью ИК-спектроскопии (рис. 15).

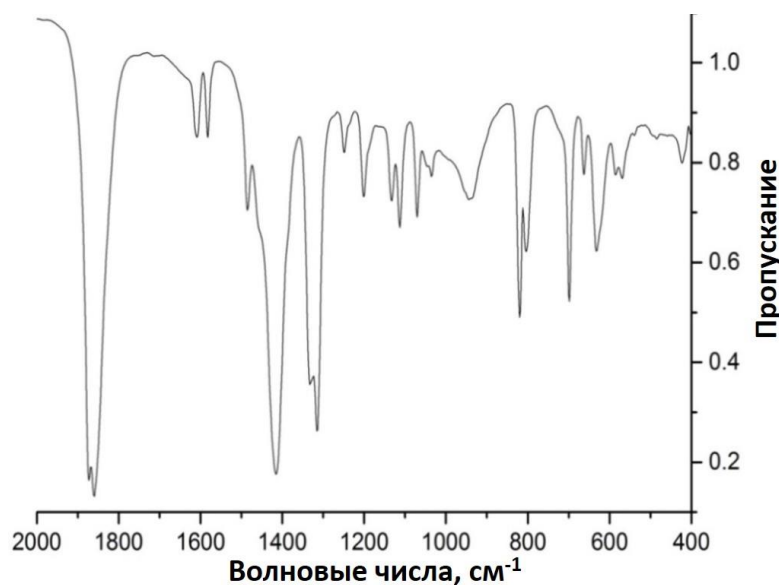


Рис. 15. Инфракрасный спектр комплекса *cis*-[RuNO(β-Pic)₂(NO₂)₂OH].

В ИК-спектре комплекса (5) в области 1900-1800 см⁻¹ находится интенсивная полоса поглощения, относящаяся к валентному колебанию нитрозогруппы в виде дублета, а также две полосы в области 1600 см⁻¹, относящиеся к колебаниям β – пиколиновых колец, что говорит о разном упорядочении двух комплексных частиц в кристалле. Полоса поглощения в области 900-800 см⁻¹, относящаяся к деформационному колебанию нитрогрупп (819 см⁻¹), перекрывается с полосой поглощения относящейся к колебаниям пиколинового кольца (804 см⁻¹). Полосы поглощения в диапазоне 1500-1300 см⁻¹ относятся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям нитрогрупп. Для комплексов рутения, содержащих две

нитрогруппы в *цис* положении друг относительно друга, дублетный вид полос поглощения для каждого типа колебаний, относящихся к валентным колебаниям нитрогрупп - это типичный вид полос поглощения, что связано с разными колебательными модами нитрогрупп. Согласно РФА соединение (5) является однофазным.

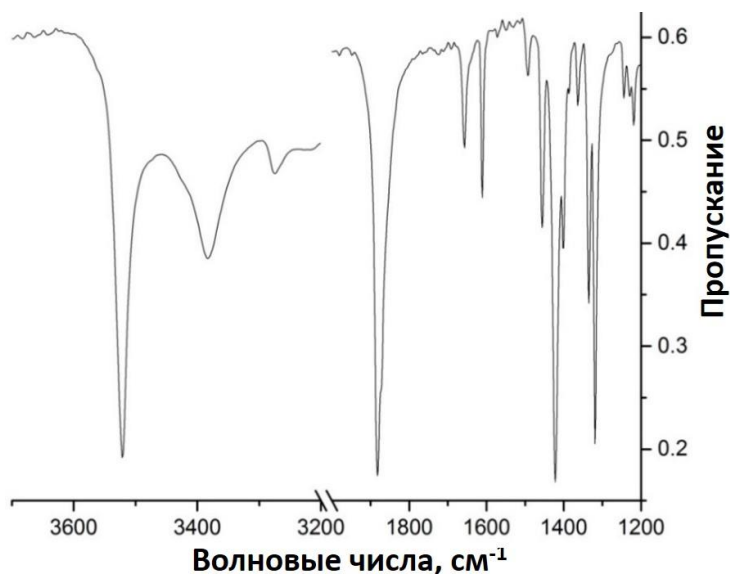


Рис. 16. Инфракрасный спектр комплекса *цис*-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH]·H₂O.

То, что комплекс (4)·H₂O является гидратом, подтверждают ИК-спектры (рис. 16). Полоса поглощения в области 3400 см⁻¹, относящаяся к валентному колебанию кристаллизационной воды, присутствует только в этом спектре, как и полоса поглощения в области 1650 см⁻¹, относящаяся к деформационному колебанию H₂O. В спектре комплекса (8) присутствует интенсивная полоса поглощения на 2239 см⁻¹, отвечающая ν(C-N) колебанию нитрильной группы лиганда. Характеристическими полосами поглощения для приведенных комплексов являются полосы, относящиеся к колебаниям ν(OH), ν(NO), ν(L) в области 1600 см⁻¹, ν(NO₂), δ(OH) и δ(NO₂) (табл. 8). Для валентных колебаний ν(NO₂) указаны частоты наиболее интенсивных полос поглощения.

Т а б л и ц а 8

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах для комплексов (4) – (8)

Соединение/тип колебания(см ⁻¹)	ν(OH)	ν(NO)	ν(L)	ν(NO ₂)	δ(OH),	δ(NO ₂)
(4)	3486,6	1847,8	1611,5	1421,8; 1316,8	934,9	822
(4)·H ₂ O	3419,1	1877	1611,5	1421,8; 1316,8	934,9	823,6
(5)	3518,2	1872,8; 1862,6	1611,4; 1583,2	1416,6; 1316,7	942,5	819,5
(6)	3487	1877,6	1621,2	1418,8; 1313,7	949,8	819,1
(7)	3507,1	1887,4	1597,7	1418,3; 1336,4	955,3	824,6
(8)	3500,7	1869	1609,1	1423,2; 1317,7	972,1	818,9

Итого, по ИК-спектрам при варьировании L наиболее сильно сдвигаются полосы поглощения, связанные с колебаниями гидроксо- и нитрозогруппы. Для комплекса (5) полоса поглощения, отвечающая колебанию β – пиколина, находится в области сравнительно низкой энергии, вероятно, поскольку в структуре комплекса эти лиганды расположены перпендикулярно экваториальной плоскости, что уменьшает перекрытие орбиталей ароматического кольца с d – орбиталями рутения [85],[86],[87].

транс-[RuNOPy₂(NO₂)(ONO)OH] (9)

При реакции Na₂[RuNO(NO₂)₄OH] и NH₂SO₃H в соотношении 1 : 3 в водном растворе мы надеялись получить форму [RuNO(H₂O)₄(NO₂)₂]²⁺ с последующим получением комплекса с тремя молекулами пиридина в координационной сфере. Но, как показывают данные ¹⁵N ЯМР, в растворе доминирующей формой является [RuNO(H₂O)₃(NO₂)₂], а дальнейшая обработка раствора пиридином приводит преимущественно к *цис*-[RuNO(NO₂)₂Py₂OH]. Комплекс (9) образуется при этом в качестве одного из побочных продуктов за счет изомеризации нитро лигандов.

Кристаллическая упаковка комплекса представляет собой стопки, в которых пиридиновые кольца расположены друг над другом на расстоянии около 4 Å. Атом рутения находится в октаэдрическом окружении, лиганды пиридина располагаются в *транс* - положении друг к другу, как и нитро – нитрито лиганды. *Транс*-координата ON-Ru-OH, аналогично прошлым комплексам, сохраняется (рис. 17).

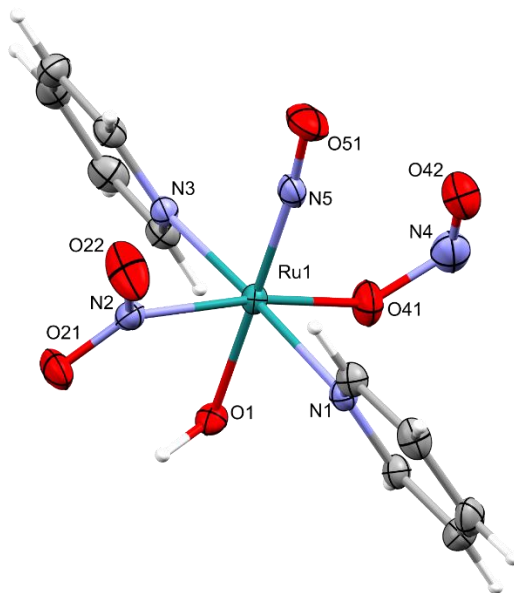


Рис. 17. Структура комплекса *транс*-[RuNOPy₂(NO₂)(ONO)OH].

Расстояние Ru-NO в комплексе несколько короче, в сравнении с прошлыми комплексами, и составляет 1,752(3) Å. Угол Ru-N5-O51 составляет 172,1(3)°. Как в случае комплекса

(1), связь N4-O42 нитрито-лиганда располагается параллельно относительно нитрозо-группы. Угол O41-Ru-N5 значительно отличается от прямого и составляет 100,8(1)°, угол O1-Ru-O41 равен 80,2(1)°.

Следует отметить, что по запросу ONO-Ru-NO₂ в CCDC выдается около 10 нитро – нитритных комплексов рутения. Для подобных комплексов, в которых нитрогруппа и нитритогруппа находятся в *цис* – положении, угол O41-N4-O42 находится в пределах 115-116°, а угол O41-Ru-N5 - 100°. В комплексе (9) угол O41-N4-O42 равен 115,5(3)° [88],[89]. В комплексах, где нитро и нитритогруппа находятся в *транс* – положении, угол O41-N4-O42 составляет 118° [90],[91]. В нитритогруппе расстояние N4-O41 на 0,1 Å больше, чем N4-O42 и составляет 1,283(5) Å. Расстояния Ru-N1,3 составляют 2,102(5) Å.

Пиридиновые кольца так же, как и в случае ранее упомянутых комплексов, имеют торсионный угол 38,1(4)°, кольца повернуты в одну сторону друг относительно друга. Угол N1-Ru-N5 равен 92,2(1)°.

Т а б л и ц а 9

Выбранные межатомные расстояния в комплексе (9) согласно PCA

Группа	Ru-NO	N-O	Ru-OH	Ru-ONO	Ru-NO ₂
Длина связи, Å	1,752(3)	1,161(4)	1,929(2)	2,081(3)	2,063(3)

В ИК-спектре комплекса присутствуют характеристические полосы поглощения, относящиеся к $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NO})$, ν и $\delta(\text{NO}_2)$ (рис. 18). Полосы поглощения нитритогруппы частично перекрываются с полосами поглощения, отвечающим колебаниям пиридинового кольца. Согласно литературным и расчётным данным интенсивные полосы поглощения нитритогруппы в области валентных колебаний должны находиться в области 1450 и 1050 см⁻¹, а полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям, в области 820 см⁻¹. Полоса поглощения в области 1050 см⁻¹ достаточно широкая и имеет плечо, относящееся к колебанию $\nu(\text{ONO})$. Так как мы имеем только одну нитрогруппу, то полосы поглощения валентных колебаний NO₂ не должны иметь дублетов, что мы и наблюдаем в спектре.

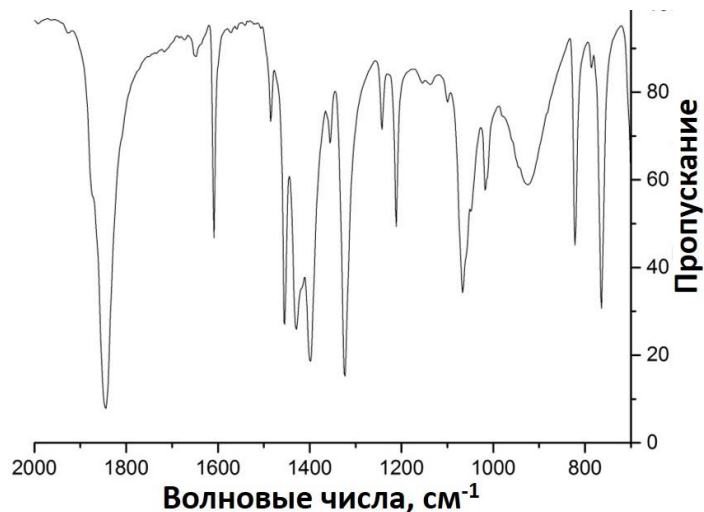


Рис. 18. ИК-спектр комплекса *транс*-[RuNOPy₂(NO₂)(ONO)OH].

3.2.3. КОМПЛЕКС С ТРЕМЯ КООРДИНИРОВАННЫМИ N – ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

(NH₄)[RuNOPy₃(μ-O)]₂(PF₆)₃ (10)

Еще один способ, который потенциально мог привести к образованию трипиридин-нитрокомплекса был основан на реакции *цис*-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH] с одним эквивалентом NH₂SO₃H. При нагревании реагентов в воде наблюдалось растворение комплекса и образование газа, что косвенно говорит об удалении координированных нитрогрупп. В спектре ¹⁵N ЯМР данного раствора наблюдаются только пики, находящиеся в области координированного NO (-36.4; -38.0; -40.5 мд), что говорит о полном удалении нитрогрупп из координационной сферы. Последующее добавление к раствору NH₄PF₆ приводит к осаждению комплекса **(10)**.

Структура комплекса представляет собой димер с двумя мостиковыми атомами кислорода, соединяющими два атома рутения (рис. 19). Один атом кислорода находится в *транс*-положении к нитрогруппе, другой – к пиридиновому кольцу. Остальные два пиридиновых кольца находятся в *транс*-положении друг к другу. Атомы рутения имеют октаэдрическое окружение. Противоионами для комплекса являются гексафторфосфат анионы. Соединение кристаллизуется с захваченной солью NH₄PF₆.

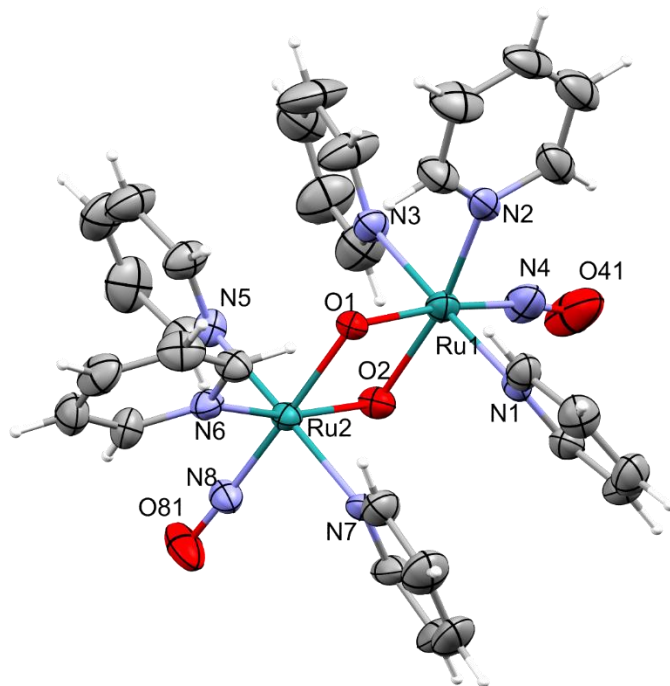


Рис. 19. Структура комплекса $(\text{NH}_4)[\text{RuNOPy}_3(\mu\text{-O})]_2(\text{PF}_6)_3$.

Расстояние между атомами рутения составляет $3,108(1) \text{ \AA}$, что практически на $0,1 \text{ \AA}$ короче, чем в димерных комплексах (2) и (3), где мостиковыми лигандами являются в том числе NO_2 лиганды. Интересной особенностью является то, что один мостиковый атом кислорода находится в *транс* – положении к обоим нитрозогруппам, и расстояния O1-Ru1 и O1-Ru2 равны $1,928(6) \text{ \AA}$. Для другого мостикового атома кислорода, который находится в *транс* – положении к пиридиновым кольцам, расстояния O2-Ru1 и O2-Ru2 на $0,15 \text{ \AA}$ больше и равны по $2,077(8) \text{ \AA}$. Угол Ru1-O1-Ru2 составляет $107,4(1)^\circ$, что на 10° больше, чем угол Ru1-O2-Ru2 , составляющий $97,0(1)^\circ$. Расстояние Ru1-N4 равно $1,772(3) \text{ \AA}$, а расстояние N4-O41 – $1,138(5) \text{ \AA}$. Угол Ru1-N4-O41 составляет $170,9(4)^\circ$, а угол O2-Ru1-N4 – $96,1(2)^\circ$, тем самым искажая октаэдр, что характерно для данных комплексов. Расстояние Ru2-N8 равно $1,757(5) \text{ \AA}$, а расстояние N8-O81 – $1,154(6) \text{ \AA}$. Угол Ru2-N8-O81 составляет $177,0(4)^\circ$, а угол O2-Ru2-N8 – $100,7(2)^\circ$. Такое несимметричное искажение длин связей и углов может быть объяснено неэквивалентным окружением комплексного катиона гексафторфосфат анионами. Расстояния рутений – пиридин находятся в пределах $2,096(5) - 2,127(3) \text{ \AA}$. Торсионные углы, связанные с поворотом пиридиновых колец находящихся в *транс* - положении друг к другу, находятся в пределах $36,8(4) - 52,2(4)^\circ$, а углы для колец, находящихся в *транс* - положении к мостиковым атомам кислорода в пределах $2,5(4) - 24,3(4)^\circ$.

Структура комплекса подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре комплекса отсутствует, аналогично комплексу (2), полоса поглощения, отвечающая валентному колебанию гидрозогруппы, но присутствует широкая полоса поглощения в области

3467 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям катиона аммония. Интенсивная полоса поглощения валентного колебания нитрозогруппы находится на 1864,3 см⁻¹. Полосы поглощения в области 1416,2 и 1327,1 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям катиона аммония. Очень интенсивная полоса поглощения присутствует в области 839 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям гексафторфосфат аниона.

Т а б л и ц а 10

Полосы поглощения пиридиновых колец в ИК-спектрах

Комплекс	Колебания Ру		
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{Ru-N}), \nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$	$\delta(\text{C-H})$
1	3142-3000	1636,1609,1488,1452,1240,1 215,1067,1016,988	759,687,646
2	3155-3000	1613, 1569, 1496, 1245, 1118, 1070, 1028	765, 704, 654
4	3118-3000	1610, 1492, 1456, 1364, 1244, 1218, 1154, 1070, 1047, 1021	770, 703, 648, 632
5	3134-3000	1609, 1583, 1485, 1247, 1201, 1133, 1113, 1071, 1034	805, 699, 663, 632
6	3160-3000	1621, 1509, 1237, 1213, 1078, 1067, 1038, 995	721, 638
7	3137-3000	1667, 1598, 1523, 1489, 1229, 1159, 1127, 1062	806, 744, 699, 629
8	3120-3000	1609, 1576, 1478, 1215, 1197, 1132, 1109, 1170,	686, 662, 621
9	3128-3000	1649,1609,1485,1454,1356,1 242,1212,1067,1049,1018	763,693,654,625
10	3154-3000	1612,1490,1454,1364,1244,1 221,1161,1072,1050,1020	762,695,654
<i>цис</i> - [RuNO ₂ Py ₂ Cl ₂ OH]	3123-3000	1607,1486,1451,1358,1242,1 215,1146,1071,1050,1020	770,695,648

Для всех комплексов можно выделить характеристические полосы поглощения, отвечающие колебаниям пиридиновых колец. Области 3000-3160 см⁻¹ отвечают малоинтенсивные полосы поглощения $\nu(\text{C-H})$ колебаний. Диапазону 1700-1000 см⁻¹ в основном отвечают $\nu(\text{C-N})$ и $\nu(\text{C-C})$ колебания. Во всех спектрах присутствует по одной полосе поглощения в интервале 1600-1620 см⁻¹ и 1485-1509 см⁻¹. В спектре комплекса (7) присутствует полоса поглощения в области 1667 см⁻¹, а для комплексов, у которых имеется *транс*-координата Ру-Ру-Ру ((1), (9)) присутствуют полосы в области 1636 и 1649см⁻¹. В интервалах 1451-1456

cm^{-1} и $1356\text{-}1364\text{ cm}^{-1}$ полосы валентных колебаний пиридиновых колец частично перекрываются с валентными колебаниями NO_2 и ONO . У всех комплексов присутствует несколько полос поглощения в диапазоне $1245\text{-}1113\text{ cm}^{-1}$. Интенсивная полоса поглощения присутствует в области $1062\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$, отвечающая «дыханию» кольца. В области $1050\text{-}988\text{ cm}^{-1}$ может присутствовать серия малоинтенсивных полос поглощения. К интервалу $1000\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ относятся все возможные колебания $\delta(\text{C-H})$, где для большинства комплексов характерно наличие трёх равноинтенсивных полос поглощения. В табл. 10 приведены полосы поглощения пиридина для комплекса *цис* - $[\text{RuNOPy}_2\text{Cl}_2\text{OH}]$, поскольку в диапазоне $600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ присутствуют только полосы поглощения пиридина и лигандов OH и NO .

3.3. Синтез и кристаллические структуры комплексов с *транс*-координатой F-Ru-NO

транс- $[\text{RuNOPy}_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$ (II)

Нагрев *транс*- $[\text{RuNOPy}_4(\text{OH})](\text{PF}_6)_2$ с плавиковой кислотой приводит к замещению гидроксо лиганда на фторо лиганд. Реакция сопровождается разрушением PF_6^- , поскольку в финальном продукте не было найдено следов фосфора. Вероятно, гексафторфосфат анион гидролизуется до фосфорной кислоты, которая удаляется эфиром при промывании. После 6 часов нагрева прекурсора с плавиковой кислотой в ИК-спектре продукта наблюдается только одна полоса поглощения $\nu(\text{NO})$ на 1903 cm^{-1} , что говорит о полном прохождении реакции замещения (полоса $\nu(\text{NO})$ прекурсора находится на 1867 cm^{-1}). Дальнейшая реакция *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{F}]^{2-}$ с HClO_4 приводит к осаждению *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$.

Аналогично предыдущим полученным соединениям, в кристаллической структуре рутений находится в октаэдрическом окружении, нитрозогруппа находится в *транс* положении к фторолиганду. В структуре присутствует две неэквивалентные комплексные частицы, аналогично комплексу (5). Длины связей Ru-NO составляют $1,751(1)$ и $1,750(1)\text{ \AA}$ для комплексов Ru1 и Ru2 соответственно (рис. 20). Длины связей N-O в нитрозогруппах равны и составляют $1,141(2)\text{ \AA}$. Углы Ru-N-O близки к линейным – $\text{Ru1-N11-O111} = 177,5(1)\text{ \AA}$ и $\text{Ru2-N21-O211} = 179,1(1)\text{ \AA}$. Средние длины связей между атомом рутения и планарными атомами азота пиридиновых лигандов составляют $2,092(2)$ и $2,098(2)\text{ \AA}$ для Ru1 и Ru2 соответственно. Средние углы между атомами азота пиридиновых колец, рутением и азотом нитрозолиганда составляют $93,5(5)$ и $94,0(4)\text{ \AA}$ для Ru1 и Ru2 соответственно. Кольца пиридиновых лигандов имеют пропеллероподобное строение, подобно комплексу *транс*- $[\text{RuNOPy}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ [26]. Длины связей Ru-F демонстрируют заметную разницу для

двух комплексных частиц – $Ru1-F1 = 1,960(1) \text{ \AA}$ и $Ru2-F2 = 1,914(1) \text{ \AA}$, что связано с эффектами упаковки комплексных частиц. Каждая нитрозогруппа в структуре находится в окружении атомов кислорода трех перхлорат анионов.

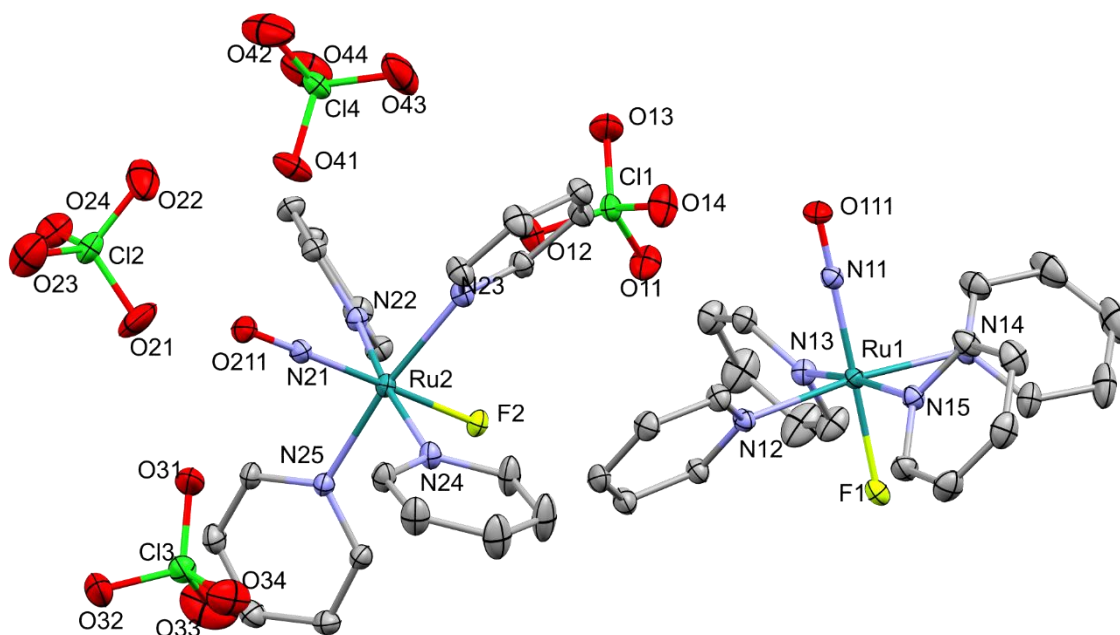


Рис. 20. Структура комплекса *транс*- $[RuNOPy_4F](ClO_4)_2$. Атомы водорода не показаны.

ИК-спектр комплекса соответствует полученной структуре. Помимо интенсивной полосы $\nu(NO)$ на 1903 см^{-1} , в спектре присутствует широкая полоса $\nu(ClO)$ с максимумом на 1088 см^{-1} . Остальные полосы поглощения в спектре ($1610, 1490, 1452, 1366, 1223, 1018, 768, 758, 691$ и 623 см^{-1}) соответствуют колебаниям пиридиновых колец [35].

транс- $[RuNO(NH_3)_4F]SiF_6$ (12)

Аналогично пиридиновому комплексу, *транс*- $[RuNO(NH_3)_4F]SiF_6$ был получен из гидроксо прекурсора *транс*- $[RuNO(NH_3)_4OH]Cl_2$ обработкой последнего плавиковой кислотой при нагревании. В случае амино-комплекса реакция замещения гидроксо- лиганда на фторид ион является кинетически более медленной – полное замещение заняло 30 часов. Степень превращения отслеживалась с помощью ИК-спектров реакционной смеси через разное время реакции. После 30 часов нагрева полоса поглощения $\nu(NO)$ прекурсора на 1847 см^{-1} полностью исчезла и возникла новая полоса продукта замещения на 1875 см^{-1} . Последующее растворение продукта реакции с предположительной формулой *транс*- $[RuNO(NH_3)_4F](H_nF_{n+1})_2$ в воде в стеклянной посуде ведет к образованию кристаллов *транс*- $[RuNO(NH_3)_4F]SiF_6$.

Полученный комплекс кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе Pn . Структура содержит октаэдры с центральными атомами рутения и кремния. Расстояния во фрагменте F-Ru-NO: $Ru-NO = 1,719(2) \text{ \AA}$, $N-O = 1,144(2) \text{ \AA}$, $Ru-F = 1.938(1) \text{ \AA}$.

Углы во фрагменте близки к линейным – Ru-N-O = 175,9(2)°, F-Ru-N = 177,2(1)°. Длины связей Ru-N1 и Ru-N3 amino-лигандов в транс положении друг к другу равны – 2,092(2) Å, в то время как длины связей Ru-N2 и Ru-N4 отличаются друг от друга на 0,015(2) Å и равны 2,098(2) и 2,083(2) Å соответственно. Такая разница объяснима эффектами упаковки из-за различной вовлеченности amino-лигандов в образование водородных связей с атомами фтора гексафторосиликат аниона. Водородные связи так же ответственны за практически параллельное расположение рутениевых октаэдров вдоль координаты Ru-N-O, что влечет за собой образование нецентросимметричной структуры. В дальнейшем межмолекулярные взаимодействия будут обсуждаться используя анализ поверхностей Хиршфельда [92],[93].

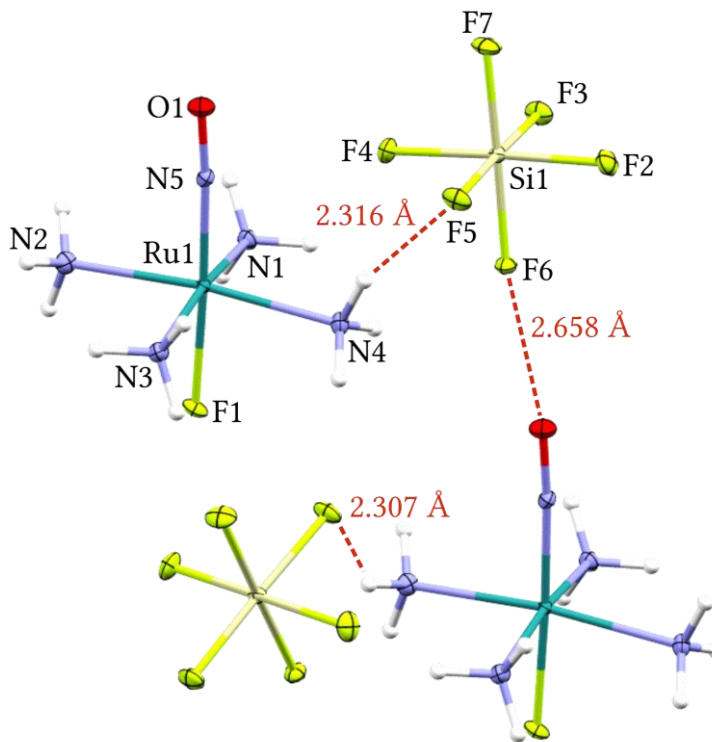


Рис. 21. Структура комплекса *транс*-[RuNO(NH₃)₄F]SiF₆.

Т а б л и ц а 11

Выбранные длины связей и углы в *транс*-[RuNO(NH₃)₄F]SiF₆

Длина, Å		Длина, Å		Угол, °	
Ru1-N5	1.719(2)	Si1-F2	1.678(2)	Ru1-N5-O1	175.9(2)
N5-O1	1.144(2)	Si1-F3	1.713(2)	F1-Ru1-N5	177.2(1)
Ru1-F1	1.938(1)	Si1-F4	1.674(2)	N1-Ru1-F1	85.2(1)
Ru1-N1	2.091(2)	Si1-F5	1.681(2)	N2-Ru1-F1	87.1(1)
Ru1-N2	2.098(2)	Si1-F6	1.686(1)	N3-Ru1-F1	85.9(1)
Ru1-N3	2.092(2)	Si1-F7	1.661(1)	N4-Ru1-F1	85.9(1)
Ru1-N4	2.083(2)				

Анализ поверхностей Хиршфельда позволяет оценить межмолекулярные взаимодействия между атомами водорода амино-лигандов и атомами фтора аниона SiF_6^{2-} . Образованные водородные связи достаточно сильные, в среднем длина связи $\text{H}\cdots\text{F} = 2,170 \text{ \AA}$, средний угол $\text{N-H}\cdots\text{F}$ равен $158,4^\circ$. В среднем на каждый атом фтора SiF_6^{2-} приходится по 2 водородные связи, которые искажают молекулярные октаэдры в структуре, что проявляется в длинах связей октаэдров (табл. 11). На рис. 22 изображены молекулярные контакты октаэдров. Красные зоны рядом с каждым атомом водорода амино-лигандов демонстрируют наличие водородных связей. Атом кислорода нитрозо-лиганда образует водородную и галогенную связь. Расстояние между атомом кислорода нитрозогруппы и ближайшим атомом фтора составляет $2,658 \text{ \AA}$, что меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода и фтора ($2,96 \text{ \AA}$), а углы $\text{Si1-F6}\cdots\text{O1}$ и $\text{F6}\cdots\text{O1-N5}$ составляют $170,33^\circ$ и $171,50^\circ$ соответственно.

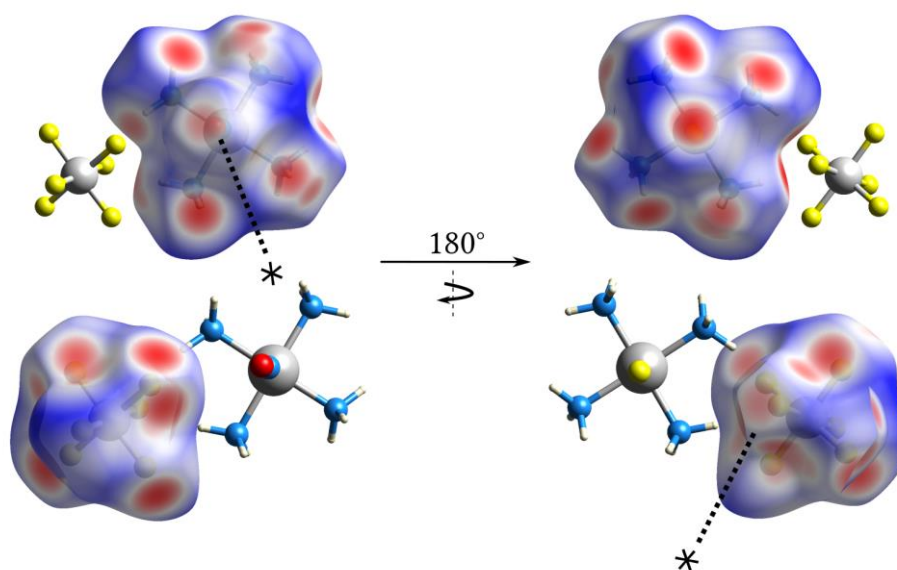


Рис. 22. Поверхности Хиршфельда для *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{F]SiF}_6$. Красные зоны обозначают связи $\text{N-H}\cdots\text{F}$.

Анализ ИК-спектров комплекса показывает помимо интенсивной полосы поглощения $\nu(\text{NO})$ на 1899 см^{-1} интенсивные полосы $\nu(\text{SiF})$ с максимумами на 737 и 698 см^{-1} . Остальные полосы в спектре относятся к колебаниям амино-лигандов на $3328, 1668, 1608, 1566, 1324, 1302$ и 870 см^{-1} .

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Следующая часть посвящена исследованию метастабильных состояний полученных комплексов. Часть разбита на подчасти, описывающие структурные, спектроскопические и термические свойства метастабильных состояний. Далее приводится описание экспериментов по изучению механизма связевой изомеризации и поведению фотолиза в растворах. Все эксперименты по исследованию метастабильных состояний проводились на образцах в твердом теле – порошках или монокристаллах комплексов.

3.4. Фотокристаллография

транс-[RuNOPy₄F](ClO₄)₂ (11)

Для однозначного отнесения спектроскопических особенностей комплексов после фотовозбуждения, определения структурных особенностей и заселенностей метастабильных состояний были исследованы структуры трех связевых изомеров – GS (Ru-NO), MS1 (Ru-ON) и MS2 (Ru-(η^2 -(NO))) комплекса *транс-[RuNOPy₄F](ClO₄)₂* методом РСА при 100 К. Структурные данные изомеров получены с одного монокристалла последовательно для GS, MS1 и MS2 соответственно [94]. Полученная структура комплекса в основном состоянии (GS) описана в части 3.3. (рис. 20). Выбранные длины связей и углы приведены в табл. 12 и 13.

Для генерации MS1 в монокристалле, кристалл закреплялся на гониометре и облучался диодом 420 нм (500 мВт) в течение 60 минут в токе газообразного азота при 100 К. После облучения цвет кристалла изменился с желтого на зеленый (рис. 23), и структурные данные были собраны повторно. Первым индикатором изменений, произошедших в структуре, является изменение параметров элементарной ячейки. Параметр ячейки *a*, отвечающий главным образом оси вдоль координаты Ru-NO, увеличился с 10,426(1) на 10,494(1) Å, тогда как параметры *b* и *c* сократились с 16,431(2) и 16,397(2) Å на 16,349(2) и 16,368(2) Å соответственно.

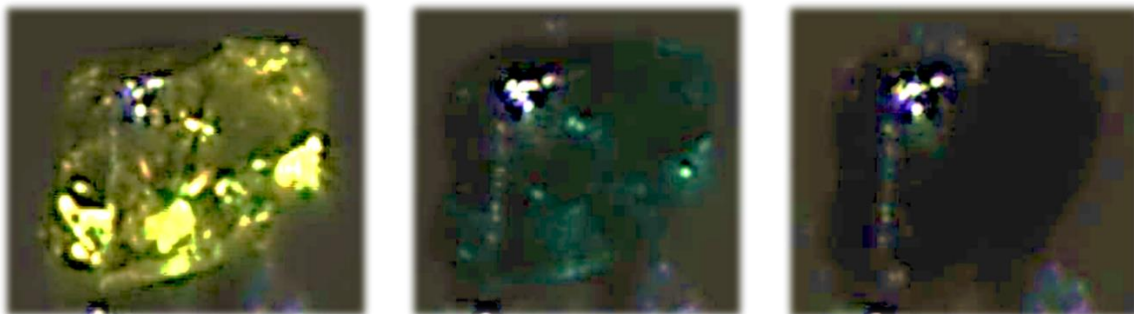


Рис. 23. Цвет монокристалла (11) в GS (слева, желтый), MS1 (центр, зеленый) и в MS2 (справа, черный).

Выбранные длины связей и углы GS, MS1 и MS2 комплекса (11)

Длина/угол [$\text{\AA}/^\circ$]	GS	MS1	MS2 (GS для Ru1)	GS _{релакс.}
Ru1-N11	1.751(1)	-	1.800(7)	1.760(2)
Ru1-O111	-	1.842(1)	-	-
N11-O111	1.141(2)	1.146(2)	1.10(1)	1.127(4)
Ru1-N11-O111	177.5(1)	-	176.4(8)	177.7(3)
Ru1-O111-N11	-	177.7(1)	-	-
Ru1-F1	1.960(1)	1.943(1)	1.952(1)	1.954(2)
Ru1-N12	2.097(2)	2.096(2)	2.094(2)	2.104(3)
Ru1-N13	2.090(1)	2.085(1)	2.086(1)	2.091(2)
Ru1-N14	2.087(2)	2.085(2)	2.086(2)	2.096(3)
Ru1-N15	2.094(1)	2.085(1)	2.087(1)	2.097(2)
Ru2-N21	1.750(1)	-	2.00(2)	1.757(3)
Ru2-O211	-	1.841(1)	2.09(1)	-
N21-O211	1.141(2)	1.146(2)	1.03(2)	1.135(5)
Ru2-N21-O211	179.1(1)	-	80(1)	178.7(3)
Ru2-O211-N21	-	178.7(1)	71(1)	-
Ru2-F2	1.914(1)	1.898(1)	1.907(1)	1.908(2)
Ru2-N22	2.098(1)	2.091(1)	2.092(1)	2.098(2)
Ru2-N23	2.098(2)	2.091(2)	2.092(2)	2.096(3)
Ru2-N24	2.103(2)	2.095(1)	2.100(2)	2.099(3)
Ru2-N25	2.092(1)	2.086(2)	2.089(2)	2.098(3)

Выбранные углы и торсионные углы GS, MS1 и MS2 комплекса (11)

Угол [$^\circ$]	GS	MS1 (O111 и O211 вместо N11 и N21)	MS2 (N212 вместо N21)	GS _{релакс.}
N12-Ru1-N11	92.83(6)	91.46(6)	92.1(2)	93.1(1)
N13-Ru1-N11	94.64(6)	93.13(7)	94.1(2)	94.1(1)
N14-Ru1-N11	93.81(6)	92.76(6)	93.6(2)	93.5(1)
N15-Ru1-N11	92.60(6)	92.32(6)	92.6(2)	92.4(1)
F1-Ru1-N11	177.97(5)	178.38(5)	178.0(2)	178.5(1)
C121-N12-Ru1-N11	131.3(1)	131.1(1)	131.0(3)	131.3(2)
C131-N13-Ru1-N11	154.0(1)	154.1(2)	152.9(4)	151.2(3)
C141-N14-Ru1-N11	140.2(1)	141.1(1)	140.8(3)	140.9(3)
C151-N15-Ru1-N11	141.0(1)	141.8(1)	141.9(4)	142.6(3)
N22-Ru2-N21	93.34(6)	93.10(6)	93.04(9)	93.6(1)
N23-Ru2-N21	94.64(6)	93.48(6)	94.42(9)	93.9(1)

N24-Ru2-N21	94.64(6)	92.75(6)	94.12(9)	93.6(1)
N25-Ru2-N21	93.29(6)	92.50(6)	93.53(9)	93.3(1)
F2-Ru2-N21	178.78(5)	179.30(5)	178.82(9)	179.3(1)
C221-N22-Ru2-N21	149.3(1)	149.4(1)	149.0(2)	150.0(3)
C231-N23-Ru2-N21	146.2(1)	149.2(1)	146.8(2)	147.8(3)
C241-N24-Ru2-N21	159.3(1)	145.6(2)	159.0(2)	157.2(3)
C251-N25-Ru2-N21	137.4(1)	136.9(1)	136.8(2)	138.3(3)

Для определения атомных позиций структура была решена в трех моделях: *a* – со связями Ru-NO; *b* – со связями Ru-ON; *c* – с обоими типами изомеров. Затем производился анализ карт остаточной электронной плотности полученных структур (рис. 24). Структура *a* показывает значительный недостаток электронной плотности около атома азота и избыток электронной плотности на атоме кислорода нитрозогруппы. Данный вид карты показывает, что атом кислорода должен быть заменен на атом с меньшим количеством электронов, а атом азота – с большим. В случае структуры *b* с группой Ru-ON на картах электронной плотности не наблюдается избытка или недостатка электронов, т.е. модель хорошо описывает экспериментальные данные и заселенность MS1 близка к ста процентам. В случае структуры *c* с обоими Ru-NO и Ru-ON группами с частичной заселенностью позиций так же не наблюдается избытка или недостатка электронной плотности. Заселенности MS1 компонент комплекса составляют 87(2) и 86(2)%, что близко к 100% и соответствует карте электронной плотности решения *b*. Оставшиеся компоненты GS с 13(2) и 14(2)% заселенностями соответственно были решены только с изотропными тепловыми параметрами смещения атомов из-за малой заселенности позиций [26]. Поскольку заселенности позиций MS1 практически 100%, в дальнейшем мы будем обсуждать структурные параметры решения *b*. Длины связей Ru-ON в MS1 составляют 1,841(2) Å, что на 0,091(2) Å больше, чем длины связей Ru-NO в GS. Данное изменение длин связей является самым сильным изменением после фотовозбуждения комплекса. Длины связей N-O в нитрозогруппе немного удлинились и составляют 1,146(2) Å. Углы Ru1-O111-N11 и Ru2-O211-N21 в MS1 сохраняют линейное расположение – 177,7(1) и 178,7(1)°, против 177,5(1) и 179,1(1)° в GS соответственно. Длины Ru-F в MS1 стали короче на 0,016(2) Å, по сравнению с GS, и составляют 1,943(1) Å и 1,898(1) Å для Ru1 и Ru2 соответственно. Средние длины связей между рутением и атомами азота пиридиновых колец составляют 2,088(3) и 2,091(2) Å для Ru1 и Ru2 соответственно, что меньше на 0,004(3) и 0,007(2) Å по сравнению с GS. Средние углы между атомами азота пиридиновых лигандов, рутением и кислородом изонитрозогруппы составляют 92,4(4) и 93,0(2)° для Ru1 и Ru2, что соответствует уменьшению угла и поднятию пиридиновых колец к нитрозогруппе на 1,1(5) и 1,0(4)° относительно структуры в GS. Торсионные углы, связанные с поворотом пиридиновых колец, так же изменились после

световозбуждения. Один из пиридиновых лигандов изменил угол на $13,7(2)^\circ$. Если тепловые параметры смещения атомов октаэдра в основном и метастабильном состоянии остаются прежними, то тепловые параметры смещения атомов анионов ClO_4^- увеличиваются. Вероятно, это связано с изменением координации нитрозогруппы, что влияет на степень разупорядочения перхлорат анионов, влекущее за собой увеличение тепловых параметров. Таким образом, изменение координации Ru-NO на Ru-ON приводит к изменению всех длин связей и углов в рутениевом октаэдре и второй координационной сфере. 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.

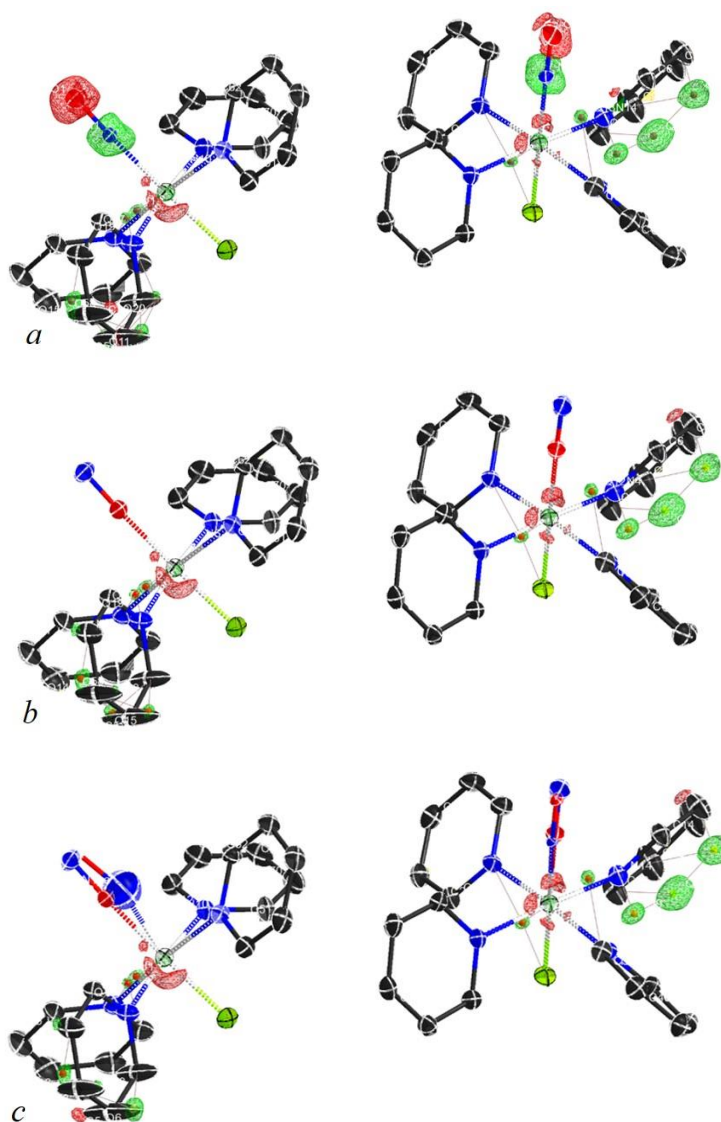


Рис. 24. Карты остаточной электронной плотности решений с Ru-NO (*a*, *сверху*), Ru-ON (*b*, *центр*) и обоими группами (*c*, *снизу*). Заселенности позиций Ru-NO для модели *c* составляют 5 и 11% для частиц Ru1 (*слева*) и Ru2 (*справа*) соответственно. Избыток электронов показан красным цветом, недостаток – зеленым. Величина поверхностей остаточной электронной плотности $0,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

MS2 изомер был получен последовательным облучением MS1 инфракрасным светом (920 нм, 30 мин, 400 мВт), при этом цвет кристалла изменился с зеленого на черный (рис. 23). После облучения кристалла структурные параметры были собраны вновь. Параметры ячейки изменились и стали ближе к структуре GS – параметр a уменьшился, параметры b и c – увеличились. Полученные структурные данные были решены в трех разных моделях аналогично случаю MS1. В процессе решения структуры электронная плотность, соответствующая изомеру MS2, была найдена только для комплексной частицы Ru2. Карты остаточной электронной плотности для Ru2 показаны на рис. 25. Причина различной заселенности MS2 для двух комплексных частиц ясна не до конца. Возможной причиной разной заселенности MS2 (0% для Ru1 и 17(1)% для Ru2) может являться большая разница в длинах связей Ru-F для двух комплексных частиц, поскольку транс лиганд к NO имеет сильное влияние на фотоизомеризацию [29]. В случае решения структуры со связью Ru-NO (рис. 23, а) отчетливо видна остаточная электронная плотность на оси перпендикулярной координате Ru-NO. Помимо этого, присутствует избыток электронов рядом с атомом кислорода нитрозогруппы. Из обоих фактов следует, что в структуре Ru2 присутствует сразу три возможных состояния – GS, MS1 и MS2, т.е. переход из MS1 в MS2 является не полным. В случае решения структуры со связью Ru-ON остаточная электронная плотность так же видна в плоскости перпендикулярной координате Ru-ON, как и избыточная электронная плотность рядом с атомом кислорода нитрозо-лиганда. В последней модели c присутствуют две группы – Ru-NO и Ru-(η^2 -(NO)). В комплексной частице Ru1 были найдены только GS и MS1 (заселенность MS1 составляет 47(4)%, поэтому в дальнейшем будет обсуждаться только частица Ru2. Модель c соответствует экспериментальным данным и не показывает избытка или недостатка электронной плотности рядом с нитрозогруппой. Даже с заселённостью MS2 17% мы можем однозначно обсуждать структурные особенности этого изомера, т.к. NO в MS2 находится в перпендикулярной плоскости к NO GS. Тем не менее, из-за относительно малой заселенности MS2 нитрозогруппа Ru-(η^2 -(NO)) была решена только с изотропными тепловыми параметрами. Длина связи Ru-N в MS2 составляет 2,00(2) Å, Ru-O немного больше – 2,09(1) Å, что согласуется со структурой MS2 комплекса *транс*-[RuNOPy₄Cl](PF₆)₂ – 1,92(1) и 2,14(1) Å соответственно. Длина связи N-O – 1,03(2) Å. Углы Ru-N-O и Ru-O-N близки к прямым и составляют 80(1) и 71(1)° соответственно. Длины связей Ru-NO и N-O компоненты GS частицы Ru2 составляют 1,765(2) и 1,152(3) Å, что немного отличается от структуры GS до облучения. Данный факт вновь свидетельствует о том, что в системе также присутствует изомер MS1, т.к. в случае близкого расположения групп (нитрозогруппы в GS и MS1) и частичной доли изомеров, длины связей Ru-NO(ON) зависят от заселенностей [26]. После термической релаксации метастабильных состояний в

кристалле (комнатная температура, несколько дней) структурные данные были собраны вновь при комнатной температуре. Структурные данные $GS_{\text{релакс.}}$ приведены в табл. 12 и 13 и соответствуют структуре до облучения. Таким образом, после термической релаксации оба метастабильных состояния переходят обратно в GS без изменений в структуре.

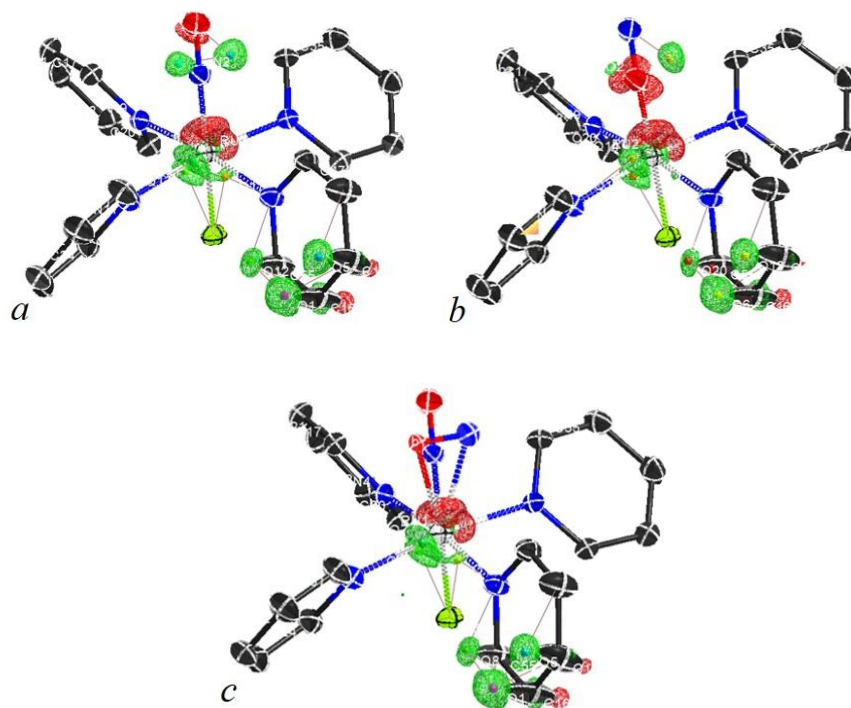


Рис. 25. Карты остаточной электронной плотности решений с Ru-NO (*a*, сверху слева), Ru-ON (*b*, сверху справа) и обоими группами (*c*, снизу). Заселенность изомера Ru-(η^2 -(NO)) в модели *c* составляет 17% для частицы Ru2. Для частицы Ru1 MS2 найдено не было. Избыток электронов показан красным цветом, недостаток – зеленым. Величина поверхностей остаточной электронной плотности $0,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

***цис*-[RuNOL₂(NO₂)₂OH], L=Py (4); β -Pic (5); γ -Pic (6)**

Фотокристаллографические эксперименты для определения структур MS1 были так же выполнены для комплексов (4)·H₂O, (5) и (6). Фотовозбуждение производилось диодом 443 нм (300 мВт, 30 мин). После облучения кристаллы изменяли цвет с желтого на зеленый, параметры ячейки также менялись (см. приложение). Как и в случае комплекса (11), на первом шаге анализа данных рассматривались карты остаточной электронной плотности структур с разными моделями решений. На рис. 26 приведены карты для комплекса (4)·H₂O. Для серии данных комплексов характерна меньшая заселенность MS1, по сравнению с комплексом (11). Об этом говорит наличие остаточной электронной плотности как в моделях с Ru-NO, так и с Ru-ON, т.е. отсутствует полная заселенность позиций того или иного изомера связи после облучения. Модели с частичными заселенностями двух изомеров (*c*, к примеру) при этом не показывают избытка или недостатка электронной плотности в области нитрозогруппы. Т.к. заселенность каждого из изомеров связи не полная, для получения удовлетворительных результатов решения разупорядоченных структур использовались

ограничения по межатомным расстояниям. Для комплекса (4)·H₂O, к примеру, для компоненты GS расстояния Ru-NO и N-O в нитрозо-лиганде были ограничены на длинах связей структуры до облучения. Таким образом, методом наименьших квадратов заселенности позиций MS1 составили 66(2)% для комплекса (4)·H₂O, 36(3) и 44(3)% для комплекса (5) и 29(1)% для комплекса (6).

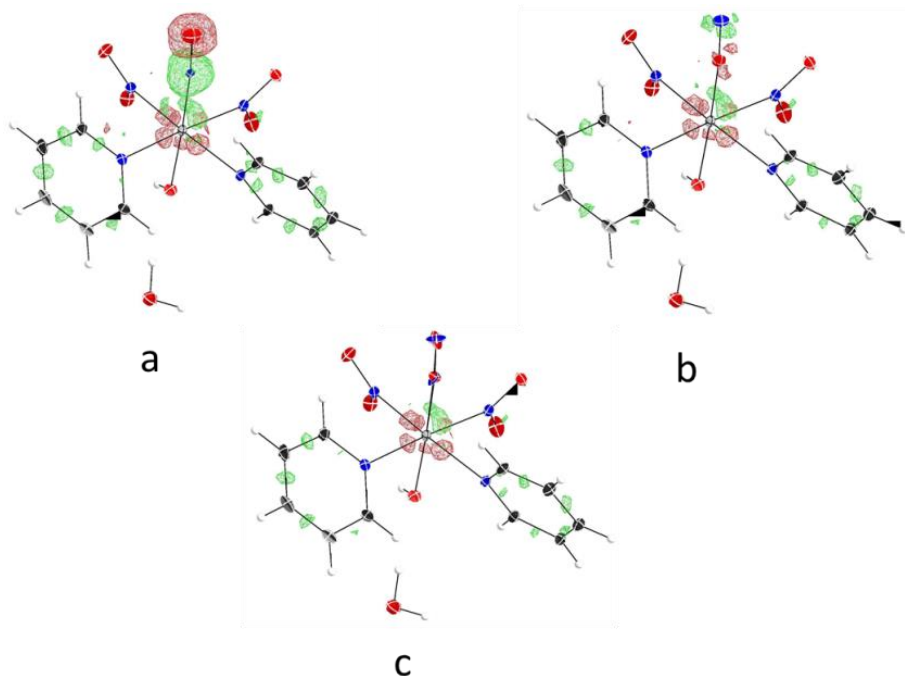


Рис. 26. Карты остаточной электронной плотности комплекса (4)·H₂O с решением структуры облучённого комплекса: со связью Ru-NO (a), со связью Ru-ON (b) и с обоими типами связей Ru-NO и Ru-ON (c). Избыток электронов показан красным цветом, недостаток – зеленым. Величина поверхностей остаточной электронной плотности 0,4 еÅ⁻³.

Т а б л и ц а 14

Выбранные межатомные расстояния и углы в (4)·H₂O, (5), (6)

Параметр [Å, °]/ комплекс	Ru-X ^a	NO	Ru-N(L)	Ru-NO ₂	Ru-OH	∠Ru-X ^a
(4)·H ₂ O GS (необлученный)	1,766(9)	1,15(1)	2,121(7); 2,129(8)	2,087(8); 2,077(9)	1,930(9)	174,7(8)
(4)·H ₂ O GS (облученный)	1,78(1)	1,15(2)	2,120(1); 2,126(1)	2,070(1); 2,063(1)	1,912(1)	175(1)
(4)·H ₂ O MS1 (облученный)	1,867(6)	1,15(1)				173,9(7)
(5) GS (необлученный)	1,770(2) 1,768(2)	1,145(3) 1,160(3)	2,121(2); 2,121(1) 2,113(2); 2,123(1)	2,077(2); 2,072(2) 2,069(2); 2,070(2)	1,918(2) 1,912(2)	171,2(2) 165,0(2)
(5) GS (облученный)	1,78(1) 1,77(1)	1,18(2) 1,17(2)	2,124(2); 2,120(2)	2,071(2); 2,064(2)	1,917(2)	167(1) 165(1)
(5) MS1 (облученный)	1,86(2) 1,85(2)	1,05(5) 1,14(2)	2,111(2); 2,121(2)	2,062(3); 2,064(2)	1,900(3)	174(3) 162(1)

(6) GS (необлученный)	1,768(1)	1,151(2)	2,128(1); 2,117(1)	2,086(1); 2,077(1)	1,918(1)	171,9(2)
(6) GS (облученный)	1,742(7)	1,188(9)	2,127(1); 2,118(1)	2,086(1); 2,076(1)	1,917(1)	169,7
(6) MS1 (облученный)	1,89(1)	1,09(2)				163,8

^a X=N(NO) в случае GS и X=O(ON) в случае MS1.

Как и в случае (11), для всех комплексов связь Ru-ON длинее на $\approx 0,1 \text{ \AA}$, чем Ru-NO. Для комплексов (5) и (6) расстояния N-O компоненты GS не удалось привести к соответствующим расстояниям комплексов до облучения, из-за чего интерпретация полученных длин связей вызывает некоторые трудности. Исходя из данных табл. 14, для комплексов (4)-H₂O и (5) наблюдается сокращение длин связей Ru-NO₂ и Ru-OH в структурах после облучения. Интересно, что длины связей Ru-N(L) остаются прежними после изменения координации NO, вероятно, это связано с большей вовлеченностью орбиталей нитро и гидроксо лигандов в процесс фотоизомеризации. Хотя нитро комплексы способны подвергаться фотоизомеризации [43], в данных случаях нитро-нитрито изомеризации обнаружено не было.

транс-[RuNO(NH₃)₄F]SiF₆ (12)

Аналогично предыдущим комплексам, структурная характеристика MS1 была выполнена для комплекса (12). Для фотовозбуждения использовался диод 405 нм (360 мВт, 120 мин). Как и в случае комплекса (11), после фотовозбуждения монокристалл изменил цвет с желтого на темно желтый, и произошло увеличение параметров элементарной ячейки *a* и *c*, расположенных вдоль оси Ru-NO, с 6,7036(4) на 6,7242(4) \AA и с 10,1296(7) на 10,1347(7) \AA соответственно. Параметр ячейки *b* немного сократился с 7,4260(4) на 7,4249(4) \AA . Тем не менее, анализ карт остаточной электронной плотности фотоиндуцированной структуры показывает отсутствие каких-либо особенностей в случае решения с группой Ru-NO, т.е. данная модель удовлетворяет экспериментальным данным. Однако, анализ межатомных расстояний решений как с Ru-NO, так и с Ru-ON (табл. 15) говорит об увеличении длины связи Ru-(NO) в обоих случаях, что указывает на произошедшие изменения в структуре. Отсутствие признаков MS1 на картах электронной плотности и сравнительно малое изменение длины связи Ru-(NO) после фотовозбуждения (0,02-0,03 против 0,1 \AA) свидетельствуют о малой доле (несколько процентов) MS1 в структуре [17], [26]. Для более тонкого анализа произошедших изменений в структуре была построена фоторазностная карта [43]. Если

карта остаточной электронной плотности представляет собой разность между экспериментальными структурными факторами ($F_{\text{эксп.}}$) и рассчитанными ($F_{\text{расч.}}$), то фоторазностная карта представляет разность между структурными факторами фотовозбужденной структуры и структуры до облучения. На рис. 27 представлена 2D фоторазностная карта для (12). На полученной карте присутствует избыточная электронная плотность на атоме кислорода нитрозогруппы O1 и небольшая недостаточная электронная плотность на атоме N5. Данное вид карты является подтверждением наличия MS1 в структуре. Для более тонкого анализа межатомных расстояний в MS1, структура была решена сразу с двумя группами Ru-NO и Ru-ON, подобно описанным ранее случаям. Т.к. заселенность MS1 согласно ИК-спектроскопии (см. часть 3.5.1.) составляет $\approx 10\%$, заселенность позиций MS1 в структуре была ограничена на 20%. Данная модель дала длину связи Ru-ON равную 1,789(5) Å, что на 0,07(1) Å больше длины связи Ru-NO в GS. Угол Ru-O-N составляет 165(1)°. Остальные длины связей остались прежними в пределах погрешности, что объясняется малой заселенностью MS1. Поскольку заселенность MS1 в данном комплексе составляет всего лишь 10-20%, точность определения структурных параметров MS1 является весьма ограниченной и является скорее оценочной. Тем не менее, всесторонний анализ фотовозбужденной структуры показывает, что структура MS1 в комплексе (12) является типичной для комплексов нитрозорутения.

Т а б л и ц а 15

Выбранные межатомные расстояния и углы в (12)

Длина связи/угол [Å/°]	GS		GS+MS1	
		GS	MS1	GS/MS1
	Ru-NO	Ru-NO	Ru-ON	Ru-NO/Ru-ON
Ru1-N5	1.719(2)	1.740(2)	-	1.731(3)
Ru1-O1	-	-	1.747(2)	1.789(5)
N5-O1	1.144(2)	1.148(2)	1.141(2)	1.157(4)/1.13(1)
Ru1-F1	1.938(1)	1.936(1)	1.939(2)	1.936(1)
Ru1-N1	2.091(2)	2.090(3)	2.093(3)	2.091(2)
Ru1-N2	2.098(2)	2.103(3)	2.099(3)	2.102(3)
Ru1-N3	2.092(2)	2.092(3)	2.088(3)	2.092(3)
Ru1-N4	2.083(2)	2.082(3)	2.083(3)	2.083(3)
Ru1-N5-O1	175.9(2)	175.7(2)	-	173.0(4)
Ru1-O1-N5	-	-	175.4(2)	165(1)
F1-Ru1-N5	177.2(1)	177.2(1)	-	177.9(2)
F1-Ru1-O1	-	-	176.8(1)	173.9(3)

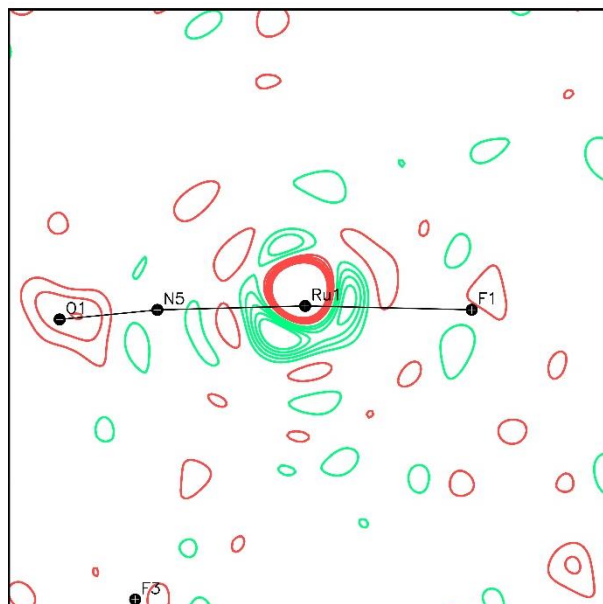


Рис. 27. 2D фоторазностная карта структуры комплекса (**12**) после облучения (GS+MS1) и до (GS). Избыток электронов показан красным цветом, недостаток – зеленым. Величина поверхностей остаточной электронной плотности $0,35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Подводя итоги по обсуждению структурных особенностей метастабильных состояний, для полноценного анализа структур MS1 необходима полная (100%) заселенность позиций MS1. Близкое расположение Ru-NO и Ru-ON изомеров не позволяет достаточно достоверно определить межатомные расстояния в обоих изомерах при частичных заселенностях. Проблема близкого расположения групп в случае MS2 является менее острой, поскольку MS2 располагается перпендикулярно координате Ru-NO (Ru-ON). Для описанных комплексов длина связи Ru-ON в MS1 больше на $\approx 0,1 \text{ \AA}$ в сравнении с Ru-NO изомером, угол Ru-O-N остается близким к 180° .

3.5. Спектроскопия метастабильных состояний

3.5.1. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Нитрозогидроксонитро комплексы рутения

Структурные методы могут предоставить однозначную картину о природе связевых изомеров MS1 и MS2, однако из-за ряда проблем (близкое расположение атомов, недостаточная чувствительность метода) нуждаются в поддержке других физико-химических техник, в данном случае, спектроскопии. Спектроскопические методы являются гораздо более чувствительными к происходящим изменениям в структуре и могут предоставить информацию об электронном строении молекул. В данной части речь пойдет об ИК и УФ-вид спектроскопических методах исследования метастабильных состояний.

Для генерации MS1 в комплексе стандартную таблетку комплекса в KBr облучали при температуре 80 К диодом с длиной волны 443 нм в течение 30-50 минут. ИК-спектры комплекса (4)·H₂O до и после облучения приведены на рис. 28. В спектре облучённого образца появляются новые полосы поглощения, связанные с появлением MS1. Наиболее интенсивная появившаяся полоса в области ≈ 1750 см⁻¹ относится к $\nu(\text{ON})$ колебанию. Так как *транс* – партнёром нитрозогруппы является гидроксо лиганд, в области ≈ 3500 см⁻¹ ИК-спектра появляется новая полоса поглощения $\nu(\text{OH})$, отвечающая Ru-ON изомеру. Помимо полосы $\nu(\text{OH})$, полоса поглощения $\delta(\text{OH})$ так же различима для MS1 и сдвигается в область больших волновых чисел относительно GS (табл. 16). Для полученных комплексов и исследованных комплексов NH₄[RuNO₂Py(NO₂)₂(ONO)OH] и (NH₄)₂[RuNO(NO₂)₄OH] сдвиг полос поглощения $\nu(\text{ON})$ и $\nu(\text{OH})$ в MS1 относительно GS находится в диапазоне 93-139 и 26-45 см⁻¹ соответственно в область меньших волновых чисел. Сдвиг полосы $\delta(\text{Ru-OH})$ в MS1 относительно GS составляет 22-40 см⁻¹ в область больших волновых чисел. Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $\delta(\text{NO-Ru-OH})$ MS1, так же сдвинуты в MS1 в область меньших волновых чисел (см. табл. 16). В спектрах некоторых комплексов не было найдено полос $\nu(\text{OH})/\delta(\text{OH})$ и $\delta(\text{ON-Ru-OH})$ MS1 из-за малой заселенности метастабильного состояния, либо из-за малого коэффициента экстинкции соответствующей полосы поглощения. Для комплекса (4)·H₂O наблюдаются изменения в полосах поглощения $\nu(\text{NO}_2)$ в области 1400 см⁻¹ (рис. 28). Согласно рентгеноструктурному анализу, данные изменения связаны не с нитро-нитритной изомеризацией, а с изменением длин связей Ru-NO₂ в MS1. Изменений в полосах поглощения, относящихся к колебаниям пиридиновых колец, не наблюдается, что снова показывает, что нитро лиганды более чувствительны к изменению координации NO, чем пиридиновые.

Заселенности метастабильных состояний для комплексов определялись исходя из убыли полос поглощения $\nu(\text{NO})$ в основном состоянии ($1 - I(\nu(\text{NO})_{\text{обл.}})/I(\nu(\text{NO})_{\text{необл.}})$). Заселенности MS1 комплексов приведены в табл. 16.

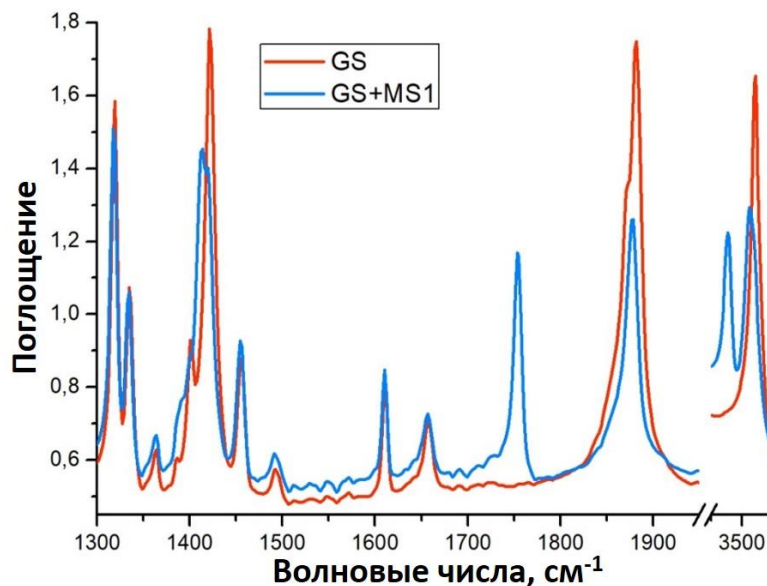


Рис. 28. ИК-спектры $(4) \cdot H_2O$ до (GS) и после (GS+MS1) облучения.

Т а б л и ц а 16

Полосы поглощения в ИК-спектрах необлученных и облученных образцов

Соединение	Частота колебания GS/MS1, cm^{-1}				MS1, %
	$\nu(OH)$	$\nu(NO)\nu(ON)$	$\delta(Ru-OH)$	$\delta(ON-Ru-OH)$	
(1)	3472,8/-	1881,9/1763,7	925,4/-	631,8;640,2/-	6
(4)·H ₂ O	3522/3477,5	1882,6/1753,6	932,2/953,7	654,1;631,8/607,6	75
(5)	3519,8/3484,5	1878,4/1755,1 1863,5/1739,9	931,6/970,3	636,5;624,5/605,9	25
(6)	3479,5/3444,9	1880,1/1751,1	951,7/976,7	647,4;641,4/603,4	40
(7)	3498,7/3466	1892,3/1760,9	956,7/996,8	634,4;619,4/601	20
(8)	3507,1/-	1873,8/1748,3	966,6/-	621,2/-	10
(9)	3520,7/3475,8	1850,1/1756,8	931,5/968,9	631,6;582,4/550,1	8
(10)	-	1868,4/1729,6	-	657,9/652,1	19
$(NH_4)_2[RuNO(NO_2)_4OH]$	3468,8/-	1906,2/1790,5	974/-	615/-	3
$NH_4[RuNOPy(NO_2)_2(ONO)OH]$	3481/3454,7	1888,7/1771	947,2/	613,5/-	7

Для комплекса $(4) \cdot H_2O$ были получены КР спектры GS и MS1, приведенные на рис. 29. В КР спектроскопии лазер 457 нм выполнял две функции – использовался для получения спектра и для генерации MS1. Лазер 633 нм не приводит к генерации MS1 (см. часть 3.5.2.). Как и в случае ИК-спектроскопии, в MS1 колебание $\nu(ON)$ находится на 1760 cm^{-1} . В спектре MS1 были найдены полосы на 433 и 454 cm^{-1} , предположительно относящиеся к колебаниям $\nu(Ru-O_{(ON)})/\nu(Ru-O_{(OH)})/\delta(NO-Ru-OH)$ [95].

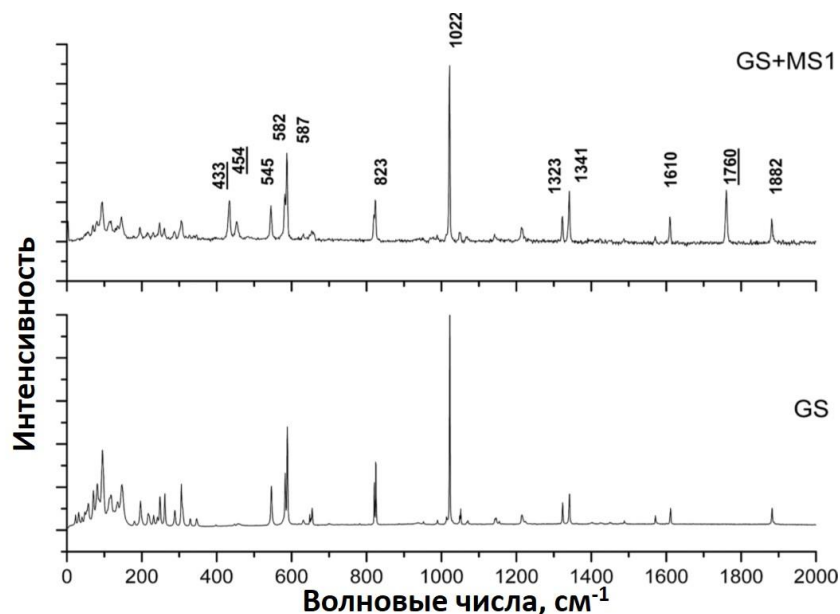


Рис. 29. КР спектры $(4) \cdot H_2O$, полученные с помощью лазера 457 нм (сверху) и 633 нм (снизу).

Комплексы с транс-координатой ON-Ru-F

Генерация MS1 в **(11)** происходит при облучении комплекса синим светом с длинами волн 405-470 нм. В ИК-спектре, как и в случае обсужденных ранее комплексов, при этом наблюдается новая полоса с максимумом на 1766 см^{-1} , относящаяся к полосе $\nu(\text{ON})$, и уменьшение полосы $\nu(\text{NO})$ на 1914 см^{-1} (рис. 30, сверху). В низковолновой области так же происходят изменения – появляются полосы поглощения с максимумами на $653,9$ и 606 см^{-1} и уменьшение интенсивности соответствующих полос GS на $660,2$ и $557,5 \text{ см}^{-1}$, предположительно относящимся к $\nu(\text{Ru-N/O}_{(\text{NO})})$ и $\delta((\text{NO})\text{-Ru-OH})$ типам колебаний. Появление полос на $508,5$ и $473,4 \text{ см}^{-1}$ предположительно относится к $\nu(\text{Ru-F})$ типам колебаний MS1 [95]. Помимо изменений полос поглощения, относящихся к координате (ON)-Ru-F, полосы поглощения пиридиновых колец смещаются в пределах 3 см^{-1} , при переходе от GS к MS1. Заселенность MS1 составляет 80%. Последующее облучение MS1 светом с длинами волн в диапазоне 850-1050 нм приводит к увеличению полосы поглощения $\nu(\text{NO})$ GS, уменьшению полосы $\nu(\text{ON})$ MS1 и появлению новых полос, связанных с возникновением MS2. Таким образом, происходят реакции $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$, $\text{MS1} \rightarrow \text{MS2}$ и более медленная $\text{MS2} \rightarrow \text{GS}$. MS2 характеризуется полосами поглощения с максимумами на 1600 , 1591 , 1581 и 1564 см^{-1} , относящимися к $\nu(\text{Ru}(\eta^2\text{-NO}))$ типам колебаний. Важно отметить, что в GS и MS1, полосы $\nu(\text{Ru}(\text{NO}))$ имеют 2 максимума, т.к. в структуре комплекса присутствуют 2 неэквивалентные комплексные частицы. Наличие 4 максимумов полосы $\nu(\eta^2\text{-NO})$ MS2, по-видимому, связано с двумя парами колебательных мод для каждой из 2 – х комплексных частиц. Так же, в MS2 присутствует полоса $\delta((\text{NO})\text{-Ru-OH})$ на $579,3 \text{ см}^{-1}$. Максимальная заселенность MS2 составляет 30%. Облучение MS1 или MS2 светом с длинами волн 505-780 нм приводит

к переходу этих состояний в GS, т.е. происходят реакции $MS1 \rightarrow GS$ и $MS2 \rightarrow GS$, что связано с оптическими спектрами метастабильных состояний (см. часть 3.5.2.).

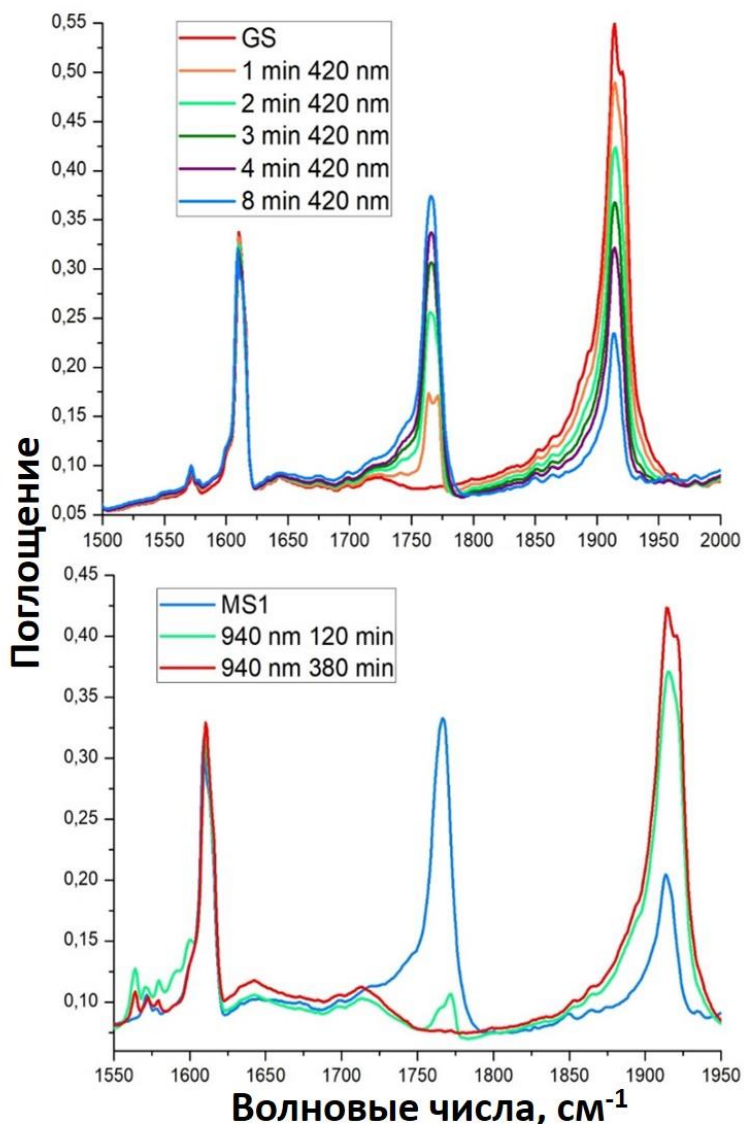


Рис. 30. ИК-спектры (11) после облучения.

Для (12) было найдено MS1 при облучении комплекса светом 300-500 нм. Для MS1 характерны полосы $\nu(\text{ON})$ на 1769 см^{-1} (1902 см^{-1} для GS), $\nu(\text{Ru-O}(\text{NO}))$, $\delta(\text{NO-Ru-OH})$ и $\nu(\text{Ru-F})$ на 577 , 532 и 466 см^{-1} соответственно, которые относятся к полосам GS на 544 , 503 и 473 см^{-1} . Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $\delta(\text{NH}_3)$ GS на 876 , 854 и 848 см^{-1} , уменьшаются с возникновением соответствующих полос MS1 на 870 и 833 см^{-1} , что снова показывает, как вся структура изменяется при изменении координации нитозо лиганда. Заселенность MS1 составляет 10%. Последующее облучение MS1 светом с длиной волны 940 нм приводит к образованию MS2, характеризующееся полосой $\nu(\eta^2\text{-(NO)})$ на 1545 см^{-1} и полосой $\delta(\text{NO-Ru-OH})$ на 561 см^{-1} с заселенностью 3%. Облучение MS1 или MS2 светом 505-810 нм приводит к переходу метастабильных состояний в основное.

3.5.2. УФ-ВИД СПЕКТРОСКОПИЯ

Для объяснения различий в заселенностях метастабильных состояний, для комплексов (11) и (12) были получены оптические спектры поглощения GS, MS1 и MS2. На рис. 31 представлены спектры поглощения GS, MS1 и MS2 комплексов (11) (сверху) и (12) (снизу). Спектры GS комплексов характеризуются поглощением начиная от 500 нм, заканчивая UV областью. MS1 поглощает в широкой области с максимумом на 660 нм в случае комплекса (11) и с максимумом на 550 нм в случае (12). Максимум поглощения MS2 в видимой области находится на 550 нм в случае (11) и на 500 нм в случае комплекса (12). В терминах механизма изомеризации GS→MS2→MS1 (см. часть 3.7.) возбуждение светом основного состояния GS светом с длиной волны λ приводит к MS2, которое, впоследствии, поглощая свет с той же длиной волны λ , переходит в MS1. Положение полос поглощения всех возможных изомеров, таким образом, отвечает за заселенности состояний, которые впоследствии зависят от длины волны возбуждения. Высокая заселенность MS1 в комплексе (11) (80%, согласно ИК-спектроскопии) при облучении светом 405-470 нм объясняется сильным поглощением MS2 в данной области и относительно слабым поглощением MS1 в той же области, о чем говорит большая разность максимумов полос поглощения MS1 и MS2 в ≈ 100 нм. Т.е. реакция GS→MS2 превалирует над обратной реакцией MS1→GS. В свою очередь, малая заселенность MS1 в (12) (10%, согласно ИК-спектроскопии) объясняется относительно близким расположением максимумов полос поглощения MS1 и MS2 в ≈ 50 нм, что делает процесс MS1→GS более эффективным. Таким образом, близкое расположение полос поглощения MS1 и MS2 на длине волны возбуждения GS приводит к малой заселенности MS1 из-за преобладающей обратной реакции MS1→GS. Облучение MS1 и MS2 в обоих комплексах 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.

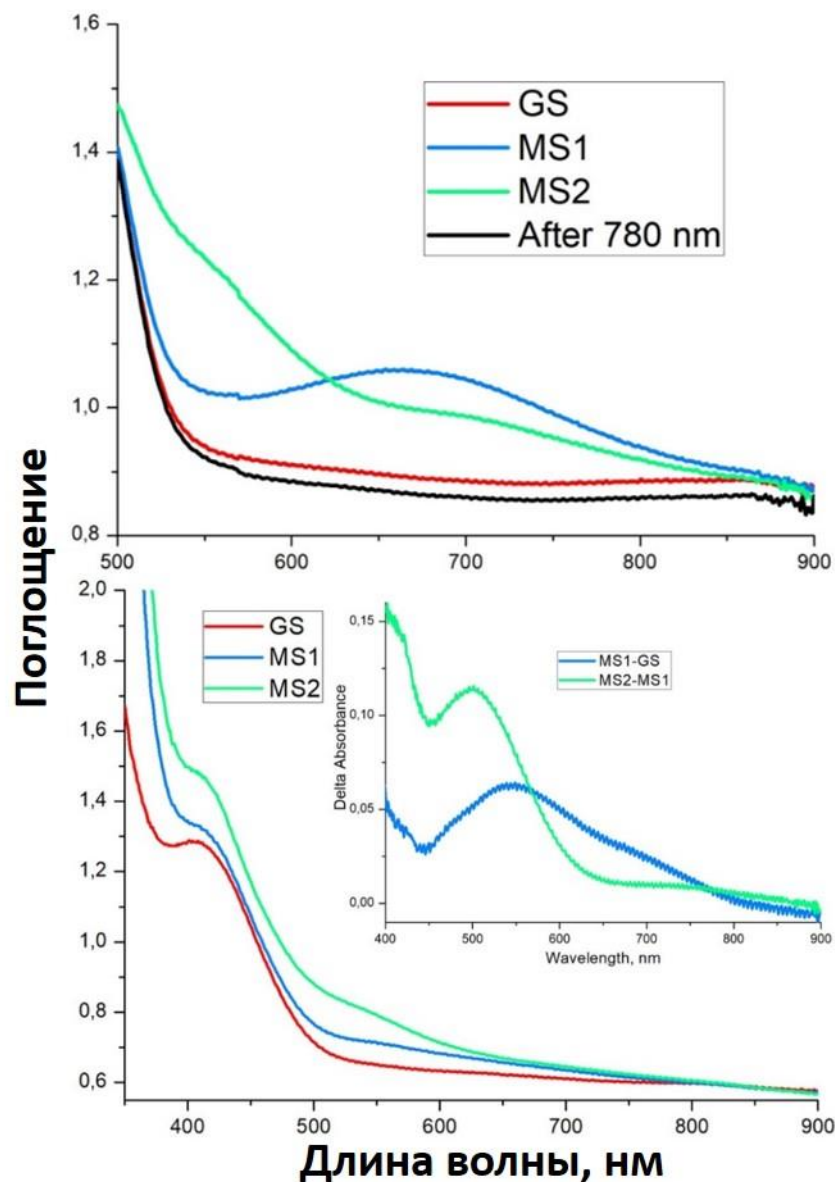


Рис. 31. Спектры поглощения GS, MS1 и MS2 комплексов (11) (сверху) и (12) (снизу).

3.6. Термическая стабильность метастабильных состояний

Нитрозогидроксонитро комплексы рутения

Помимо структурных и спектральных особенностей, метастабильные состояния характеризуются определенной термической стабильностью, которая зависит от энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя k_0 реакций $MS \rightarrow GS$.

Для определения кинетических параметров реакции $MS1 \xrightarrow{k} GS$ методом ИК-спектроскопии MS1 генерировалось описанным в части 3.5.1. способом, затем нагревалось до определенной температуры T , после чего в изотермическом режиме измерялось изменение интенсивности полосы поглощения $\nu(\text{ON})$ MS1 в зависимости от времени. Зависимости интенсивности полосы от времени измерялись при как минимум трёх различных температурах T . Из полученных зависимостей, аппроксимированных кинетиками первого порядка

($A=A_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$), определялись константы скорости реакций распада, из которых, впоследствии, определялись энергия активации и предэкспоненциальный множитель в координатах Аррениуса ($(\ln k)/1000$ от $1/(T \cdot R)$, рис. 32).

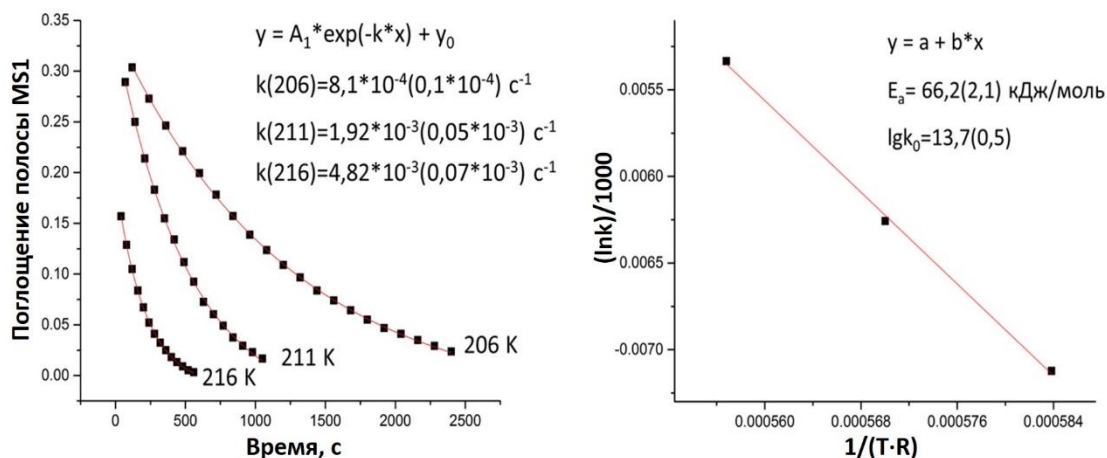


Рис. 32. Кинетика распада MS1 для комплекса (4)·H₂O.

Полученные кинетические параметры для исследованных комплексов приведены в табл. 17. В таблице также приведена т.н. температура распада T_d , которая определяется из уравнения Аррениуса $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)$ при константе скорости $k = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. T_d является удобным параметром для сравнения термической стабильности метастабильных состояний разных комплексов и соответствует температуре начала кривой ДСК. Для комплексов (9) и $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ термическая устойчивость MS1 была оценена только качественно, распад полосы $\nu(\text{ON})$ для комплексов наблюдался в интервалах 200-220 и 190-200 К соответственно.

Т а б л и ц а 17

Кинетические параметры для реакции $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$, полученные с помощью методов ИК-спектроскопии и ДСК

Комплекс/параметр	ИК-спектроскопия			ДСК		
	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg k_0$	$T_d, \text{К}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg k_0$	$T_d, \text{К}$
(4)·H ₂ O	66,2(2,1)	13,7(0,5)	207	63,8(0,5)	13,2(0,1)	206
(5)	59,4(11,2)	12,8(3,0)	196	56,0(0,7)	12,0(0,2)	195
(6)	57,4(7,2)	12,5(1,9)	194	61,8(0,4)	13,7(0,1)	193
(7)	60,6(3,3)	13,9(0,9)	187	60,8(0,2)	14,0(0,1)	187
(8)	-	-	-	60,4(2,5)	12,5(0,6)	203
$\text{NH}_4[\text{RuNOPy}(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$	-	-	-	70,5(3,0)	14,9(0,4)	206

Поскольку реакция $\text{MS1} \xrightarrow{k} \text{GS}$ является экзотермической, методом дифференциальной сканирующей калориметрии определялся тепловой эффект реакции и кинетические параметры этого превращения.

Определение кинетических параметров методом ДСК основано на следующем формализме. Реакция первого порядка описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha),$$

где α – доля распавшихся молекул MS1 за время t , $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, $n=1$ (реакция первого порядка), k – константа скорости в уравнении Аррениуса $k(T)=k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$, k_0 – предэкспоненциальный множитель, c^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная = 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К.

В случае линейного нагрева $T=T_0+q \cdot t$ (q – скорость нагрева, К/мин) имеем:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{q} (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Степень превращения α связана с энтальпией реакции H , $\alpha(T)=\Delta H(T)/H_{tot}$, где $\Delta H(T)=\int_{T_0}^T \frac{dH}{dt} dT$, а H_{tot} – полная площадь под кривой ДСК. Таким образом:

$$\frac{1}{H_{tot}} \frac{dH}{dT} = \frac{k_0}{q} (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Для примера, на рис. 33 представлены типичные кривые ДСК для превращения MS1→GS и MS2→GS для комплекса (12).

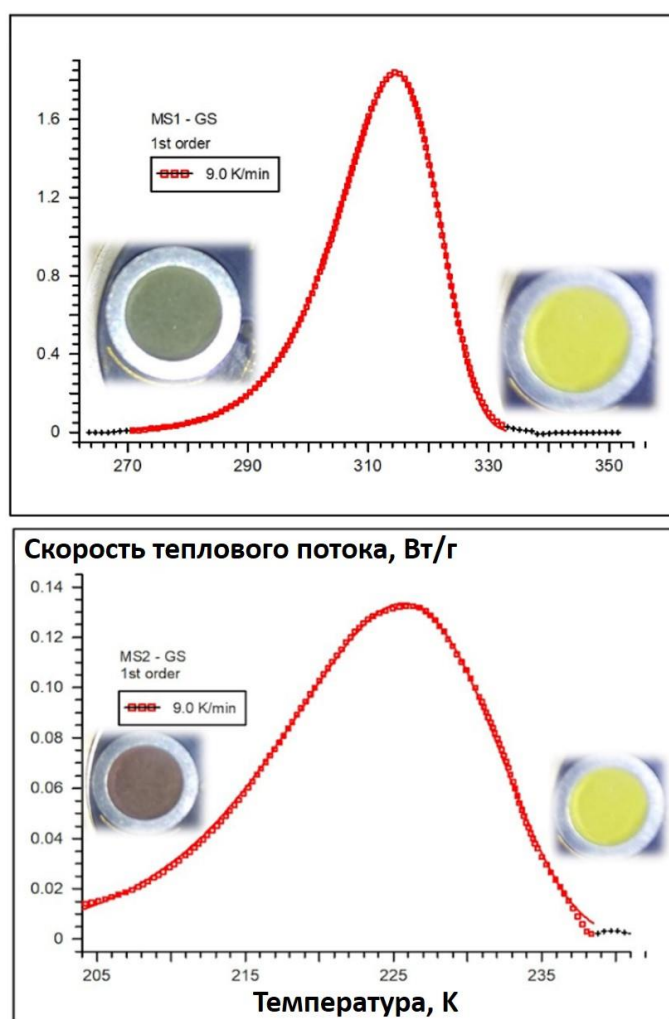


Рис.33. Кривые ДСК реакций MS1→GS (сверху) и MS2→GS (снизу) для комплекса (12).

Полученные кинетические параметры из ДСК экспериментов приведены в табл. 17 и сходятся с данными, полученными методом ИК-спектроскопии. Для всех комплексов T_d варьируются в диапазоне 187-207 К. Согласно табл. 2, температура распада *транс*-[RuNOРy₄ОН](PF₆)₂ составляет менее 220 К, таким образом, варьирование типа и количества гетероциклического и нитро-лигандов в экваториальной плоскости комплекса не приводит к заметному изменению термической стабильности MS1 при сохранении *транс*-координаты ON-Ru-ОН. С другой стороны, согласно табл. 2, амино-комплекс *транс*-[RuNO(NH₃)₄ОН]Cl₂ показывает T_d MS1 в 258 К, что заметно выше, в сравнении с обсужденными комплексами.

Комплексы с транс-координатой ON-Ru-F

Аналогично обсужденным ранее комплексам, для (11) и (12) были определены кинетические параметры реакций MS1→GS и MS2→GS (табл. 18). Из полученных данных следует, что при замене гидроксолиганда на фторолиганд температура распада MS1 заметно возрастает. Сравнивая тетрапиридиновые и тетрааминные гидроксо и фторо комплексы, разница в температурах распада между гидроксо- и фторопроизводными составляет 90 и 30 К соответственно (см. табл. 2). Важно отметить, что хотя T_d MS1 для (11) и (12) практически равны (289 и 292 К соответственно), T_d MS2 отличаются между собой на 21 К (185 и 206 К соответственно), что является критичным для анализа механизма связевой изомеризации (см. часть 3.7.). Полученные значения T_d MS1 для (11) и (12) являются на сегодняшний день самыми высокими значениями для нитрозокомплексов рутения и подтверждают предположения о большей термической стабильности MS1 комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F по сравнению с комплексами с другими *транс*-партнерами к NO [29],[2]. Вероятно, увеличение термической стабильности MS1 связано со значительным увеличением энергии активации реакции MS1→GS. Согласно работе [29], методом теории функционала плотности было показано увеличение энергии активации реакции MS1→GS для комплексов вида *транс*-[RuNO(NH₃)₄X]²⁺, где X = SH⁻, OH⁻, Cl⁻, F⁻ (E_a = 0,66, 0,97, 1,04 и 1,24 эВ соответственно). С другой стороны, согласно экспериментальным данным, энергии активации для комплексов *транс*-[RuNO(en)₂Br]Br₂, *транс*-[RuNO(en)₂Cl]Cl₂, *транс*-[RuNO(NH₃)₄ОН]Cl₂ и *транс*-[RuNO(NH₃)₄F]SiF₆ составляют 0,53, 0,69, 0,91 и 1,01 эВ соответственно, а температуры распада – 229, 246, 258 и 292 К [33],[18]. Тем не менее, исходя из табл. 17, очевидно, что только значения энергий активации не могут дать однозначную оценку термической стабильности метастабильных состояний, что обусловлено, как минимум, вкладом предэкспоненциального множителя k_0 .

Кинетические параметры для реакций MS1→GS и MS2→GS, полученные с помощью ДСК

Комплекс/параметр	MS1			MS2		
	$E_a, \text{кДж/моль}$	lgk_0	$T_d, \text{К}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	lgk_0	$T_d, \text{К}$
(11)	98,8(4,3)	14,9(0,7)	289	47,5(4,2)	10,4(1,1)	185
(12)	97,4(0,3)	14,4(0,1)	292	59,0(0,5)	12,0(0,1)	206

3.7. Исследования механизма изомеризации NO лиганда

В предыдущих экспериментах генерация MS1 проводилась при 80-100 К, что связано с недостаточной термической стабильностью связевых изомеров. Однако, расчет времен жизни (k^{-1} из уравнения Аррениуса) MS1 для комплекса (11) при 293 К дал время ≈ 9 мин, что, в случае одностадийного механизма GS→MS1, является достаточным для генерации и измерения полосы $\nu(\text{ON})$ MS1 методами ИК-спектроскопии. Тем не менее, облучение комплекса в течение 10 минут светом 445 нм (100 мВт) при комнатной температуре не позволило увидеть MS1 в ИК-спектре. Систематическая генерация MS1 при разных температурах показала, что достаточное для измерения количество MS1 может быть получено при максимум 230 К (рис. 34). Время жизни MS1 для (11) при этой температуре составляет $3,5 \cdot 10^7$ с, что говорит о том, что термическая стабильность MS1 не может являться препятствием для детекции MS1 (время измерения ИК-спектра составляет меньше 1 мин). Согласно литературным данным (см. часть 1.2.), механизм изомеризации протекает через образование MS2 и должен рассматриваться как GS→MS2→MS1. Время жизни MS2 для (11) при 230 К составляет 3 с. Таким образом, исходя из предполагаемого двухстадийного механизма изомеризации, мы сталкиваемся с температурным ограничением генерации MS1 из-за малого времени жизни MS2 при относительно высокой температуре. Т.е. при температуре выше 230 К для (11) вероятность второй стадии MS2→MS1 очень низка, поскольку время жизни MS2 слишком мало и недостаточно для вероятности возбуждения MS2. Действительно, сравнивая полученные данные с данными для других нитрозокомплексов, существует корреляция между максимальной температурой, при которой может быть получено MS1 ($T_{\text{макс}}$), и временем жизни MS2 при данной температуре (табл. 18). Время жизни MS2 должно составлять несколько секунд для генерации MS1, используя светодиодное излучение.

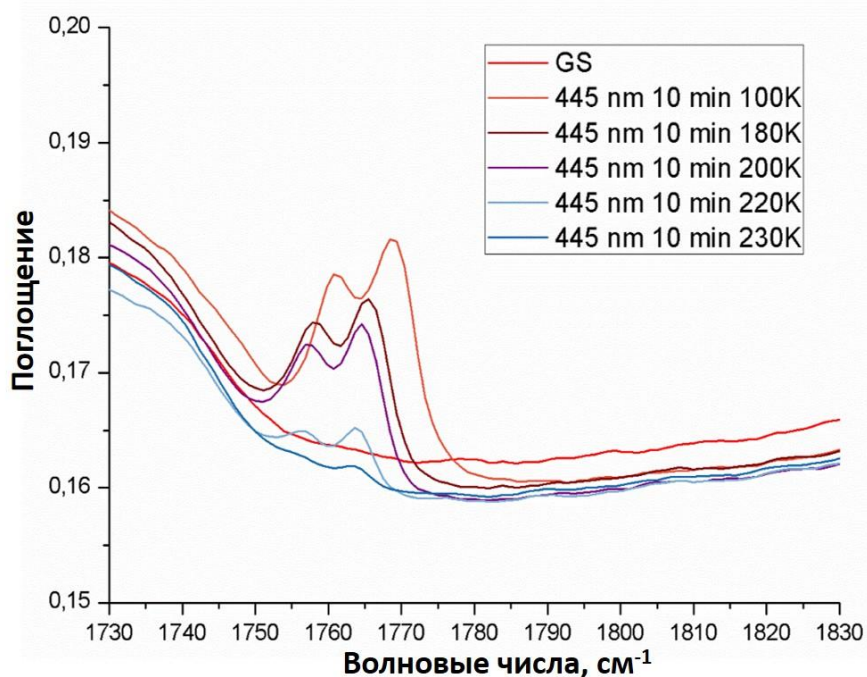


Рис. 34. Генерация MS1 в (11) при разных температурах. Заселенности MS1 составляют 15, 8, 7, 3 и 1% при 100, 180, 200, 220 и 230 К соответственно.

Т а б л и ц а 19

Сравнение максимальной температуры ($T_{\text{макс}}$), при которой может быть получено MS1 и времени жизни (k^{-1}) MS2 при $T_{\text{макс}}$ для серии нитрозокомплексов

Комплекс	$T_{\text{макс}}$, К	k^{-1} MS2, с	Ссылка
<i>транс</i> -[RuNOPy ₄ Cl](PF ₆) ₂	180	6	[19]
<i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₄ (H ₂ O)]Cl ₃	250	3	[18]
<i>транс</i> -[RuNO(NH ₃) ₅]Cl ₃	240	15	[18]
<i>транс</i> -[RuNOPy ₄ F](ClO ₄) ₂	230	3	[94]

Поскольку соотношение между мощностью светового источника (количества испускаемых фотонов в единицу времени) и временем жизни MS2 является решающим, для генерации MS1 при комнатной температуре был использован импульсный лазер (10 Hz, 10 мДж, 445 нм, 5 нс). На рис. 35 показан ИК-спектр (11) после 3 минут (1800 импульсов) импульсного лазерного излучения при ≈ 300 К. Положение возникшей полосы поглощения (максимумы на 1755 и 1761 см^{-1}) после возбуждения соответствует полосе $\nu(\text{ON})$ MS1, а время жизни составляет 151 с, что соотносится с теоретическим временем жизни MS1, рассчитанным из данных ДСК. Таким образом, большее количество фотонов за единицу времени приводит к увеличению вероятности перехода из MS2 в MS1 по механизму $\text{GS} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \text{MS1}$. Данное превращение является первым примером генерации MS1 при комнатной температуре.

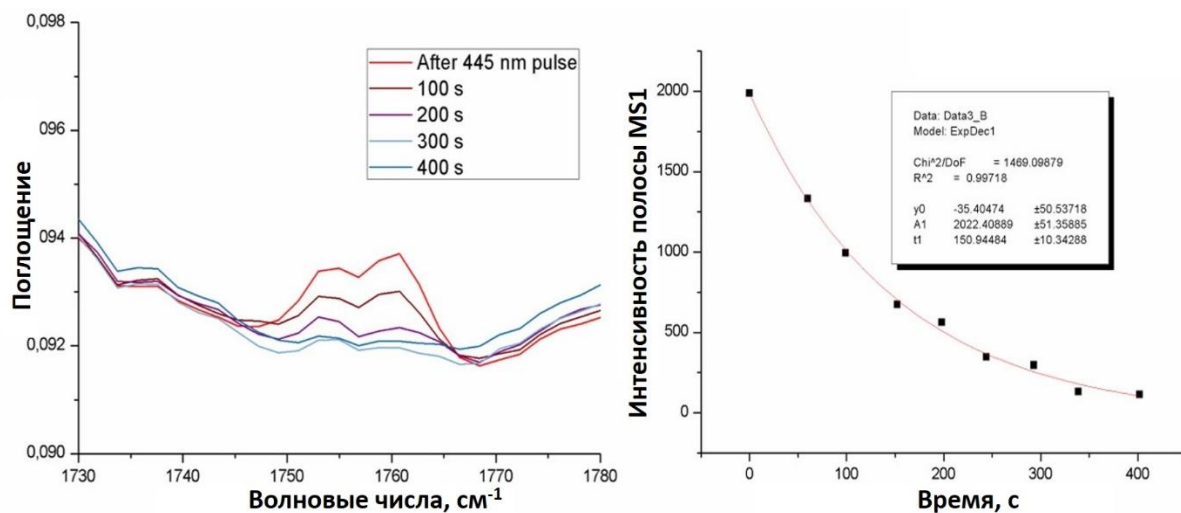


Рис. 35. ИК-спектры (**11**) в различные времена (после 100, 200, 300 и 400 с) после 3 минут импульсного лазерного излучения при ≈ 300 К (слева). Зависимость интенсивности полосы поглощения от времени (справа).

Для подтверждения механизма изомеризации были получены спектры поглощения с временным разрешением при комнатной температуре (рис. 37). Светоиндуцированные изменения поглощения детектировались на 532, 634 и 685 нм после возбуждения импульсным лазером 445 нм в режиме единичного импульса. Термический распад световозбужденного состояния аппроксимировался одноэкспонентной функцией, времена жизни составили 8,5–18 мс, что находится в соответствии с данными ДСК – теоретическое время жизни MS2 при 300 К составляет 7,5 мс. Таким образом, светоиндуцированные изменения были отнесены к термическому распаду MS2. Итого, после возбуждения (**11**) единичным импульсом может быть заселено измеримое количество MS2, в то время как заселенность MS1 является слишком малой, чтобы быть измеренной. Долгое облучение импульсным лазером комплекса (1800 импульсов против одного) позволяет сгенерировать достаточное для измерения количество MS1 через механизм GS→MS2→MS1 с участием двух фотонов. Важно отметить, что генерация MS1 происходит в течение одного нс импульса, т.к. задержка между каждым импульсом составляет 100 мс, что дольше времени жизни MS2 (7,5 мс при 300 К). Из литературных данных следует, что реакция GS→MS2 протекает в течение нескольких пикосекунд [22],[96], т.е. остается достаточно времени длительности нс импульса для поглощения MS2 фотона для перехода в MS1.

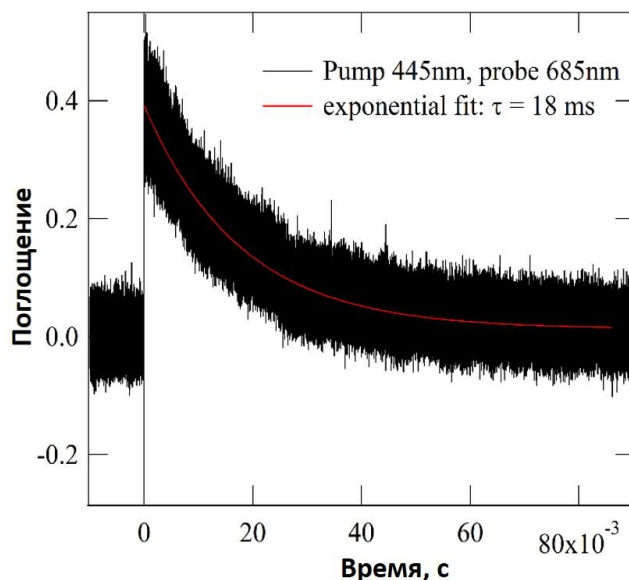


Рис. 36. Светоиндуцированные изменения в **(11)** на 685 нм после возбуждения импульсным лазером 445 нм.

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), комплекс **(12)** должен демонстрировать большую температуру генерации MS1 из-за большей температуры распада MS2 в сравнении с комплексом **(11)**. Действительно, генерация MS1 в **(12)** возможна вплоть до 300 К при использовании диода 405 нм (15 минут, 360 мВт) (рис. 37). Положение и термический распад возникшей после облучения полосы в ИК-спектре соответствует MS1 для **(12)**. Вероятно, увеличение времени жизни MS2 **(12)** по сравнению с **(11)** обусловлено заметным увеличением энергии активации реакции MS2→GS на 11,5 кДж/моль (0,1 эВ). Для подтверждения двухстадийного механизма в **(12)** были получены спектры поглощения с временным разрешением. Возбуждение производилось нс импульсным лазером 410 нм, изменение поглощения детектировалось на 535 нм спектра. Как и в случае комплекса **(11)**, наблюдается фотоиндуцированное изменение поглощения, распад которого соответствует термическому распаду MS2 в **(12)** (13 мс, что соответствует теоретическому времени распада MS2 **(12)** при ≈300 К). Таким образом, аналогично **(11)**, после единичного импульса удастся заселить достаточное для измерения количество MS2, после продолжительного облучения комплекса удастся перевести MS2 в MS1 по двухстадийному механизму с участием двух фотонов GS→MS2→MS1.

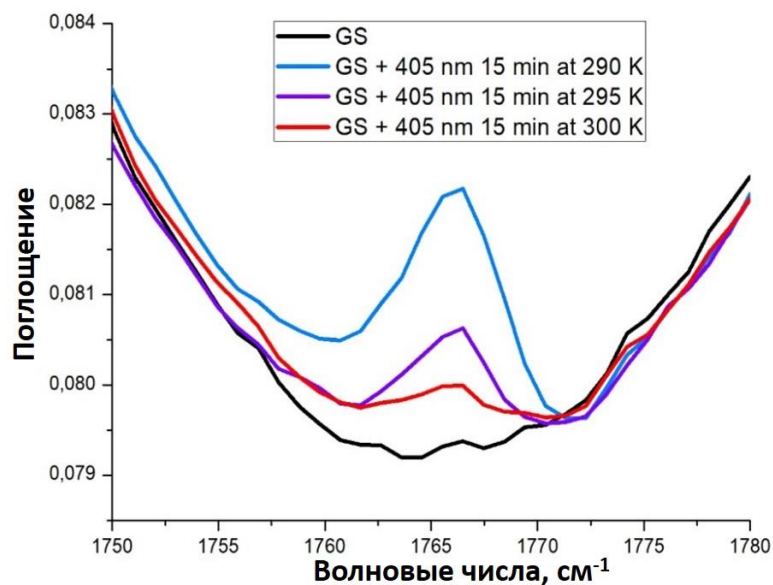


Рис. 37. Генерация MS1 в (12) при разных температурах. Заселенности MS1 составляют 0,5, 0,4 и 0,2% при 290, 295 и 300 К соответственно.

3.8. Фотолиз *цис*-[RuNOPy₂(NO₂)₂OH]·H₂O в растворах

Для комплексов (1), (4)·H₂O, (5) и (6) была определена цитотоксичность относительно двух клеточных линий методом МТТ (табл. 20). Значения IC₅₀ показывают концентрацию комплекса, необходимую для ингибирования клеточной линии на 50%. Все комплексы показывают большой эффект на НЕК 293 (линия эмбриональных почек человека), по сравнению с MCF-7 (линия аденокарциномы молочной железы человека). Нейтральные комплексы (4)·H₂O, (5) и (6) показывают большую активность относительно анионного комплекса (1), что вероятно связано с гидрофильными свойствами комплексов. Полученные значения IC₅₀ для нейтральных комплексов сравнимы со значениями, полученными для комплексов с ареновыми [97],[98] и фосфиновыми лигандами [99], как и со значениями для цисплатина [100],[101],[102],[103], что представляет интерес для дальнейшего изучения цитотоксичности комплексов совместно с облучением.

Т а б л и ц а 20

Значения IC₅₀ для комплексов (1), (4)·H₂O, (5) и (6)

Комплекс	IC ₅₀ , μM (МТТ)	
	MCF-7	НЕК-293
(1)	85(4)	11,8(2)
(4)·H ₂ O	9,5(5)	3,26(7)
(5)	3,2(2)	1,09(1)
(6)	2,4(1)	0,82(1)

В качестве модельного комплекса для изучения фотохимических свойств в растворах был выбран комплекс (4)·H₂O, в дальнейшем А [104]. Комплекс является стабильным в отсутствие света в воде, этаноле, ДМСО и ацетонитриле. УФ-вид спектр комплекса показывает интенсивную полосу поглощения в области 200-250 нм (рис. 38, 39). Максимум полосы поглощения и коэффициент молярной экстинкции ϵ незначительно меняются в зависимости от растворителя. Экстинкции на 200 нм находятся в диапазоне 30000-40000 л/(моль·см) и 15000 л/(моль·см) на 250 нм. Полоса поглощения отражает внутри и межлигандные переходы. Для более подробного анализа полос поглощения спектра были выполнены ТФП расчеты спектра для комплекса в ДМСО (рис. 38). Расчетный спектр демонстрирует относительно большее поглощение в области 300 нм по сравнению с экспериментальным, что характерно для этого класса соединений [105]. Данная полоса отвечает переходам с рутения на разрыхляющие орбитали нитро и пиридиновых лигандов. Низкоэнергетическая область спектра (450-500 нм) отвечает переносу заряда с гидроксо и нитро лигандов (ВЗМО, ВЗМО-1 (-2, -3)) на разрыхляющую π орбиталь NO-Ru-ON координаты (НЗМО, НЗМО+1). Предполагается, что переход ВЗМО→НЗМО является ключевым для разрыва связи Ru-NO и должен приводить к высвобождению NO в раствор. ВЗМО-НЗМО зазор составляет 2,42 эВ, что близко к энергии используемого для возбуждения источника света (445 нм \approx 2,72 эВ). Экстинкция на 445 нм составляет 25-85 л/(моль·см) в зависимости от растворителя.

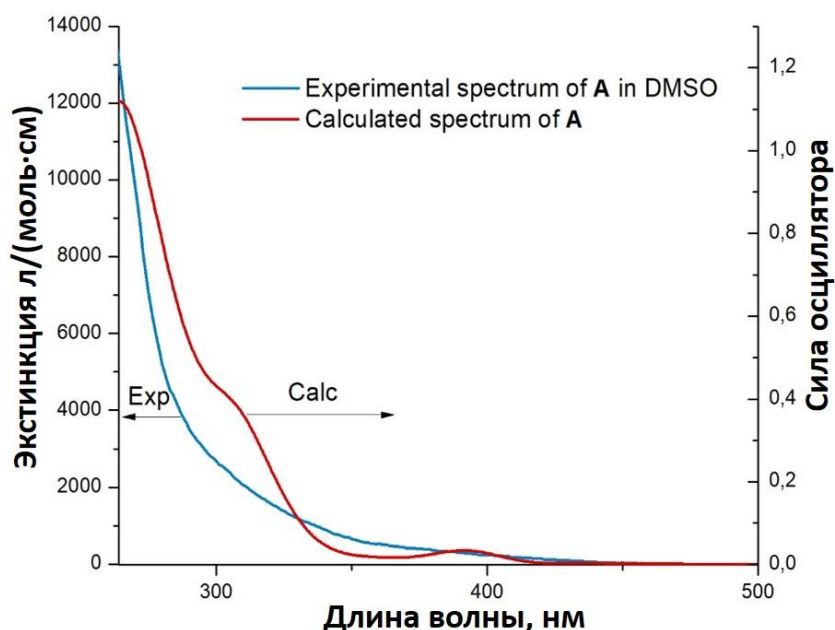


Рис. 38. Сравнение экспериментального (*exp*, синий) и расчетного (*calc*, красный) спектра А в ДМСО.

После облучения комплекса диодом 445 нм (100 мВт) наблюдается уменьшение полосы на 200-250 нм и увеличение поглощения на 300-350 нм (рис. 39), при этом раствор меняет цвет с желтого на голубой. Похожие изменения были найдены в ряду нитрозокомплексов рутения [106],[107],[108],[109],[110],[111]. Изобестическая точка находится на 277

нм и сохраняется в течение первых 10 минут облучения. Соответствующие изменения в спектре относятся к реакции $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ (**A**) + Solv + $h\nu \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ (**B^{III}**) + NO° . Квантовый выход реакции составляет 0,06-0,11, в зависимости от растворителя, и уменьшается с ростом Льюисовской кислотности растворителя (акцепторного числа) (табл. 21) [112]. После приблизительно 10 минут облучения изобестическая точка на 277 нм исчезает, что говорит об усложнении маршрута реакции. Согласно части 3.1. и литературным данным, могут происходить рН и светозависимые реакции (лигандная изомеризация и замещение) [113],[49]. После высвобождения NO в раствор, растворенный кислород окисляет NO до NO_2^- по реакции $4\text{NO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+$. Образованный нитрит анион может быть детектирован с помощью реактива Грисса [108]. Раствор **A** смешанный с раствором реактива Грисса не показывает изменений в темноте. После облучения **A** в присутствии реактива Грисса в спектре возникает полоса с максимумом на 522 нм, раствор приобретает малиновый цвет. Полоса поглощения соответствует образованию красителя после реакции нитрит иона с реактивом Грисса. Согласно реакции, образуется 40% красителя исходя из концентрации комплекса. Строго говоря, свободный нитрит ион может быть образован как из высвобожденного и окисленного NO, так и из координированного NO_2 лиганда. Поскольку первый детектированный после облучения продукт это безнитрозный комплекс $[\text{Ru}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ **B**, а не $[\text{RuNO}\text{Py}_2(\text{Solv})(\text{NO}_2)\text{OH}]^+$ (см. ЯМР часть ниже), в ходе фотолиза NO элиминируется легче, чем координированный нитрит.

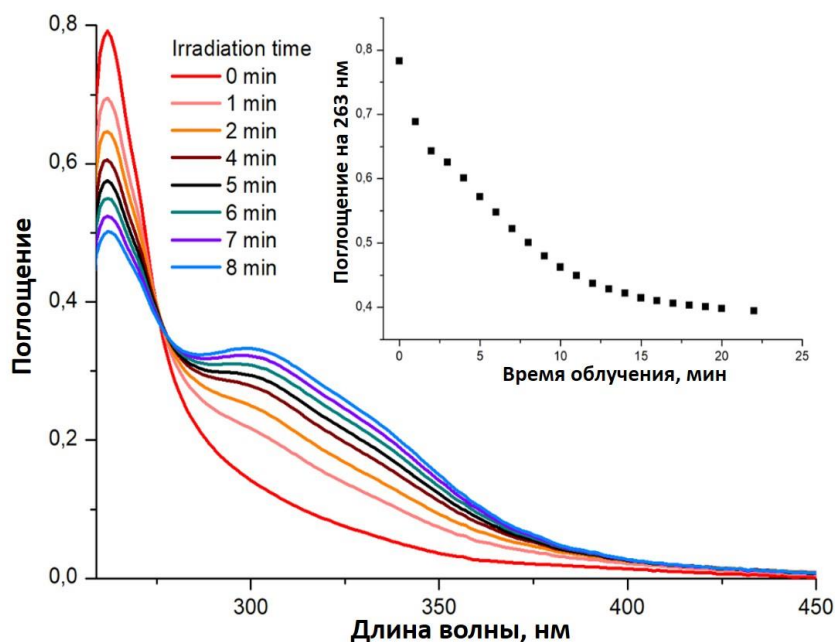
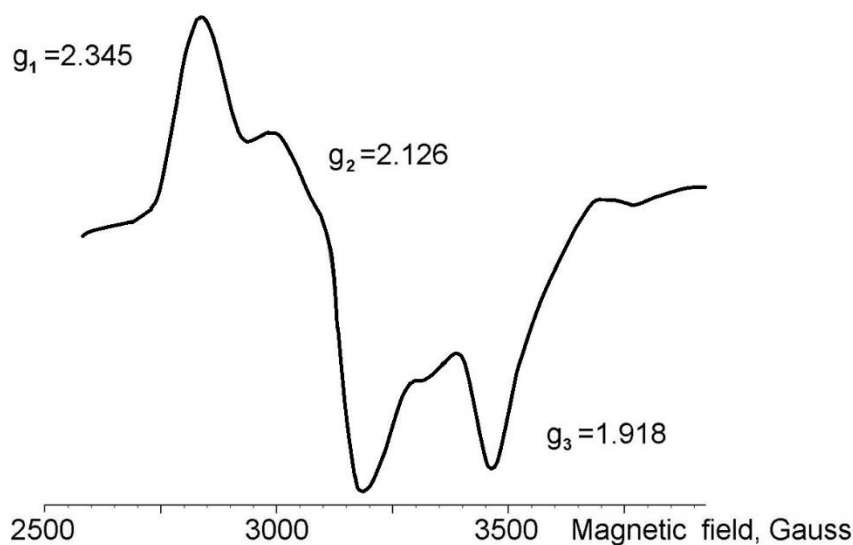


Рис. 39. Спектр поглощения комплекса в ДМСО (10^{-4} М) до и после облучения. Вставка – зависимость поглощения на 263 нм от времени облучения.

Квантовый выход реакции высвобождения NO в различных растворителях

Растворитель	H ₂ O/ДМСО	H ₂ O	EtOH	ДМСО	MeCN
Квантовый выход	0,072	0,062	0,086	0,106	0,114
Акцепторное число	-	54,8	37,9	19,3	18,9

Образование парамагнитного продукта **V^{III}**, содержащего рутений(III), было детектировано методом ЭПР спектроскопии. ЭПР спектры были получены с растворов **A** в ацетоне и ДМСО замороженных (80 К) после облучения. ЭПР спектр **A** до облучения отсутствует, что характерно для диамагнитных нитрозокомплексов рутения [114]. Сигнал ЭПР свободного NO в растворе широкий и малоинтенсивный [115]. Спектр продукта фотолиза **A** в ДМСО содержит три *g*-фактора (2,419, 2,280 и 1,770, см. табл. 22), значения которых близки к полученным *g*-факторам для других рутениевых комплексов в ДМФ-толуольном растворе [116]. Расчетные *g*-факторы ожидаемых продуктов [Ru(Solv)Py₂(NO₂)₂OH] были получены методом ТФП (табл. 22). Согласно расчетам, было получено три *g*-фактора, являющихся характерными для низкоспиновых комплексов. Расчетные *g*-факторы слегка отличаются от экспериментальных, что, вероятно, связано с различиями в окружении комплексов. Способность ДМСО координироваться через атомы кислорода или серы была так же проверена [117]. Энергетически более выгодной оказалась координация через серу. Спектр продукта фотолиза в ацетоне приведен на рис. 40 и так же содержит три *g*-фактора, характерных для октаэдрических комплексов рутения(III) [118],[119],[120]. *g*-факторы фотопродукта в ацетоне незначительно различаются от значений, полученных в ДМСО, что связано с заменой растворителя [121],[122],[123]. Согласно значениям полученных и расчетных *g*-факторов и предложенной схеме превращений, первичным продуктом реакции высвобождения NO является парамагнитный комплекс [Ru(Solv)Py₂(NO₂)₂OH].

Рис. 40. ЭПР спектр продукта фотолиза **A** (после 2 минут облучения).

g-факторы продукта фотолиза А в ацетоне и ДМСО при 80 К

Растворитель	Экспериментальный g-фактор	Расчетный g-фактор
Ацетон	2,345, 2,126, 1,918	2,270, 2,102, 1,972
ДМСО	2,419, 2,280, 1,770	(S) 2,211, 2,112, 1,976 (O) 2,270, 2,109, 1,974

Для подтверждения первичной реакции фотолиза и исследования дальнейших фотохимических превращений был изучен раствор комплекса $[\text{Ru}^{15}\text{NOPy}_2(^{15}\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ в ДМСО методом ^{15}N ЯМР. Пики в ЯМР спектрах были отнесены идентично логике части 3.1. ЯМР спектр исходного комплекса содержит сигналы, соответствующие нитрозо- (-37,34 м.д.) и нитрогруппе (79,90 м.д.) в соотношении 1:2 (рис. 42, *a*), что соответствует структурной формуле комплекса **A**. Положение хим. сдвигов незначительно отличается от хим. сдвигов в спектрах, полученных ранее, (форма **E** части 3.1.) что связано с различием в использованных растворителях (вода против ДМСО). После 40 минут облучения (рис. 41, *b*) в спектре появляется новый сигнал на 123,57 м.д., который относится к пикам NO_2 лигандов в безнитрозных комплексах рутения(II) [124]. Основываясь на этом, пик был отнесен к форме $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]^-$ **B**. Следовательно, форма **B** является продуктом восстановления парамагнитной формы **B^{III}**, являющейся невидимой для ЯМР. Предположительно, реакция восстановления происходит согласно уравнению $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}] (\text{B}^{\text{III}}) + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]^- (\text{B}) + \text{HNO}_2 + \text{H}^+$.

Ранее было предположено подкисление среды при фотолизе нитрозокомплексов [125]. Растворенный кислород может окислять NO до NO_2 , который впоследствии диспропорционирует до азотной и азотистой кислот в присутствии воды. Независимо от источника H^+ , протоны могут взаимодействовать с гидроксолигандами, давая аквакомплексы. Помимо протонирования OH групп, при подкислении среды нитро лиганды становятся более лабильными [126]. Таким образом, после 100 минут облучения (рис. 41, *c*), протонирование гидроксогрупп в **A** и **B** приводит к образованию комплексов $[\text{RuNO}\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ (**F**) и $[\text{Ru}(\text{Solv})\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**C**) соответственно. Пара сигналов на -24,27 и 74,15 м.д. с соотношением 1:2 соответствует форме **F**. Комплексу **C** соответствует сигнал на 119,59 м.д. Пик на 135,79 м.д. был отнесен к $\text{O}_2\text{N-Ru-NO}_2$ нитрогруппам в транс положении друг к другу комплекса $[\text{Ru}(\text{Solv})\text{Py}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ (**E**), пик на 127,76 – к атому азота нитрогруппы координаты $\text{O}_2\text{N-Ru-Py}$, соотношение интегральных интенсивностей пиков близко к 2:1. Продуктом элиминирования нитро лиганда в форме **C** является комплекс $[\text{Ru}(\text{Solv})_2\text{Py}_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$ (**D**) с сигналом на 125,05 м.д.

Последний спектр был получен через 220 минут после облучения (рис. 41, *d*). В спектре найдено три новых нитрозильных и два безнитрозных комплекса. Три сигнала на -23,39

(NO), 75,29 (O₂N-Ru-Py) и 86,10 (O₂N-Ru-NO₂) м.д. с интегральными интенсивностями 1:1:2 принадлежат форме [RuNO₂Py(NO₂)₃(H₂O)] (**G**), протонированный аналог которой был ранее описан в части 3.1. (форма **P**). Продуктом нитро-нитритной изомеризации формы **G** является комплекс [RuNO₂Py(NO₂)₂(ONO)(H₂O)] (**H**) (гидроксо форма **F** из части 3.1.) с сигналами на -18,46 (NO), 74,90 (O₂N-Ru-ONO), 80,94 (O₂N-Ru-Py) и 205,40 (O₂N-Ru-ONO) м.д. с равной интегральной интенсивностью пиков. Третий нитрозокомплекс [RuNO(NO₂)₂(H₂O)₃] (**I**) характеризуется сигналами на -27,00(NO) и 64,43(O₂N-Ru-OH₂) м.д., комплекс был описан в части 3.1. (форма **B**), разница в положении сигналов связана со сменой растворителя. Нитро-нитритная изомеризация имеет место и в безнитрозных комплексах. Сигнал нитритогруппы на 199,57 м.д. имеет равную интегральную интенсивность с пиками на 118,05 (O₂N-Ru-ONO) и 122,57 (O₂N-Ru-Py) м.д. Данный набор сигналов относится к форме [Ru(Solv)Py(NO₂)₂(ONO)(H₂O)]⁻ (**K**), являющейся связевым изомером формы **E**. В форме **E** так же происходит элиминирование нитро группы. Образующийся комплекс [Ru(Solv)₂Py(NO₂)₂(H₂O)] (**J**) имеет сигналы на 115,67 (O₂N-Ru-Solv) и 123,02 (O₂N-Ru-Py) м.д. Полная схема превращений изображена на рис. 42.

Формы **G**, **H** и **I** являются продуктами элиминирования пиридина. Как было показано в части 3.1., пиридин в комплексе **A** не может быть замещен на другой лиганд даже в кислых условиях. Следовательно, элиминирование пиридина является фотохимической реакцией. Поскольку пики, отвечающие формам **G**, **H** и **I**, возникли после накопления протонированной формы **F** в системе, протонированная форма является более чувствительной к фотоэлиминированию пиридина, чем исходный комплекс **A**. Таким образом, фотолиз комплекса **A** начнется с разрыва связи Ru-NO, последующего восстановления парамагнитного центра Ru^{III} до Ru^{II}, а затем ряда превращений, таких как протонирование гидроксолиганда, нитро-нитритной изомеризации, элиминирования нитролиганда и фотоэлиминирования пиридина.

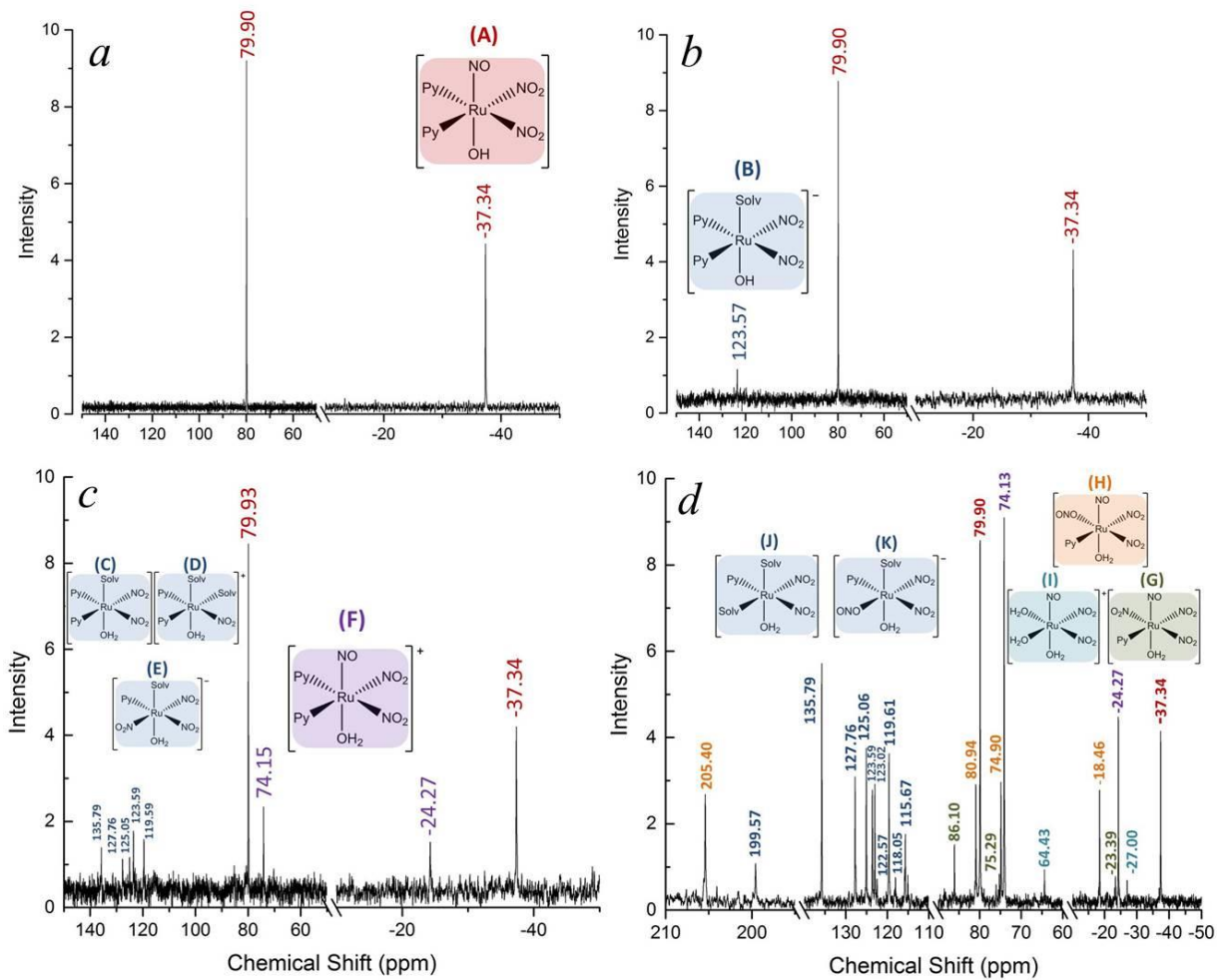


Рис. 41. ^{15}N ЯМР спектры продуктов фотоллиза **A** в ДМСО: до облучения (a); после 40 минут облучения (b); после 100 минут облучения (c); после 220 минут облучения (d).

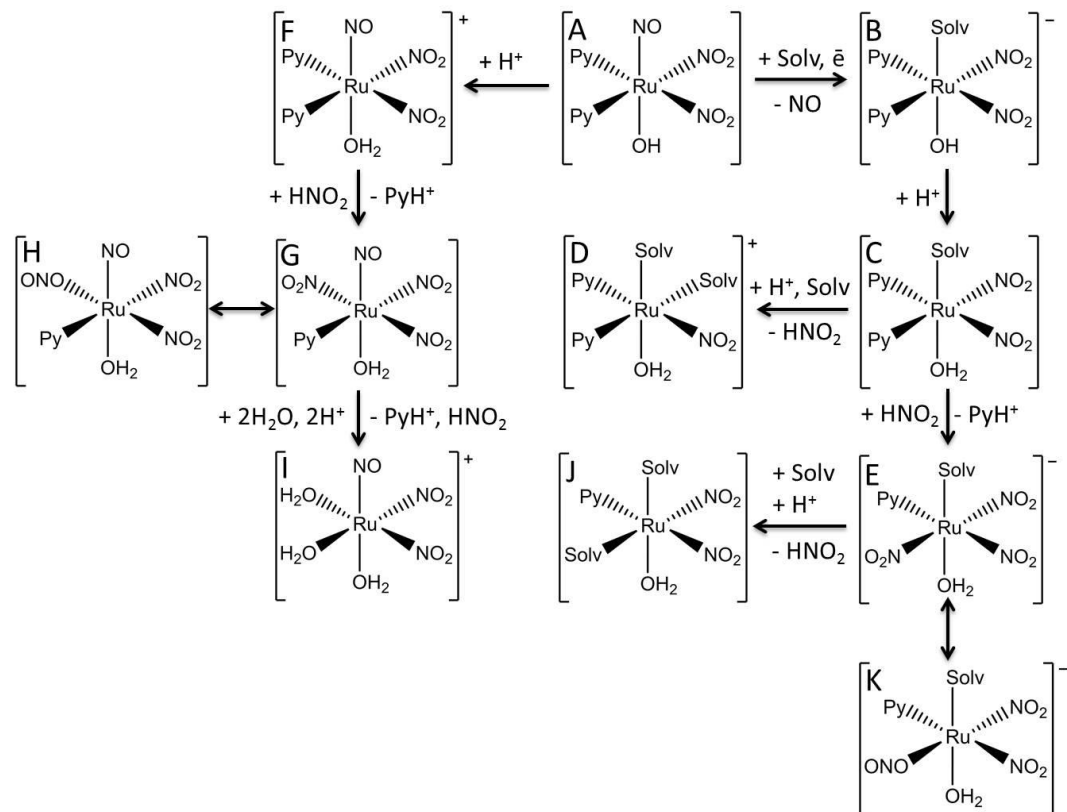


Рис. 42. Схема превращений **A** после облучения.

Для подтверждения интерпретации ЯМР данных были получены ИК-спектры **A** после облучения в ДМСО или ацетонитриле (рис. 43). Спектр содержит сильную полосу поглощения $\nu(\text{NO})$ на 1861 см^{-1} . Интенсивность данной полосы уменьшается после облучения и возникает новая полоса на 1921 см^{-1} . Новая полоса поглощения относится к колебанию $\nu(\text{NO})$ комплекса **F** $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. Похожее смещение полосы $\nu(\text{NO})$ после протонирования гидроксогруппы было показано для ряда нитрозокомплексов рутения: $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$ (1845 см^{-1}) [127] - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (1920 или 1935 см^{-1}) [128],[129], $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}]^+$ (1845 см^{-1}) - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1930 см^{-1}) [130]. ТФП расчетные спектры для комплексов **A** и **F** показывают полосы $\nu(\text{NO})$ на 1809 и 1883 см^{-1} с разницей в 74 см^{-1} . Экспериментальная разница составляет 60 см^{-1} , что близко к расчетным данным. Помимо новой полосы нитрозогруппы, в спектре после облучения появляются полосы с максимумами на 1352 и 1281 см^{-1} , отвечающие колебаниям координированного ДМСО, вероятно, в комплексе **B** [131].

Показанные изменения в полосах поглощения $\nu(\text{NO})$ могут быть так же интерпретированы исходя из изменения степени окисления атома рутения или нитрозолиганда. К примеру, похожее изменение положения полосы $\nu(\text{NO})$ было показано при переходе от комплекса с $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)$ на $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO}^+)$. Однако, случай $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO}^+)$ в наших экспериментах маловероятен ввиду нестабильности фрагмента $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO}^+)$ при комнатной температуре [120],[132]. В случае восстановления NO^+ до NO^0 полоса $\nu(\text{NO})$ сдвигается на 54 см^{-1} в область низких волновых чисел, тогда как в наших экспериментах сдвигка происходит в область высоких волновых чисел. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают состав и степени окисления некоторых продуктов фотолиза.

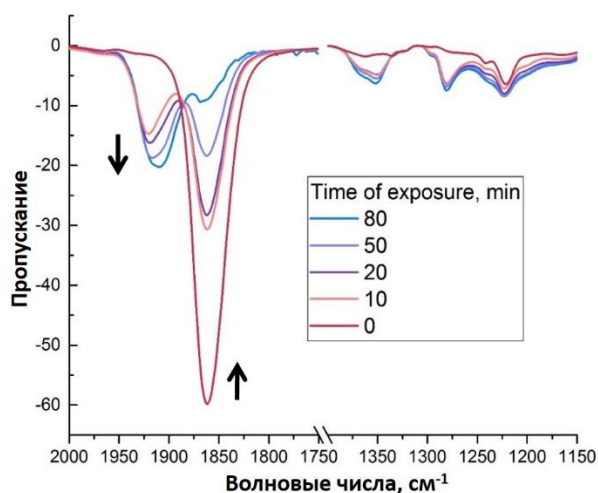


Рис. 43. ИК-спектры **A** в ДМСО после облучения.

Для подтверждения маршрута фотохимических превращений были получены хроматограммы **A** после облучения. Время удерживания для чистого **A** составляет 3 минуты. После облучения раствора пик исходного комплекса уменьшается и возникают новые пики на

2-2,5 и 3,5 минутах (рис. 44). Эволюция площадей под пиками показывает, что пик исходного комплекса уменьшается со скоростью схожей со скоростью уменьшения полосы поглощения на ≈ 250 нм из УФ-вид части. Изменение площади под пиком на 3,5 минутах проходит через максимум (≈ 10 минут облучения), затем уменьшается, в то время как площадь под пиком на 2-2,5 минутах постоянно увеличивается. Для уточнения структурных особенностей продуктов на 2,5, 3 и 3,5 минутах были получены ИК-спектры растворов на этих временах удерживания. ИК-спектр фракции на 3,5 минутах показывает только малоинтенсивную полосу $\nu(\text{NO})$ исходного комплекса, что связано с неполным разделением пиков на 3 и 3,5 минутах. Спектр фракции на 2,5 минутах показывает полосу $\nu(\text{NO})$ на 1916 см^{-1} , аналогично полосе, обнаруженной в предыдущей части, посвященной ИК-спектроскопии. Данная полоса отнесена к форме **F**. Согласно этому, пик на 3,5 минутах должен быть отнесен к комплексу **B** (или **B^{III}**), являющемуся интермедиатом в схеме **A**→**B**→**Продукты**. Накопление и последующий расход **B** (или **B^{III}**) соотносится со схемой, полученной на основе данных ЯМР, а также с относительной интегральной интенсивностью формы **B**, проходящей через максимум. Остальные комплексы имеют времена удерживания 2-2,5 минуты или остаются на колонке.

Таким образом, при фотолизе $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ происходит образование свободного NO и парамагнитного комплекса Ru^{III} , переходящего в Ru^{II} . Квантовый выход реакции высвобождения NO варьируется от 0,062 до 0,114 в зависимости от растворителя. Помимо восстановления рутения, происходят реакции протонирования гидроксогрупп, замещения нитролигандов, нитро-нитритная изомеризация и фотоэлиминирование пиридина.

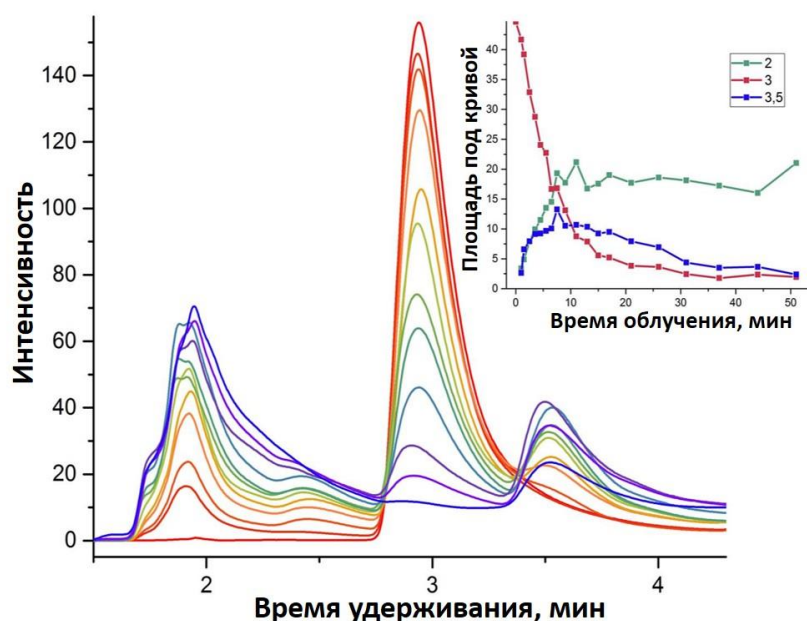


Рис. 44. Хроматограммы **A** в ацетонитриле после облучения. Площади под пиками на 2-2,5, 3 и 3,5 минутах в зависимости от времени облучения (вставка).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований взаимодействия гидроксотетранитронитрозорутенат 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. Реакция с одним эквивалентом кислоты сопровождается частичным лигандным перераспределением и нитро-нитритной изомеризацией. Реакция с двумя эквивалентами проходит без побочных превращений с количественным образованием $[\text{RuNOL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_4^{2-}$) форм. При реакции исходного комплексного аниона с тремя эквивалентами сульфаминовой кислоты происходит удаление только двух координированных нитрогрупп. *цис*- $[\text{RuNOL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2]$ может быть использован как прекурсор для получения комплексов с пиридиновыми лигандами, благодаря лабильности лигандов L. 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 $\text{Ru-NO} \rightarrow \text{Ru-ON}$. Методами ИК-спектроскопии установлено, что в комплексах с координатой ON-Ru-OH сдвиги полос поглощения $\nu(\text{ON})$ и $\nu(\text{OH})$ в MS1 относительно GS составляют 93-139 и 26-45 см^{-1} соответственно в область меньших волновых чисел, а сдвиг полосы $\delta(\text{Ru-OH})$ в MS1 относительно GS составляет 22-40 см^{-1} в область больших волновых чисел. Показано, что варьирование типа и количества гетероциклического и нитро лигандов в экваториальной плоскости комплексов не приводит к заметному изменению термической стабильности MS1 при сохранении *транс*-координаты ON-Ru-OH. В случае *транс*-координаты ON-Ru-F происходит существенный рост термической стабильности MS1 изомера. Фотокристаллографические исследования показали, что при фотоизомеризации нитрозогруппы происходит удлинение связи Ru-ON на $\approx 0,1 \text{ \AA}$, длины остальных связей рутений-лиганд сокращаются, что может быть измерено только при достаточно высокой заселенности MS1, близкой к 100%. На примере комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F была показана возможность генерирования MS1 при высоких 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}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 93-148 cm^{-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 нитрогруппа координирована по Ru- $(\eta^2\text{-}(\text{NO}))$ 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*- $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ приводит к образованию свободного NO и парамагнитного комплекса Ru^{III} , который далее восстанавливается до комплекса Ru^{II} . Основная стадия фотолиза сопровождается более медленными реакциями протонирования гидроксогрупп, замещения нитролигандов, нитро-нитритной изомеризации и фотоэлиминирования пиридина.

БЛАГОДАРНОСТИ

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 запись 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 CHN-анализа, С.В. Ткачеву за регистрацию спектров ЯМР, к.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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицын Н.М., Звягинцев О.Е. О термической устойчивости комплексных соединений рутения, содержащих NO-группу // Журн. неорган. химии. 1965. V. 10. №. 11. P. 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.
7. Zöllner H., Woike T.H., Krasser W., Haussühl S. Thermal decay of laser-induced long living metastable electronic states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals // Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct. 1989. V. 188. N. 1–2. P. 139–153.
8. Woike T., Krasser W., Zöllner H., Kirchner W., Haussühl S. Population dynamics of the two light induced metastable states in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals // Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust. 1993. V. 25. N 4. P. 351–356.
9. Pressprich M.R., White M.A., Vekhter Y., Coppens P. Analysis of a metastable electronic excited state of sodium nitroprusside by X-ray crystallography // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. N. 12. P. 5233–5238.
10. Carducci M.D., Pressprich M.R., Coppens P. Diffraction Studies of Photoexcited Crystals: Metastable Nitrosyl-Linkage Isomers of Sodium Nitroprusside // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. N. 11. P. 2669–2678.
11. Morioka Y., Takeda S., Tomizawa H., Miki E. Molecular vibrations and structure of the light-induced metastable state of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. N. 4–6. P. 625–630.
12. Güida J.A., Aymonino P.J., Piro O.E., Castellano E.E. Infrared spectra and molecular structure of excited electronic metastable states of the nitroprusside anion, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 1993. V. 49. N. 4. P. 535–542.
13. Crichton O., Rest A.J. Photochemistry of (η -cyclopentadienyl)nitrosylnickel in frozen gas

- matrices at 20 K. Infrared spectroscopic evidence for mono- and di-carbonyl(η -cyclopentadienyl)nickel in carbon monoxide matrices and for a species formed by photoionisation or photoelectr // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1977. N. 10. P. 986–993.
14. Schaniel D., Woike T. Necessary conditions for the photogeneration of nitrosyl linkage isomers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. N. 21. P. 4298–4359.
 15. Schaniel D., Woike T., Delley B., Biner D., Krämer K.W., Güdel H.-U. Generation of one light-induced metastable nitrosyl linkage isomer in $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO})]\text{Cl}_2$ in the red spectral range // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N. 37. P. 5149–5157.
 16. Gueida J.A., Piro O.E., Aymonino P.J. Infrared Absorption Spectra of Sodium Pentacyanonitrosylsulfate(II) Dihydrate in Two Excited Electronic Metastable States // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. N. 16. P. 4113–4116.
 17. Fomitchev D. V., Coppens P. X-ray Diffraction Analysis of Geometry Changes upon Excitation: The Ground-State and Metastable-State Structures of $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. N. 24. P. 7021–7026.
 18. Schaniel D., Woike T., Delley B., Boskovic C., Biner D., Krämer K.W., Güdel H.U. Long-lived light-induced metastable states in $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and related compounds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. N. 6. P. 1164–1170.
 19. Schaniel D., Cormary B., Malfant I., Valade L., Woike T., Delley B., Krämer K.W., Güdel H.U. Photogeneration of two metastable NO linkage isomers with high populations of up to 76% in $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NO})][\text{PF}_6]_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N. 28. P. 3717–3724.
 20. Khadeeva L., Kaszub W., Lorenc M., Malfant I., Buron-Le Cointe M. Two-Step Photon Absorption Driving the Chemical Reaction in the Model Ruthenium Nitrosyl System $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})][\text{PF}_6]_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. N. 9. P. 4117–4123.
 21. Schaniel D., Woike T., Merschjann C., Imlau M. Transient kinetics of light-induced metastable states in single crystals and aqueous solutions of $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. N. 19. P. 195119.
 22. Schaniel D., Nicoul M., Woike T. Ultrafast reversible ligand isomerisation in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. N. 31. P. 9029–9033.
 23. Gorelsky S.I., Lever A.B.P. Metastable states of ruthenium (II) nitrosyl complexes and comparison with $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ // *Int. J. Quantum Chem.* 2000. V. 80. N. 4–5. P. 636–645.
 24. Sanz García J., Alary F., Boggio-Pasqua M., Dixon I.M., Malfant I., Heully J.-L. Establishing the Two-Photon Linkage Isomerization Mechanism in the Nitrosyl Complex $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ by DFT and TDDFT // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. N. 17. P. 8310–8318.
 25. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I.

- Structural Influence on the Photochromic Response of a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. N. 14. P. 7492–7501.
26. Cormary B., Malfant I., Buron-Le Cointe M., Toupet L., Delley B., Schaniel D., Mockus N., Woike T., Fejfarová K., Petříček V., Dušek M. $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: a model system for structural determination and ab initio calculations of photo-induced linkage NO isomers // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2009. V. 65. N. 5. P. 612–623.
 27. Güida J.A., Piro O.E., Schaiquevich P.S., Aymonino P.J. Infrared absorption spectra of electronically excited long-lived metastable states in $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Solid State Commun.* 1997. V. 101. N. 6. P. 471–475.
 28. Morioka Y., Ishikawa A., Tomizawa H., Miki E. Light-induced metastable states in nitrosyl–ruthenium complexes containing ethylenediamine and oxalate ion ligands // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2000. V. 54. N. 5. P. 781–786.
 29. Yamaletdinov R.D., Zilberberg I.L. The Effect of trans Ligands in the NO-Linkage Reverse Isomerization for Ruthenium-Nitrosyl-Tetraammine Complexes: A DFT Study // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 23. N. 23. P. 2951–2954.
 30. Zöllner H., Krasser W., Woike T., Haussühl S. The existence of light-induced long-lived metastable states in different $\text{X}_n[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ crystals, powders and solutions // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 161. N. 6. P. 497–501.
 31. Schaniel D., Biner D., Delley B., Kraemer K.W., Guedel H.-U., Boskovic C., Woike T. Long-Lived Light-Induced Metastable States in $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Related Compounds. // *ChemInform.* 2005. V. 36, N. 24. P. 174112.
 32. Schaniel D., Woike T., Boskovic C., Güdel H.U. Evidence for two light-induced metastable states in $\text{Cl}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 390. N. 4–6. P. 347–351.
 33. Ookubo K., Morioka Y., Tomizawa H., Miki E. Vibrational spectroscopic study of light-induced metastable states of ethylenediaminenitrosylruthenium(II) complexes // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 379. N. 1–3. P. 241–247.
 34. Mikhailov A., Vuković V., Kijatkin C., Wenger E., Imlau M., Woike T., Kostin G., Schaniel D. Combining photoinduced linkage isomerism and nonlinear optical properties in ruthenium nitrosyl complexes // *Acta Cryst. Sect. B.* 2019. V. 75. P. 1152–1163.
 35. Kostin G.A., Mikhailov A.A., Kuratieva N. V., Pishchur D.P., 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. N. 23. P. 18928–18934.
 36. Schaiquevich P.S., Güida J.A., Aymonino P.J. Low temperature infrared spectra of photoexcited (η -cyclopentadienyl)nitrosylnickel, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NO}]$ // *Inorganica Chim. Acta.* 2000.

V. 303. N. 2. P. 277–281.

37. Fomitchev D. V., Furlani T.R., Coppens P. Combined X-ray Diffraction and Density Functional Study of $[\text{Ni}(\text{NO})(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ in the Ground and Light-Induced Metastable States // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. N. 7. P. 1519–1526.

38. Adell B. Die Geschwindigkeit der Rückwandlung von bestrahltem festem Nitropentammincobalt(III)-chlorid // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1955. V. 279. N. 3–4. P. 219–224.

39. Heyns A.M., de Waal D. An infrared study of the nitro—nitrito linkage isomerization in solid nitro- and nitritopentamminecobalt(III) chloride // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1989. V. 45. N. 9. P. 905–909.

40. Kubota M., Ohba S. Nitro-nitrito linkage photoisomerization in crystals of pentaamminenitrocobalt(III) dichloride // *Acta Cryst. Sect. B.* 1992. V. 48. N. 5. P. 627–632.

41. Warren M.R., Easun T.L., Brayshaw S.K., Deeth R.J., George M.W., Johnson A.L., Schiffers S., Teat S.J., Warren A.J., Warren J.E., Wilson C.C., Woodall C.H., Raithby P.R. Solid-State Interconversions: Unique 100 % Reversible Transformations between the Ground and Metastable States in Single-Crystals of a Series of Nickel(II) Nitro Complexes // *Chem. - A Eur. J.* 2014. V. 20. N. 18. P. 5468–5477.

42. Warren M.R., Brayshaw S.K., Hatcher L.E., Johnson A.L., Schiffers S., Warren A.J., Teat S.J., Warren J.E., Woodall C.H., Raithby P.R. Photoactivated linkage isomerism in single crystals of nickel, palladium and platinum di-nitro complexes – a photocrystallographic investigation // *Dalt. Trans.* 2012. V. 41. N. 42. P. 13173.

43. Schaniel D., Bendeif E.-E., Woike T., Böttcher H.-C., Pillet S. Wavelength-selective photoisomerisation of nitric oxide and nitrite in a rhodium complex // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2018. V. 20. N. 44. P. 7100–7108.

44. Kovalevsky A.Y., King G., Bagley K.A., Coppens P. Photoinduced Oxygen Transfer and Double-Linkage Isomerism in $\text{cis}-(\text{NO})(\text{NO}_2)$ Transition-Metal Complex by Photocrystallography, FT-IR Spectroscopy and DFT Calculations // *Chem. - A Eur. J.* 2005. V. 11. N. 24. P. 7254–7264.

45. Schaniel D., Mockus N., Woike T., Klein A., Sheptyakov D., Todorova T., Delley B. Reversible photoswitching between nitrito-N and nitrito-O isomers in $\text{trans}[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NO}_2)_2]$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. N. 23. P. 6171.

46. Cox A.B., Wallace R.M. Photolysis of nitrosylruthenium chloro complexes // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971. V. 7. N. 12. P. 1191–1194.

47. Nikol'skij A.B., Popov A.M., Vasilevskij N.V. Photochemical reactions of pentahalogenonitrosoruthenates // *Koord. Khimiya.* 1976. V. 2. N. 5. P. 671–677.

48. Komozin P.N., Kazakova V.M., Miroshnichenko I. V., Sinitsyn N.M. ESR investigation into photolysis process of ruthenium nitroso compounds // *Zhurnal Neorg. Khimii*. 1983. V. 28. N. 12. P. 3186–3187.
49. Akl J., Sasaki I., Lacroix P.G., Hugues V., Vicendo P., Bocé M., Mallet-Ladeira S., Blanchard-Desce M., Malfant I. Trans - and cis-(Cl,Cl)-[RuII(FT)Cl₂(NO)](PF₆): Promising candidates for NO release in the NIR region // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016. V. 15. N. 12. P. 1484–1491.
50. de Lima R.G., Sauaia M.G., Bonaventura D., Tedesco A.C., Vianna Lopez R.F., Bendhack L.M., da Silva R.S. Controlled nitric oxide photo-release from nitro ruthenium complexes: The vasodilator response produced by UV light irradiation // *Inorganica Chim. Acta*. 2005. V. 358. N. 9. P. 2643–2650.
51. Lorković I.M., Miranda K.M., Lee B., Bernhard S., Schoonover J.R., Ford P.C. Flash Photolysis Studies of the Ruthenium(II) Porphyrins Ru(P)(NO)(ONO). Multiple Pathways Involving Reactions of Intermediates with Nitric Oxide 1 // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. N. 45. P. 11674–11683.
52. Carlos R.M., Ferro A.A., Silva H.A.S., Gomes M.G., Borges S.S.S., Ford P.C., Tfouni E., Franco D.W. Photochemical reactions of trans-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes // *Inorganica Chim. Acta*. 2004. V. 357. N. 5. P. 1381–1388.
53. Crisalli M.A., Franco L.P., Silva B.R., Holanda A.K.M., Bendhack L.M., Da Silva R.S., Ford P.C. Nitric oxide release from a photoactive water-soluble ruthenium nitrosyl. Biological effects // *J. Coord. Chem.* 2018. V. 71. N. 11–13. P. 1690–1703.
54. Mercer E.E., Cox A.B. The rate of hydrolysis of (NH₄)₂RuNOCl₅ and (NH₄)₂RuNOCl₄OH // *Inorganica Chim. Acta*. 1972. V. 6. P. 577–582.
55. Hallaba E., Azzam R.A.I., Anissa M. On Extraction Chemistry of some Chlororuthenium Complexes from Aqueous Hydrochloric Acid Solutions // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1963. V. 324. N. 5–6. P. 233–240.
56. Bottomley F., Mukaida M. Electrophilic behaviour of nitrosyls: preparation and reactions of six-co-ordinate ruthenium tetra(pyridine) nitrosyl complexes // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1982. N. 10. P. 1933.
57. Durig J.R., McAllister W.A., Willis J.N., Mercer E.E. Far infrared spectra of potassium and ammonium pentahalogenitrosylruthenates // *Spectrochim. Acta*. 1966. V. 22. N. 6. P. 1091–1100.
58. Fletcher J.M., Jenkins I.L., Lever F.M., Martin F.S., Powell A.R., Todd R. Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1955. V. 1. N. 6. P. 378–401.
59. Fedotov M.A., Belyaev A. V. Study of ruthenium nitrosynitrocomplexes by different

nuclei NMR method // *Koord. Khimiya*. 1991. V. 17. N. 1. P. 103–111.

60. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. Кинетика нитрования нитрозопентахлорорутенат (II)-иона // *Журнал неорганической химии*. 1992. V. 37. №. 12. P. 2717–2721.

61. Emel'yanov V.A., Fedotov M.A., Belyaev A. V., Tkachev S. V. A multinuclear magnetic resonance study of transformations of ruthenium(II) nitrosyl chloride complexes in aqueous solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N. 8. P. 956–963.

62. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В. Нитритно-нитратные комплексы нитрозорутения в водных и азотнокислых растворах по данным ЯМР ^{15}N // *Журнал неорганической химии*. 2013. V. 58. №. 2. P. 268–278.

63. Kukushkin Y.N., Stefanova O. V. Reaction-Kinetics Of Platinum, Palladium, Rhodium And Cobalt Nitro-Complexes With Sulfanilamidic Acid // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1977. V. 22. N. 12. P. 3375–3377.

64. Belyaev A. V., Emel'yanov V.A., Khramenko S.P., Fedotov M.A. NMR study of reactions between Pd, Ru, and Rh nitrite complexes with sulfamic acid // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya*. 2001. V. 27. N. 3. P. 184–194.

65. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. Исследование обратимых нитро-нитрозо-превращений в комплексах рутения (II) методом ЯМР ^{15}N , ^{17}O , ^{99}Ru // *Журнал неорганической химии*. 1993. V. 38. №. 11. P. 1842.

66. Togano T., Kuroda H., Nagao N., Maekawa Y., Nishimura H., Howell F.S., Mukaida M. Synthesis, properties and molecular structure of trans-hydroxobis(2, 2'-bipyridine)nitrosylruthenium(2+): influence of axial ligand on characteristics of nitrosyl moiety in trans-[Ru(NO)XL₄]ⁿ⁺ (X=OH, Cl; L=py, 1/2(bpy)) type complexes // *Inorganica Chim. Acta*. 1992. V. 196. N. 1. P. 57–63.

67. Bottomley F., Brooks W.V.F., Paéz D.E., White P.S., Mukaida M. Electrophilic behaviour of nitrosyls: The Boedeker reaction, the reactions of sulphite with nitrosyls, and the crystal and molecular structure of cis-bis(2,2'-bipyridine)chloro(nitrosylsulphito)ruthenium // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1983. N. 11. P. 2465–2472.

68. Ooyama D., Nagao N., Nagao H., Miura Y., Hasegawa A., Ando K., Howell F.S., Mukaida M., Tanaka K. Redox- and Thermally-Induced Nitro-Nitrito Linkage Isomerizations of Ruthenium(II) Complexes Having Nitrosyl as a Spectator Ligand // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. N. 24. P. 6024–6033.

69. Freedman D.A., Janzen D.E., Mann K.R. The Synthesis and Characterization of Potassium 2,2'-Bipyridinetetranitroruthenate // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N. 23. P. 6009–6016.

70. Makhinya A.N., Il'in M.A., Yamaletdinov R.D., Baidina I.A., Tkachev S. V., Zubareva

- A.P., Korol'kov I. V., Piryazev D.A. Synthesis, some properties, and crystalline modifications of fac-[Ru(NO)(Py)₂Cl₃] // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. N. 12. P. 768–774.
71. Синицын Н.М., Кокунова В.Н., Новицкий Г.Г., Бобкова Е.Ю. Синтез и исследование свойств нитрозосоединений рутения, содержащих перренатогруппу во внутренней и внешней сферах // Журн. неорган. химии. 1988. V. 33. №. 8. P. 2056–2061.
72. Kokunov U.V., Buslaev U.A., Sinitsin M.N., Svetlov A.A., Kanisheva A.S., Mikhailov U.N., Sadikov G.G. Sintez i kristallicheskaya struktura nitrozofortotetramminatov osmiya i ruteniya // Zh. Neorg. Khim. 1989. V. 34. N. 11. P. 2795–2802.
73. Borges S. da S.S., Davanzo C.U., Castellano E.E., Z-Schpector J., Silva S.C., Franco D.W. Ruthenium Nitrosyl Complexes with N-Heterocyclic Ligands // Inorg. Chem. 1998. V. 37. N. 11. P. 2670–2677.
74. Mercer E.E., McAllister W.A., Durig J.R. An Infrared Study of the Directive Influences by Ligands in Nitrosylruthenium Complexes // Inorg. Chem. 1966. V. 5. N. 11. P. 1881–1886.
75. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В., Махиня А.Н., Ткачев С.В., Алферова Н.И. Новый метод синтеза дихлорида транс-гидроксотетраамминнитрозорутения (II) и исследование его некоторых свойств // Журнал неорганической химии. 2008. V. 53. № 7. P. 1152–1159.
76. Velde G.T.E., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Guerra C.F., Gisbergen, Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. N. 9. P. 931–967.
77. Perdew J.P. Erratum. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N. 10. P. 7406.
78. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. N. 9. P. 1142–1156.
79. Van Lenthe E., Van Leeuwen R., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component hamiltonians // Int. J. Quantum Chem. 1996. V. 57. N. 3. P. 281–293.
80. Wang S., Sandler S.I., Chen C.C. Refinement of COSMO-SAC and the applications // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N. 22. P. 7275–7288.
81. Makhinya A.N., Shusharina E.A., Baidina I.A., Il'in M.A. Structure of the first nitrosoammine complexes of ruthenium with a coordinated sulfate ion: [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O and [Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. N. 5. P. 946–953.
82. Freedman D.A., Janzen D.E., Vreeland J.L., Tully H.M., Mann K.R. Ligand substitution, pH dependent deoxygenation, and linkage isomerization reactions of the 2,2'-bipyridinetetranitroruthenate dianion // Inorg. Chem. 2002. V. 41. N. 15. P. 3820–3829.
83. Kostin G.A., Mikhailov A.A., Kuratieva N. V., Tkachev S. V., Schaniel D., Woike T.

- Reaction of $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ with Sulfamic Acid as a Pathway to Mixed Nitro Pyridine Ruthenium Nitrosyl Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. N. 25. P. 4045–4053.
84. 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 $\text{NH}_4[\text{RuNO}(\text{L})(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$ ($\text{L}=\text{NH}_3, \text{Py}$) // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1176. P. 402–407.
85. Kostin G.A., Borodin A.O., Mikhailov A.A., Kuratieva N. V., Kolesov B.A., Pishchur D.P., Woike T., 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. N. 29. P. 4905–4913.
86. 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 // *New J. Chem.* 2017. V. 41. N. 15. P. 7758–7765.
87. 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.
88. Mann K.R., Tully H.M., Freedman D.A., Janzen D.E., Vreeland J.L. Ligand Substitution, pH Dependent Deoxygenation, and Linkage Isomerization Reactions of the 2,2'-Bipyridinetetranitroruthenate Dianion // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. N. 15. P. 3820–3829.
89. Merkle A.C., Lehnert N. Binding and activation of nitrite and nitric oxide by copper nitrite reductase and corresponding model complexes // *Dalt. Trans.* 2012. V. 41. N. 12. P. 3355–3368.
90. Works C.F., Jocher C.J., Bart G.D., Bu X., Ford P.C. Photochemical nitric oxide precursors: Synthesis, photochemistry, and ligand substitution kinetics of ruthenium salen nitrosyl and ruthenium salophen nitrosyl complexes // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. N. 14. P. 3728–3739.
91. Miranda K.M., Bu X., Lorković I., Ford P.C. Synthesis and Structural Characterization of Several Ruthenium Porphyrin Nitrosyl Complexes // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. N. 21. P. 4838–4848.
92. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* 1977. V. 44. N. 2. P. 129–138.
93. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. N. 1. P. 19–32.
94. Mikhailov A.A., Wenger E., Kostin G.A., Schaniel D. Room-Temperature Photogeneration of Nitrosyl Linkage Isomers in Ruthenium Nitrosyl Complexes // *Chem. – A Eur. J.* 2019. V. 25. N. 31. P. 7569–7574.
95. Weidemann M., Sievertsen S., Homborg H. Synthese und Eigenschaften von (Acido)(nitrosyl)phthalocyaninato(2-)ruthenium // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1998.

V. 624. N. 5. P. 909–918.

96. Gallé G., Nicoul M., Woike T., Schaniel D., Freysz E. Unraveling the mechanism of NO ligand photoisomerism by time-resolved infrared spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 2012.

V. 552. P. 64–68.

97. Gichumbi J.M., Friedrich H.B., Omondi B., Singh M., Naicker K., Chenia H.Y. Synthesis, characterization, and cytotoxic and antimicrobial activities of ruthenium(II) arene complexes with N,N-bidentate ligands // *J. Coord. Chem.* 2016. V. 69. N. 23. P. 3531–3544.

98. Jadhav G.R., Sinha S., Chhabra M., Paira P. Synthesis of novel anticancer ruthenium-arene pyridinylmethylene scaffolds via three-component reaction // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2016. V. 26. N. 11. P. 2695–2700.

99. Carnizello A.P., Barbosa M.I.F., Martins M., Ferreira N.H., Oliveira P.F., Magalhães G.M., Batista A.A., Tavares D.C. In vitro and in vivo antitumor activity of a novel carbonyl ruthenium compound, the *ct*-[RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF₆ [dppb = 1,4-bis(diphenylphosphine)butane and bipy = 2,2'-bipyridine] // *J. Inorg. Biochem.* 2016. V. 164. P. 42–48.

100. Syed Alwi S., Nallappan M., Lope Pihie A. Zerumbone Exerts Antiproliferative Activity via Apoptosis on HepG2 Cells // *Malaysian J. Biochem. Mol. Biol.* 2007. V. 15. N. 1. P. 19–23.

101. Shen H., Yang Z., Zhao W., Zhang Y., Rodrigues A.D. Assessment of vandetanib as an inhibitor of various human renal transporters: Inhibition of multidrug and toxin extrusion as a possible mechanism leading to decreased cisplatin and creatinine clearance // *Drug Metab. Dispos.* 2013. V. 41. N. 12. P. 2095–2103.

102. Suberu J.O., Romero-Canelón I., Sullivan N., Lapkin A.A., Barker G.C. Comparative cytotoxicity of artemisinin and cisplatin and their interactions with chlorogenic acids in MCF7 breast cancer cells // *ChemMedChem.* 2014. V. 9. N. 12. P. 2791–2797.

103. Arduengo A.J., Iconaru L.I. Fused polycyclic nucleophilic carbenes - Synthesis, structure, and function // *Dalt. Trans.* 2009. N. 35. P. 6903–6914.

104. 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 Chem.* 2019. V. 373. P. 37–44.

105. Fry N.L., Mascharak P.K. Photolability of NO in designed metal nitrosyls with carboxamido-N donors: A theoretical attempt to unravel the mechanism // *Dalt. Trans.* 2012.

V. 41. N. 16. P. 4726–4735.

106. Ghosh K., Kumar S., Kumar R., Singh U.P. Ruthenium(III) cyclometalates obtained by site-specific orthometallation and their reactivity with nitric oxide: Photoinduced release and estimation of NO liberated from the ruthenium nitrosyl complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 1. N. 6. P. 929–938.

107. Cacita N., Possato B., Da Silva C.F.N., Paulo M., Formiga A.L.B., Bendhack L.M., Nikolaou S. Investigation of a novel trinuclear μ -oxo ruthenium complex as a potential nitric oxide releaser for biological purposes // *Inorganica Chim. Acta*. 2015. V. 429. P. 114–121.
108. Ghosh K., Kumar R., Kumar S., Meena J.S. Syntheses, structures and properties of ruthenium complexes of tridentate ligands: Isolation and characterization of a rare example of ruthenium nitrosyl complex containing $\{\text{RuNO}\}_5$ moiety // *Dalt. Trans.* 2013. V. 42. N. 37. P. 13444–13452.
109. Ghosh K., Kumar S., Kumar R. Ruthenium-nitrosyl complexes derived from ligands containing two carboxylate functional groups and studies on the photolability of coordinated NO // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. N. 9. P. 1454–1461.
110. Kumar R., Yadav A., Ratnam A., Kumar S., Bala M., Sur D., Narang S., Singh U.P., Mandal P.K., Ghosh K. Organometallic Ruthenium Nitrosyl Obtained by C-H Bond Activation - Photoinduced Delivery of Nitric Oxide and NO-Mediated Antiproliferation Activity Studies // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. N. 45. P. 5334–5343.
111. Sauaia M.G., De Lima R.G., Tedesco A.C., Da Silva R.S. Nitric oxide production by visible light irradiation of aqueous solution of nitrosyl ruthenium complexes // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. N. 26. P. 9946–9951.
112. Fawcett W.R. Acidity and basicity scales for polar solvents // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. N. 37. P. 9540–9546.
113. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2003. V. 236. P. 57–69.
114. Orłowska E., Babak M. V., Dömötör O., Enyedy E.A., Rapta P., Zalibera M., Bučinský L., Malček M., Govind C., Karunakaran V., Ang H., Arion V.B. NO Releasing and Anticancer Properties of Octahedral Ruthenium-Nitrosyl Complexes with Equatorial 1 H -indazole Ligands // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. N. 17. P. 10702-10717.
115. Maia L.B., Moura J.J.G. Detection of nitric oxide by electron paramagnetic resonance spectroscopy: Spin-trapping with iron-dithiocarbamates // *Methods Mol. Biol.* 2016. V. 1424. N. 2. P. 81–102.
116. Rose M.J., Mascharak P.K., Patra A.K., Murphy K.A., Olmstead M.M. Photolabile Ruthenium Nitrosyls with Planar Dicarboxamide Tetradentate N 4 Ligands: Effects of In-Plane and Axial Ligand Strength on NO Release // *Inorg. Chem.* 2007. V. 43. N. 14. P. 4487–4495.
117. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, Ir-halide-sulfoxide complexes // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. N. 9. P. 4203–4242.
118. Bordini J., Hughes D.L., Da Motta Neto J.D., da Cunha C.J. Nitric oxide photorelease from

- ruthenium salen complexes in aqueous and organic solutions // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. N. 21. P. 5410–5416.
119. Ramesh R., Maheswaran S. Synthesis, spectra, dioxygen affinity and antifungal activity of Ru(III) Schiff base complexes // *J. Inorg. Biochem.* 2003. V. 96, N. 4. P. 457–462.
120. Singh P., Das A.K., Sarkar B., Niemeyer M., Roncaroli F., Olabe J.A., Fiedler J., Zális S., Kaim W. Redox properties of ruthenium nitrosyl porphyrin complexes with different axial ligation: Structural, spectroelectrochemical (IR, UV-Visible, and EPR), and theoretical studies // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. N. 16. P. 7106–7113.
121. Krishnan V.M., Arman H.D., Tonzetich Z.J. Synthesis and characterisation of ruthenium–nitrosyl complexes in oxygen-rich ligand environments // *Dalt. Trans.* 2017. V. 46. N. 4. P. 1186–1193.
122. Franco D.W., Silva S.C., Davanzo C.U., Santos P.S., Lopes L.G.F., Gomes M.G. cis- and trans-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2002. N. 4. P. 601–608.
123. Souza M.L., Castellano E.E., Telser J., Franco D.W. Secondary coordination sphere effects in ruthenium(III) Tetraammine complexes: Role of the coordinated water molecule // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. N. 4. P. 2067–2080.
124. Vorobyev V., 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 Ruthenium–Nitrosyl Complexes: Synthesis and Characterization of $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. N 5. P. 971–978.
125. Cox A.B., Wallace R.M. Photolysis of nitrosylruthenium chloro complexes // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971. V. 7. N. 12. P. 1191–1194.
126. Kabin E. V., Emel'yanov V.A., Tkachev S. V. Nitrosoruthenium nitrite-nitrate complexes in aqueous and nitric acid solutions as probed by ^{15}N NMR // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N. 2. P. 229–238.
127. Il'yin M.A., Emel'anov V.A., Belyaev A. V., Makhinya A.N., Tkachev S. V., Alferova N.I. New method for the synthesis of trans-hydroxotetraamminenitrosoruthenium(II) dichloride and its characterization // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N. 7. P. 1070–1076.
128. Virovets A.V., Emel'yanov V.A., Gromilov S.A., Belyaev A.V., Baidina I.A. Synthesis and crystal structure of trans-nitrosoaquatetraammineruthenium(II) sulphate hydrosulphate, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$ // *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V. 4. N. 1. P. 33–35.
129. Kabin E. V., Emel'yanov V.A., Vorob'yev V.A., Alferova N.I., Tkachev S. V., Baidina I.A. Reaction of trans- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ with nitric acid and synthesis of ammine(nitrato)nitrosoruthenium complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. N. 8. P. 1146–

1153.

130. Vorobyev V., Kabin E. V., Emelyanov V.A., Baidina I.A., Korolkov I. V. Synthesis and crystal structure of mer-nitroaquatrimminenitrosylruthenium(II) nitrate $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 68. P. 1–3.

131. Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D. Sulfoxides as ligands. II. The infrared spectra of some dimethyl sulfoxide complexes // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64, N. 10. P. 1534–1536.

132. Sieger M., Sarkar B., Zálíš S., Fiedler J., Escola N., Doctorovich F., Olabe J.A., Kaim W. Establishing the NO oxidation state in complexes $[\text{Cl}_5(\text{NO})\text{M}]^n$, M = Ru or Ir, through experiments and DFT calculations // *Dalt. Trans.* 2004. V. 5. N. 12. P. 1797–1800.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Кристаллографические данные

Т а б л и ц а П1

Кристаллографические данные для комплексов, полученных в работе

Значения R факторов структур после облучения приведены для решений с двумя Ru-NO/Ru-ON группами.

Комплекс	(1)	(2)	(3)	(4)·H ₂ O	(4)·H ₂ O(обл)
Формула	C ₁₀ H ₁₀ N ₆ O ₈ Ru ₁	C ₁₂ H ₁₅ N ₈ O ₁₁ Ru ₂	C ₈ H ₈ N ₁₀ O ₁₁ Ru ₂	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₇ Ru ₁	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₇ Ru ₁
M_r	443,31	648,45	622,38	416,32	416,32
ПГС	P-1	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	7,4077(2)	18,5957(5)	13,6225(4)	7,6360(2)	7,6247(2)
b [Å]	7,7056(2)	14,4379(4)	9,3268(2)	10,5135(2)	10,5069(2)
c [Å]	15,9619(5)	8,6771(2)	16,0956(4)	17,9979(5)	18,0456(4)
α [°]	100,939(1)	90	90	90	90
β [°]	93,884(1)	112,451(1)	113,352(1)	94,236(1)	93,741
γ [°]	113,343(1)	90	90	90	90
V [Å ³]	810,95(4)	2153,1(1)	1877,5(1)	1440,94(5)	1442,59(6)
Z	2	4	4	2	4
T [K]	100	100	100	80	80
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0310	0,0230	0,0218	0,0333	0,0254
R_1 (all)	0,0351	0,0327	0,0295	0,0435	0,0323
Комплексы	(4)	(5)	(5)(обл)	(6)	(6)(обл)
Формула	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O ₆ Ru ₁	C ₂₄ H ₃₀ N ₁₀ O ₁₂ Ru ₂	C ₂₄ H ₃₀ N ₁₀ O ₁₂ Ru ₂	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O ₆ Ru ₁	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O ₆ Ru ₁
M_r	398,31	852,72	852,72	426,36	426,36
ПГС	Pbca	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [Å]	14,2058(3)	17,8698(2)	17,9133(3)	9,4590(2)	9,4624(3)
b [Å]	12,2742(3)	9,9815(1)	9,9555(1)	9,9164(3)	9,9201(3)
c [Å]	16,0055(3)	19,5821(2)	19,6397(3)	17,3619(5)	17,3772(5)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	114,115(1)	114,165(2)	94,270(1)	94,292(1)
γ [°]	90	90	90	90	90
V [Å ³]	2790,8(1)	3188,0(1)	3195,5(1)	1624,0(1)	1626,6(1)
Z	8	4	4	4	4
T [K]	100	100	100	80	80
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0201	0,0393	0,0486	0,0182	0,0184
R_1 (all)	0,0286	0,0480	0,0657	0,0192	0,0194

Комплекс	(6)·CH₂Cl₂	(7)	(8)	(9)	(10)
<i>Формула</i>	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ O ₆ Cl ₂ Ru ₁	C ₈ H ₉ N ₇ O ₆ Ru ₁	C ₁₂ H ₉ N ₇ O ₆ Ru ₁	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O ₆ Ru ₁	C ₃₀ H ₃₀ N ₉ O ₄ F ₁₈ P ₃ Ru ₂
<i>Mr</i>	511,29	400,29	448,33	398,31	1221,71
<i>ПГС</i>	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c	Pna2 ₁
<i>a</i> [Å]	9,738(1)	12,0783(6)	9,9129(3)	15,6689(7)	16,063(1)
<i>b</i> [Å]	10,320(1)	9,5041(5)	12,1195(4)	7,3712(3)	16,880(1)
<i>c</i> [Å]	20,607(2)	12,6912(7)	13,7976(4)	24,641(1)	15,651(1)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	90,386(3)	111,958(2)	90	100,043(1)	90
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2070,9(4)	1351,2(1)	1657,6(1)	2802,3(2)	4243,6(6)
<i>Z</i>	4	4	4	8	4
<i>T</i> [K]	100	100	100	100	100
<i>R1</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0461	0,0245	0,0254	0,0345	0,0344
<i>R1</i> (all)	0,0541	0,0325	0,0289	0,0441	0,0487
Комплекс	(11)	(11)(MS1)	(11)(MS2)	(12)	(12)(обл)
<i>Формула</i>	C ₄₀ H ₄₀ N ₁₀ O ₁₈ F ₂ Cl ₁₄ Ru ₂	C ₄₀ H ₄₀ N ₁₀ O ₁₈ F ₂ Cl ₁₄ Ru ₂	C ₄₀ H ₄₀ N ₁₀ O ₁₈ F ₂ Cl ₁₄ Ru ₂	H ₁₂ N ₅ O ₁ F ₇ Si ₁ Ru ₁	H ₁₂ N ₅ O ₁ F ₇ Si ₁ Ru ₁
<i>Mr</i>	1330,76	1330,76	1330,76	360,27	360,27
<i>ПГС</i>	P-1	P-1	P-1	Pn	Pn
<i>a</i> [Å]	10,426(1)	10,494(1)	10,438(1)	6,7036(4)	6,7242(4)
<i>b</i> [Å]	16,431(2)	16,349(2)	16,407(2)	7,4260(4)	7,4249(4)
<i>c</i> [Å]	16,397(2)	16,368(2)	16,413(2)	10,1296(7)	10,1347(7)
<i>α</i> [°]	65,866(4)	65,582(3)	65,912(4)	90	90
<i>β</i> [°]	82,813(4)	82,680(3)	82,720(4)	107,469(6)	107,135(7)
<i>γ</i> [°]	87,451(4)	88,181(3)	87,832(4)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2543,2(5)	2535,5(4)	2544,9(5)	481,0(1)	483,5(1)
<i>Z</i>	4	4	4	2	2
<i>T</i> [K]	100	100	100	100	100
<i>R1</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0333	0,0346	0,0400	0,0220	0,0271
<i>R1</i> (all)	0,0463	0,0468	0,0536	0,0237	0,0291