

УДК 546.96

Микаилова Мехрибан Рахиль, Мустафаева Рена Эльдар  
(Азербайджанский Государственный Университет нефти и  
промышленности, г.Баку)

## СИНТЕЗ НИТРОЗОАМИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Среди прочих металлов переходного ряда наиболее стабильные нитрозокомплексы образуют элементы 8 группы (Fe, Ru, Os). Интерес к этим соединениям, прежде всего, обусловлен наличием в их составе координированной группы NO. Нитрозокомплексы рутения содержат устойчивый к различным воздействиям фрагмент  $\{Ru(NO)\}^{3+}$ , степень окисления металла в котором принята равной +2.

Установлено, что NO выполняет важную роль в ключевых физиологических процессах, происходящих в организме человека. Нарушение метаболизма монооксида азота может приводить к возникновению и развитию различных заболеваний [1-2]. Изменение локальной концентрации NO в биологических системах может происходить за счет образования или распада нитрозокомплексов. В настоящее время нитрозокомплексы рутения активно исследуются в качестве веществ-поставщиков дополнительного количества NO в организме человека или веществ-поглотителей избыточного его количества. Нитрозоаминокомплексы рутения являются более эффективными и менее токсичными, чем нитрозосоединения других металлов [3-4]. Многие физиологические процессы происходят с участием фосфатосодержащих биомолекул, вероятно, для биохимических исследований была бы важна информация об образовании и устойчивости нитрозоаминокомплексов рутения с координированными фосфат-ионами.

Использования нитрозокомплексов рутения в качестве биологически активных соединений, внимание исследователей привлекает также способность этих комплексов к фотохимической изомеризации. В стабильном состоянии в нитрозокомплексах рутения NO координируется атомом азота. При облучении исходного комплекса лазерным излучением возможно образование двух долгоживущих метастабильных изомеров, в которых NO координируется либо атомом кислорода, либо одновременно атомом кислорода и атомом азота (бидентатная координация). Явление такой фотоизомеризации дает возможность использовать нитрозокомплексы в качестве молекулярных строительных блоков для синтеза полифункциональных соединений, которые помимо фотохромных

свойств, могут проявлять магнитные, особые оптические и др. свойства.

Создания таких материалов нитрозокомплексы рутения должны обладать определенными характеристиками, одна из которых – высокий уровень заселенности метастабильных состояний, образующихся при облучении образца лазерным излучением. Наибольшими значениями уровней заселенности таких метастабильных состояний на данный момент обладают тетрапиридиновые нитрозокомплексы рутения. Аналогичные данные для других пиридиновых комплексов нитрозорутения в литературе отсутствуют, что обусловлено недостаточностью данных о методах их синтеза, строении и свойствах [5].

Повышение эффективности этого технологического процесса невозможно без информации фундаментального характера о формах существования, образовании и превращениях нитрозокомплексов рутения в растворах серной и фосфорной кислот различной концентрации.

Синтез, установление строения и изучение свойств нитрозокомплексов рутения, содержащих координированные сульфат- и фосфат-ионы, молекулы аммиака и пиридина, а также исследование превращений этих комплексов в растворах серной и фосфорной кислот.

Были решены следующие задачи:

разработка методов синтеза сульфато- и фосфатоамминокомплексов нитрозорутения, а также нитрозокомплексов рутения пиридинового ряда;

определение состава, строения, химических и физико-химических характеристик полученных соединений;

исследование превращений нитрозотетрааминокомплексов рутения в растворах серной и фосфорной кислот различной концентрации;

исследование процессов термического разложения нитрозокомплексов рутения, содержащих координированные молекулы пиридина, сульфат- и фосфат-ионы.

В получении новой фундаментальной информации о комплексных формах рутения, присутствующих в сернокислых и фосфорнокислых растворах амино- и пиридинокомплексов нитрозорутения.

При взаимодействии *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]Cl<sub>2</sub> с концентрированной серной кислотой при нагревании происходит последовательное замещение координированных молекул NH<sub>3</sub>. Из реакционных растворов были выделены и структурно

охарактеризованы первые примеры сульфатоамминокомплексов нитрозорутения с различным числом молекул NH<sub>3</sub> во внутренней сфере: [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)](HSO<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O, [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)](NO<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>O, [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)] [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl(SO<sub>4</sub>)](HSO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O и [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.

Методом спектроскопии ЯМР, что на начальном этапе взаимодействия нитрозоамминокомплексов [Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>2+</sup> и [Ru(NO)Py<sub>4</sub>Cl]<sup>2+</sup> с раствором ортофосфорной кислоты при нагревании образуются как *транс*-, так и *цис*-фосфаток комплексы нитрозорутения. В дальнейшем *цис*-фосфаток комплексы изомеризуются в соответствующие *транс*-изомеры.

Установлено, что реакция замещения молекулы H<sub>2</sub>O на ион H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub><sup>+</sup> в концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре ~95С за 4-5 часов протекает практически количественно. Проведена оценка константы скорости этого процесса при 70С в разбавленных (1,5–5 М) растворах H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (кнабл. ~ 107 л/моль·с).

## ЛИТЕРАТУРА

1. П'ин М.А., Makhinya A.N., Baidina I.A., Tkachev S.V., Synthesis, crystal structure and acidic properties in aqueous solution of phosphate ammine complexes of ruthenium nitrosyl // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 413. – P. 90–96.
2. Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Шляпин Д.А., Барбашова П.С., Кочубей Д.И., Зайковский В.И., Рутений-углеродный наноккомпозит // Журн. структурн. химии. – 2009. – Т. 50, № 2 – С. 283 – 287.
3. Bottomley F., Reinvestigation of the crystal and molecular structures of pentaamminenitrosylruthenium trichloride hydrate and *trans*-tetra-amminehydroxynitrosylruthenium dichloride // J. Chem. Soc. Dalton. – 1974. – N. 15. – P. 1600-1605.
4. Емельянов В.А., Вировец А.В., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. Синтез и кристаллическая структура гидросульфата сульфата *транс*-нитрозоакватраамминте рутения (II), [Ru (NO) (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)] (SO<sub>4</sub>) (HSO<sub>4</sub>) // Inorg. Химреагент Commun. 2001. Т. 4, №1. С.33-35. DOI: [10.1134/S0022476616060184](https://doi.org/10.1134/S0022476616060184)
5. Agaguseynova M.M.; Mikailova M.R., Formation of Ru nano-composites // IVUZ “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya” - 2018. - v. 61. - № 3. - p. 45-50