63673-
Авт.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

Т. С. ХОДАШОВА

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НИТРОЗО- И АКВО-СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель
член-корреспондент АН СССР
Г. Б. БОКИЙ

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Москва — 1963 год

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты диссертации за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук СССР.

Дата рассылки автореферата

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
канд. хим. наук М. А. ГЛУШКОВА

Комплексные соединения рутения кристаллохимически мало изучены. Это относится, в частности, к такому важному для химии рутения классу соединений как комплексные нитрозо-соединения, всестороннему исследованию которых посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ.

Рентгенографическое исследование нитрозосоединений рутения начали Г. Б. Бокий и Н. А. Парпиев в МГУ. Начиная с 1958 г. в ИОНХ АН СССР проводится систематическое изучение кристаллохимии соединений рутения и осмия с кислород- и азотсодержащими лигандами (NO, N, NH_3, NO_2, OH, H_2O, O). Настоящая работа является составной частью этого исследования: она посвящена изучению структур рутения и, главным образом, вопросу строения нитрозильных комплексов. Основная задача ее сводится к максимально точному определению структурных параметров связи Ru — NO (расстояний Ru — N, N — O и валентного угла Ru — N — O) и выяснению вопроса, зависят ли эти величины от характера других лигандов в комплексе (и, прежде всего, от индивидуальности транс-партнера нитрозо-группы). С этой целью было проведено рентгеноструктурное исследование соединений: $K_2[RuNOCl_5]$ (I), $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ (II) и уточнена структура $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ (III), расшифрованная ранее Ван Ан-пу и Г. Б. Бокием совместно с автором диссертации.

Вторая задача диссертации заключается в накоплении структурных данных о длинах связи Ru — O и Ru — N. В ряду кислородсодержащих соединений рутения с такими лигандами как O, OH, H_2O отсутствовали данные для расстояния Ru — H_2O. В связи с этим представляло интерес исследование структуры акво-соединения $K_2[RuCl_5H_2O]$ (IV).

Рентгеноструктурное исследование проводилось на монокристаллах. В случае соединений I и IV съемка производилась с ограненных кристаллов; для уменьшения роли фактора поглощения выбирались тонкие игольчатые кристаллы с квадратным сечением (линейные размеры сечения не более 0,20—0,25 мм). Кристаллы соединений II и III были обкатаны в сферическую форму (диаметр сферы 0,20—0,32 мм).

Структурное исследование соединений I, II и IV проведено фотографическим методом. Развертки слоевых линий снимались в

камере КФОР на Mo-излучении. Оценка интенсивностей производилась визуально при помощи стандартных марок почернения по серии рентгенограмм, снятых с кратными экспозициями. Квадраты структурных амплитуд вычислялись с учетом факторов Лорентца и поляризационного.

Размеры элементарных ячеек кристаллов I и IV уточнялись в камере КФОР с эталоном NaCl; для соединения II уточнение параметров проведено Л. А. Бутманом (ИОНХ) на аппарате УРС-50-И с монокристальной приставкой.

Уточнение структуры $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ (III) проводилось с использованием дифрактометрических данных. Исследование проводилось на Cu-излучении.

Интегральные интенсивности измерены с точностью 10—12%. При расчете квадратов структурных амплитуд учтены факторы Лорентца, поляризационной и поглощения ($\mu r = 3{,}50$).

Уточнение координат атомов в структурах I, II, III проводилось по трехмерным экспериментальным данным (с применением машинной техники расчетов). Вероятные погрешности в определении координат атомов при анализе всех четырех структур вычислялись по формуле Б. К. Вайнштейна с константами, рассчитанными М. А. Порай-Кошицем.

Первая, вводная глава диссертации содержит два раздела.

Первый посвящен обзору литературного материала по кристаллохимии рутения. Показано, что наиболее типичной координацией рутения является октаэдрическая; в кристаллохимическом отношении рутений проявляет значительно большее сходство с осмием, чем с железом. Анализ литературного материала и результатов структурных исследований, проводимых в ИОНХ"е, позволил автору совместно с Г. Б. Бокием и Л. О. Атовмяном высказать предположение о некоторых закономерностях и аналогиях в рядах азот- и кислород-содержащих соединениях рутения и осмия. Характерной чертой кристаллохимии обоих металлов является способность к образованию кратных связей M — O и M — N в комплексных соединениях. В результате этого для Ru и Os оказывается возможным проследить изменение длины связи M — N по ряду $NH_3(NO_2)$ — NO — N и, аналогично, в ряду M — O (OH_2 — OH — O). Анализ межатомных расстояний показал, что между рядами соединений обоих металлов имеется большое сходство и что тенденция к образованию кратных связей возрастает при переходе от рутения к осмию.

Во втором разделе рассматриваются литературные данные о строении нитрозильных соединений переходных металлов. Обращено внимание на то, что в исследованных соединениях структурные параметры связи M — NO (длины связей M — N, N — O и валентный угол азота) проявляют значительное разнообразие, свидетельствующее о неодинаковой природе этой связи.

Сопоставление структурных и спектральных данных для различных типов соединений, содержащих связь N — O показало, что длина этой связи менее чувствительна к ее кратности, чем частота валентного колебания.

На основе анализа литературного материала и результатов исследований настоящей работы можно сделать вывод, что наиболее достоверные сведения о строении группировки M — N — O в комплексах переходных металлов должна дать совокупность структурных данных о межатомном расстоянии M — N и валентном угле азота и спектральных — о частоте колебания N — O.

Во главе II излагается ход исследования структуры $K_2[RuNOCl_5]$. Кристаллы были синтезированы С. М. Старостиным (ИОНХ). Соединение кристаллизуется в виде темнокрасных призм. (В зависимости от условий кристаллизации с направлением вытянутости совпадает либо ось y, либо ось z). Пьезоэффект отсутствует. Параметры решетки: $a = 13{,}31 \pm 0{,}05$; $b = 10{,}25 \pm 0{,}05$; $c = 6{,}84 \pm \pm 0{,}03$ A. Число формульных единиц в ячейке $N = 4$; пр. гр. *Pnma*. Предварительные данные о структуре получены на основе проекций Паттерсона $P(uv)$ и $P(uw)$. Структура четырехслойная вдоль оси y кристалла. Все атомы, кроме K и Cl_{IV}, занимают частные позиции на плоскостях симметрии. Мотив структуры аналогичен найденному у аквосоединений типа $M^{I}_2[M^{III}Cl_5H_2O]$ (M^{III} = Fe, In). Место нитрозо-группы в комплексе определено из проекции электронной плотности $\sigma(xz)$. Уточнение координат проводилось сначала по обычным и взвешенным проекциям электронной плотности; окончательно — методом наименьших квадратов с учетом индивидуальных изотропных температурных поправок.

В уточнении использовано 376 независимых ненулевых отражений $h0l$ — $h3l$. Фактор расходимости $R(hkl) = 0{,}118$;

Таблица 1

Структура $K_2[RuNOCl_5]$

Атом	Позиция	Координаты атомов			B_j	Вероятная погрешность (в Å)
		x/a	y/b	z/c		
Ru	4 (c)	0,1085	0,2500	0,1712	2,14	0,0012
Cl_I	4 (c)	0,0034	0,2500	0,4495	2,26	0,0041
Cl_{II}	4 (c)	0,2495	0,2500	0,3823	2,34	0,0041
Cl_{III}	4 (c)	0,2241	0,2500	—0,0915	2,14	0,0041
Cl_{IV}	8 (d)	0,1119	$0{,}012_2$	0,1817	3,85	0,013
N	4 (c)	$0{,}003_4$	0,250	$0{,}005_7$	3,21	0,0127
O	4 (c)	$-0{,}051_9$	0,250	$-0{,}111_7$	4,92	0,0107
K	8 (d)	0,1469	$-0{,}001_4$	$0{,}649_8$	3,46	0,012

$(\sin \vartheta/\lambda)_{max} = 0{,}808$, среднее значение константы температурного фактора $\overline{B} = 2{,}59$ Å^2. Уточнение координат y атомов K и Cl_{IV}, занимающих общую позицию, проводилось по обычной и разностной проекциям электронной плотности вдоль оси z. Использовано 76 отражений $hk0$, $(\sin \vartheta/\lambda)_{max} = 0{,}746$; $R(hk0) = 0{,}15$ — без учета нулевых отражений. В табл. I приведены координаты, индивидуальные температурные параметры атомов и вероятные погрешности в определении координат, рассчитанные для трехмерного распределения электронной плотности. (В случае K и Cl_{IV} приведены погрешности для координат y, вычисленные по данным для проекции). Основные межатомные расстояния и валентные углы даны в табл. 2.

Таблица 2

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре $K_2[RuNOCl_5]$

$Ru - Cl_I$	$2{,}362 \pm 0{,}004$ Å
$Ru - Cl_{II}$	$2{,}369 \pm 0{,}004$
$Ru - Cl_{III}$	$2{,}366 \pm 0{,}004$
$Ru - Cl_{IV}$	$2{,}35 \pm 0{,}01_3$
$Ru - N$	$1{,}79_9 \pm 0{,}01_3$
$N - O$	$1{,}08_9 \pm 0{,}01_7$
$\angle Ru - N - O$	$171°00' \pm 1°12'$

Все расстояния Ru — Cl в октаэдрическом комплексе в пределах погрешности одинаковы — 2,366 Å (максимальное отклонение от среднего равно по величине вероятному — 0,004 Å). Длины связей Ru — N и N — O (1,80 и 1,09 Å) сокращены по сравнению с суммами ковалентных радиусов для ординарных связей. Валентный угол азота 171°.

Комплексы и ионы калия упакованы в структуре по типу K_2PtCl_6. Замена одного из атомов хлора в хлороплатинате калия на молекулу воды в $M^I_2M^{III}Cl_5H_2O$ (или на атом азота в $K_2RuNOCl_5$) приводит к понижению симметрии до ромбической. Замещение молекул воды на линейные группы N — O без изменения мотива структуры в целом оказалось возможным благодаря тому, что атомы кислорода нитрозильных групп заполняют октаэдрические пустоты, не занятые в структурах K_2PtCl_6 и его ромбического аналога. Ионы калия находятся в центрах деформированных кубооктаэдров.

В главе III описан анализ структуры $K_2[RuCl_5H_2O]$. Кристаллы, синтезированные Н. А. Езерской (ИОНХ), представляют собой очень тонкие темнокрасные призмы, вытянутые вдоль y-оси. Параметры решетки: $a = 13{,}53 \pm 0{,}05$; $b = 9{,}55 \pm 0{,}05$; $c = 6{,}96 \pm 0{,}03$ Å; $N = 4$, пр. гр. *Pnma*. Расшифровка структуры проводилась на основе данных изоструктурного нитрозосоедине-

ния, описанного в главе II. Уточнение координат x, z проводилось методом взвешенных проекций электронной плотности с использованием 94 отражений $h0l$ и 97 $h1l$. Поскольку структурное исследование имело целью определение расстояния Ru — H_2O (атомы Ru и O занимают, частные позиции x 1/4z), координаты y_k и $y_{Cl(IV)}$ не уточнялись из-за трудности получения соответствующих экспериментальных данных. В табл. 3 приведены координаты атомов и

Таблица 3

Структура $[K_2RuCl_5H_2O]$

Атом	Позиция	Координаты атомов			Вероятная погрешность (в Å)
		x/a	y/b	z/c	
Ru	4 (c)	0,108	0,250	0,189	0,005
Cl_I	4 (c)	0,002	0,250	0,454	0,016
Cl_{II}	4 (c)	0,245	0,250	0,386	0,016
Cl_{III}	4 (c)	0,212	0,250	—0,077	0,016
H_2O	4 (c)	—0,022	0,250	0,019	0,039
K	8 (d)	0,148	~0	0,646	0,014
Cl_{IV}	8 (d)	0,108	~0	0,189	0,016

вероятные погрешности в их определении, вычисленные для двумерного распределения электронной плотности по следующим данным (для зоны $h0l$): $R = 0{,}14$ (без учета нулевых отражений), $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}72$, $B = 4{,}3$ Å^2.

Таблица 4

Межатомные расстояния в структуре $K_2[RuCl_5H_2O]$

Ru — Cl_I	$2{,}33_8 \pm 0{,}01_6$ Å
Ru — Cl_{II}	$2{,}30_8 \pm 0{,}01_6$ Å
Ru — Cl_{III}	$2{,}32_9 \pm 0{,}01_6$ Å
Ru — H_2O	$2{,}12 \pm 0{,}04$

В табл. 4 даны основные межатомные расстояния в комплексе. Длина связи Ru — Cl в среднем равна $2{,}32_5$ Å. Максимальное отклонение ($0{,}01_7$ Å) находится в пределах вероятной погрешности для этого расстояния ($0{,}01_6$ Å). Длина связи Ru — H_2O оказалась равной 2,12 Å. Это значение сопоставимо с аналогичным расстоянием в соединениях осмия (Os — H_2O = 2,11 Å).

IV глава диссертации посвящена структуре кристаллов $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$. Соединение, синтезированное Н. М.

Синицыным (ИОНХ), кристаллизуется в виде оранжевых призм. Параметры решетки: $a = 11{,}906 \pm 0{,}008$; $b = 6{,}884 \pm 0{,}002$; $c = 14{,}171 \pm 0{,}007$ Å. Число формульных единиц N = 4. В соответствии с погасаниями возможны пр. гр. *Pnma* и $Pn2_1a$. Кристаллы не обладают пьезоэффектом, поэтому в качестве наиболее вероятной была выбрана пр. гр. *Pnma*. Расшифровка структуры проводилась по проекциям Патерсона и электронной плотности. Были определены положения атомов рутения, хлора, молекул воды и выяснена ориентация комплекса. В целом структура четырехслойная вдоль оси y, причем большинство атомов лежит в двух слоях (частные позиции x 1/4 z). Для определения места нитрозо-группы в комплексе были построены взвешенные проекции электронной плотности $\sigma_1(xz)$, $\sigma_2(xz)$ и $\sigma_3(xz)$. Однако анализ всего экспериментального материала показал, что структура в действительности не имеет центра инверсии и ее истинная пр. гр. $Pn2_1a$. Все атомы занимают общие позиции. Особенность структуры заключается в том, что все атомы, кроме кислорода нитрозо-группы, располагаются по псевдоцентросимметричному мотиву. Окончательная расшифровка (локализация кислорода, выявление смещения большинства атомов из псевдоплоскостей симметрии) оказалась возможной после построения нескольких приближений трехмерного распределения электронной плотности. Уточнение координат было проведено методом наименьших квадратов с учетом индивидуальных изотропных температурных поправок. Использовано 925 независимых ненулевых отражений hkl в пределах $\sin \vartheta/\lambda = 0{,}80$. Фактор расходимости $R(hkl) = 0{,}124$; $\overline{B} = 3{,}61$ Å^2.

Таблица 5

Структура $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$

Атом	Координаты атомов			B_j	Вероятная погрешность (Å)
	x/a	y/b	z/c		
Ru	0,2206	0,2697	0,1016	3,41	0,0014
Cl_1	0,3329	0,7561	0,2380	5,76	0,0042
Cl_2	0,3813	0,2717	0,4597	3,51	0,0042
Cl_3	0,0686	0,2341	0,3599	3,59	0,0042
N	$0{,}135_3$	$0{,}464_3$	$0{,}147_5$	4,64	0,013
O	$0{,}067_5$	$0{,}560_8$	$0{,}173_0$	5,94	0,011
$NH_{3(1)}$	$0{,}330_0$	$0{,}049_1$	$0{,}038_3$	5,76	0,013
$HN_{3(2)}$	$0{,}336_2$	$0{,}481_4$	$0{,}060_7$	3,70	0,013
$NH_{3(3)}$	$0{,}111_2$	$0{,}068_4$	$0{,}144_5$	4,06	0,013
$NH_{3(4)}$	$0{,}307_5$	$0{,}261_0$	$0{,}234_0$	4,39	0,013
$NH_{3(5)}$	$0{,}358_8$	$0{,}769_9$	$0{,}467_3$	4,00	0,013
H_2O	$0{,}082_2$	$0{,}732_7$	$0{,}382_0$	6,00	0,011

В табл. 5 приведены координаты, температурные параметры и вероятные погрешности в определении координат, вычисленные для трехмерного распределения электронной плотности. Основные межатомные расстояния и валентные углы даны в табл. 6.

Расстояния Ru — N и N — O в группировке Ru — N — O равны соответственно 1,80 и 1,11 Å, валентный угол азота 167°. Оба расстояния отвечают связям повышенной кратности. Среди расстояний Ru — NH_3 имеется разброс, выходящий за пределы ошибок. Наиболее удалена группа $NH_{3(1)}$ (2,19 Å), расположенная против NO. Средняя длина связи Ru — NH_3 для четырех других групп NH_3 равна $2{,}08_8$ Å (максимальное отклонение составляет $0{,}09_1$ Å при вероятном отклонении $0{,}01_3$ Å).

Анализ межатомных расстояний показал, что группа $NH_{3(1)}$ — транс и в кристаллохимическом отношении отличается от остальных лигандов. Она образует единственную в структуре водородную связь (типа N — H...O) с молекулой воды. В результате последняя оказывается привязанной к комплексу. То обстоятельство, что молекула воды, имея 13 соседей (см. табл. 6), в том числе нитрозильный кислород, образует связь именно с $NH_{3(1)}$, свидетельствует об особых свойствах транс-группы. Это может служить косвенным подтверждением того, что эффект увеличения расстояния Ru — $NH_{3(1)}$ не является случайным.

Таблица 6

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$

Расстояние в комплексе		Окружение молекулы H_2O:			
Ru—$NH_{3\,(1)}$	$2{,}19_3 \pm 0{,}01_3$ Å	H_2O—Cl_1	3,62 Å	H_2O—$NH_{3\,(1)}$	2,76 Å
u—$NH_{3)2)}$	$2{,}08_7 \pm 0{,}01_3$	H_2O—Cl'_1	3,42	H_2O—$NH_{3\,(2)}$	3,21
Ru—$NH_{3\,(3)}$	$1{,}99_7 \pm 0{,}01_3$	H_2O—Cl'_3	4,07	H_2O—$NH''_{3\,(1)}$	3,87
Ru—$NH_{3\,(4)}$	$2{,}14_3 \pm 0{,}01_3$	H_2O—$NH_{3\,(5)}$	3,52	H_2O—N	3,85
Ru—$NH_{3\,(5)}$	$2{,}12_5 \pm 0{,}01_3$	H_2O—Cl_3	3,45	H_2O—O	3,20
Ru—N	$1{,}80_2 \pm 0{,}01_3$	H_2O—Cl_3*	3,47	H_2O—$NH'_{3\,(2)}$	3,50
N—O	$1{,}10_7 \pm 0{,}01_7$	H_2O—$NH^*_{3(3)}$	4,10		
<Ru—N—O	$167°18' \pm 1°16'$				

Если рассматривать упаковку комплексов и внешнесферных групп, то структуру можно представить как двуслойную. В каждом слое комплекс находится в центре искаженного гексагонального кольца из пяти атомов хлора и молекулы воды. Мотив структуры в целом имеет некоторое сходство со структурой соли Чугаева $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$, где имеется аналогичная, но трехслойная упаковка.

V глава посвящена уточнению структуры кристаллов $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$. Предварительные данные о структуре были получены ранее Ван Ан-пу и Г. Б. Бокием совместно с автором настоящей работы. Исследование проводилось фотографическим методом по двумерным экспериментальным данным. Был определен мотив структуры; показано, что комплекс имеет транс-строение. Однако локализация легких атомов была проведена с недостаточной точностью из-за специфики структурного мотива.

В диссертации излагается ход и результаты уточнения структуры по трехмерным экспериментальным данным с использованием диффрактометрического метода измерения интегральных интенсивностей.

Кристаллы моноклинные с параметрами решетки $a = 12{,}456 \pm \pm 0{,}004$; $b = 12{,}400 \pm 0{,}004$; $c = 7{,}0375 \pm 0{,}0006$ Å; $\beta = 92°42{,}5' \pm$. Число формульных единиц N = 4, пр. гр. $P2_1/a$. Все атомы занимают общие четырехкратные позиции.

Уточнение координат производилось методом наименьших квадратов с введением индивидуальных изотропных температурных поправок. В уточнении использовано 1182 ненулевых независимых отражения hkl в пределах $\sin \vartheta/\lambda = 0{,}606$ (на излучении K_α — Cu).

Фактор расходимости $R(hkl) = 0{,}128$; $\overline{B} = 2{,}031$ Å^2. В табл. 7 приведены координаты, температурные параметры атомов и вероятные погрешности в определении координат, рассчитанные для трехмерного распределения электронной плотности. Основные межатомные расстояния и валентные углы даны в табл. 8.

Комплекс $[RuNO(OH)(NO_2)_4]^{2-}$ представляет собой почти правильный октаэдр. Наиболее короткое расстояние Ru — N ($1{,}79_2$ Å) отвечает кратной связи рутения с нитрозогруппой. Расстояние N — O в NO равно $1{,}12_2$ Å; валентный угол Ru — N — O составляет 171°. Получены следующие средние величины для нитрогрупп: длина связи N — O = $1{,}22_8$ Å; максимальное отклонение от среднего наблюдается для связи $N_2 - O_2$ ($\Delta = 0{,}04_3$ Å), в остальных случаях величина Δ не превышает вероятного отклонения, равного $0{,}03_5$ Å. Валентный угол O — N — O равен в среднем 117°13′. (Отклонения от среднего лежат в пределе вероятного отклонения — 2°30′). Три связи азота лежат в одной плоскости.

Все четыре нитро-группы наклонены к плоскости квадрата, составленного из четырех атомов азота NO_2-групп. Величины соответствующих двугранных углов даны в табл. 8.

Минимальное расстояние O — O в комплексе ($O_1 - O_3 = 3{,}11$ Å) между нитрогруппами, повернутыми навстречу друг другу, остается больше суммы межмолекулярных радиусов.

Комплексы и внешнесферные группы упакованы таким образом, что все атомы кислорода принимают участие в образовании координационных полиэдров вокруг ионов калия. Анализ окружения гидроксильной группы показал, что ее ближайшим соседом является атом O_5 из нитро-группы соседнего комплекса ($O - O_5 =$

Таблица 7

Структура $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$

Атом	Координаты атомов			B_j	Вероятная погрешность (в Å)
	x/a	y/b	z/c		
Ru	0,0974	0,2100	0,2551	1,59	0,0026
K_1	0,2248	0,8623	0,2747	3,63	0,0075
K_2	0,1239	0,5379	0,2467	2,31	0,0075
N_1(NO)	$0,010_4$	$0,096_9$	$0,209_4$	2,38	0,027
N_2	$0,220_6$	$0,142_5$	$0,101_5$	2,21	0,027
N_4	$-0,017_2$	$0,286_2$	$0,407_1$	2,02	0,027
N_5	$0,041_4$	$0,284_7$	$0,003_8$	2,74	0,027
N_6	$0,156_7$	$0,131_3$	$0,503_8$	2,27	0,027
O(OH)	$0,195_5$	$0,332_5$	$0,322_4$	2,74	0,023
O_1	$0,220_8$	$0,044_9$	$0,062_3$	3,12	0,023
O_2	$0,286_4$	$0,200_0$	$0,039_2$	3,59	0,023
O_3	$0,180_7$	$0,033_5$	$0,494_7$	3,89	0,023
O_4	$0,182_7$	$0,176_4$	$0,654_7$	4,03	0,023
O_5	$-0,093_3$	$0,240_2$	$0,468_8$	3,23	0,023
O_6	$-0,015_8$	$0,386_0$	$0,428_1$	5,09	0,023
O_7	$-0,014_0$	$0,235_7$	$-0,111_7$	3,97	0,023
O_8	$0,064_3$	$0,381_4$	$-0,032_4$	4,41	0,023
O_9(NO)	$-0,036_9$	$0,019_9$	$0,200_2$	5,78	0,023

= 2,92 Å). Принимая во внимание, что угол при атоме кислорода (из OH) при этом близок к тетраэдрическому (112°), можно предположить здесь наличие слабой водородной связи.

В главе VI обсуждаются полученные результаты. Структурное исследование трех нитрозосоединений рутения: $K_2[RuNOCl_5]$, $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ и $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ дало возможность с достаточной точностью определить основные структурные характеристики связи Ru — NO в них. Показано, что во всех трех комплексах, где транс-партнером NO являются разные группы (Cl, NH_3, OH), длина связей Ru — N, N — O и валентный угол азота в пределах погрешностей совпадают (Ru — N = 1,80; N — O = = 1,10 Å; < Ru — N — O = 170°).

Связь Ru — NO в этих соединениях можно рассматривать близкой к предельной валентной схеме $\overset{-}{M} = \overset{+}{N} = 0$. Расстояние N — O оказалось одним из самых коротких среди структур нитрозильных комплексов переходных металлов, что полностью согласуется с результатами спектральных работ.

Сравнение полученных данных для длин связи и валентного угла азота в структуре $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ с аналогичными

Таблица 8

Межатомные расстояния и углы в структуре $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$

I. Расстояния в комплексе:

Ru—N_1 (NO)	$1,79_2 \pm 0,02_7$ Å	N_2 — O_1	$1,24_5 \pm 0,03_5$
Ru—N_2	$2,09_3 \pm 0,02_7$	N_2 — O_2	$1,18_5 \pm 0,03_5$
Ru—N_4 (NO_2)	$2,05_4 \pm 0,02_7$	N_4 — O_5	$1,20_4 \pm 0,03_5$
Ru—N_5 (NO_2)	$2,08_7 \pm 0,02_7$	N_4 — O_6	$1,24_6 \pm 0,03_5$
Ru—N_6 (NO_2)	$2,10_7 \pm 0,02_7$	N_5 — O_7	$1,20_6 \pm 0,03_5$
Ru—O (OH)	$1,99_2 \pm 0,02_3$	N_5 — O_8	$1,26_1 \pm 0,03_5$
N_1—O_9 (NO)	$1,12_2 \pm 0,03_5$	N_6 — O_3	$1,25_1 \pm 0,03_5$
		N_6 — O_4	$1,23_0 \pm 0,03_5$

II. Валентные углы в комплексе:

Ru — N_1 — O_9	171°6′ ± 2°30′
O_1 — N_2 — O_2	119°43′ ± 2°38′
O_5 — N_4 — O_6	115°42′ ± 2°38′
O_7 — N_5 — O_8	118°4′ ± 2°38′
O_3 — N_6 — O_4	115°24′ ± 2°38′

III. Двухгранные углы между плоскостями NO_2 — групп и плоскостью $N_2N_4N_5N_6$:

NO_2 — группа	угол	NO_2 — группа	угол
$O_1N_2O_2$	20°	$O_3N_6O_4$	38°27′
$O_5N_4O_6$	20°24′	$O_7N_5O_8$	8°10′

величинами в ранее определенных структурах транс-$[RuNO(OH)(NH_3)]Cl_2$ и транс-$(NH_4)_2[RuNO(OH)Cl_4]$ (Г. Б. Бокий, Н. А. Парпиев), показало, что характер цис-лигандов оказывает влияние на структурные параметры связи Ru — NO: в последних связь Ru — N близка к ординарной (2,05 Å), а угол Ru — N — O значительно отличается от 180° (равен ~ 150°). С другой стороны, в рядах соединений с одинаковыми цис-лигандами можно проследить влияние транс-лиганда на тип связи Ru — NO. Среди изученных пяти структур можно выделить две пары таких соединений. Это: 1) $K_2[RuNOCl_5]$ и $(NH_4)_2[RuNO(OH)Cl_4]$ и 2) $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ и $[RuNO(OH)(NH_3)_4]Cl_2$, где замена Cl или NH_3 на OH-группу сопровождается изменением типа связи Ru — NO. Подобную зависимость наблюдали Н. М. Синицын и О. Е. Звягинцев при спектральном исследовании ряда нитрозотетрамминов рутения.

Таким образом, анализ результатов работы и литературных данных приводит к выводу, что на структурные характеристики

связи Ru — NO оказывает влияние вся совокупность лигандов в комплексе.

В результате структурного исследования кристаллов $[RuNO(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ обнаружено, что расстояние $Ru — NH_3$ до аммиака, расположенного против NO-группы, больше, чем до остальных четырех цис-групп. Этот результат согласуется с химическими свойствами соединения (Н. М. Синицын и О. Е. Звягинцев показали, что группа NH_3-транс обладает повышенной подвижностью). Группа NH_3-транс и в кристаллохимическом отношении является особой, т. к. она образует водородную связь с молекулой воды, привязывая последнюю к комплексу. Кристаллохимический анализ структур $K_2[RuNOCl_5]$ и $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ не обнаружил никаких аномалий для транс-партнеров нитрозогруппы. Таким образом, в структурном отношении из трех транслигандов (NH_3, Cl, OH) только аммиак оказался чувствительным к влиянию NO-группы.

Структурное исследование двух соединений, содержащих связь Ru — O: $K_2[RuCl_5H_2O]$ и $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ позволило определить расстояние $Ru — H_2O$ (2,12 Å) и уточнить расстояние Ru — OH (1,99$_2$ Å). Обе величины сопоставимы с аналогичными длинами связей в соединениях осмия ($Os — OH_2 = 2{,}11$, $Os — OH = 2{,}03$ Å). Определение этих расстояний дало возможность показать сокращение длины связи Ru — O по ряду OH_2 — OH — O.

В работе сопоставляются полученные данные для длин связей и валентного угла в нитрогруппах с литературным материалом.

В заключение в работе дается сводка всех имеющихся в настоящее время структурных данных о расстояниях рутений — лиганд в комплексных соединениях.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО МАТЕРИАЛУ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Г. Б. Бокий, Л. О. Атовмян, Т. С. Ходашова — ДАН, 128, № 1, 78 (1959).
2. Т. С. Ходашова, Г. Б. Бокий — Ж. С. Х. т. I, № 2, 151 (1960).
3. Т. С. Ходашова — Ж. С. Х. т. I, № 3, 333 (1960).
4. Г. Б. Бокий, Ван Ан-пу, Т. С. Ходашова — Ж. С. Х., 3, № 2, 163, (1962).
5. Т. С. Ходашова — Ж. С. Х., IV, № 1, 111 (1963).

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Заказ № 2496 Т—10824 Тираж 225

Москва, Г-99, Шубинский пер., 10
2-типография Издательства АН СССР