



ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ - 175 лет после открытия

Ю.Г. Горбунова

МГУ им. М.В. Ломоносова, 10 апреля 2019

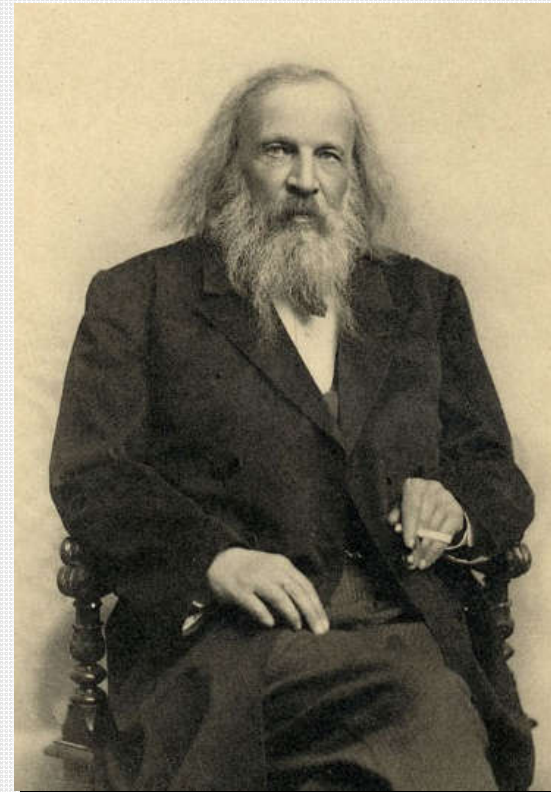
Читая Менделеева (Степан Щипачев, 1948)

*Другого ничего в природе нет
Ни здесь, ни там, в космических глубинах:
Все – от песчинок малых до планет –
Из элементов состоят единых.*

*Как формула, как график трудовой,
Строй менделеевской системы строгой.
Вокруг тебя кружится мир живой,
Входи в него, вдыхай, руками трогай.*

*Ты знаешь газ мельчайший водород
В соединенье с кислородом – это
Июньский дождь от всех своих щедрот,
Сентябрьские туманы на рассветах.*

*Кипит железо, серебро, сурьма,
И темно-бурые растворы брома,
И кажется вселенная сама
Одной лабораторией огромной!*



**Почему 2019-й
– это Год Таблицы,
или как появился
Периодический закон?**



SCIENCE
SOCIETY
WORLD
SUSTAINABLE
DEVELOPMENT



Сентябрь 1860 г.

В Карлсруэ состоялся первый Международный конгресс химиков. В нем приняли участие и русские химики, в том числе Д.И. Менделеев, А.П. Бородин и другие. Началось создание национальных химических обществ.



«Химические собрания наши бывают раз в две недели, они пополняются и думают выступить в свет, образовав общество» ...

Д.И. Менделеев, 1863
г.

Первые попытки систематизации ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

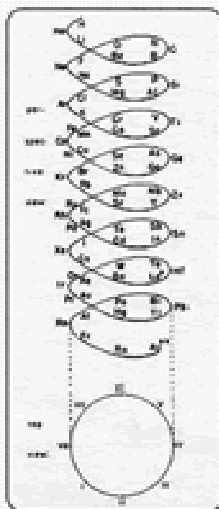
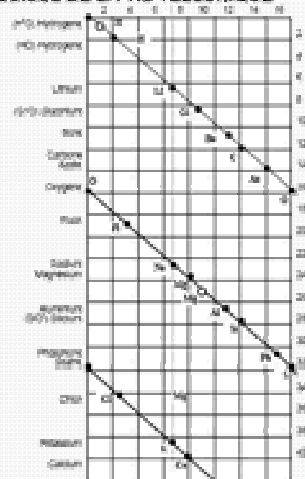
Триады Дёберейнера (1829 г.) – объединение сходных по свойствам элементов в три группы

Li	Ca
Na	Sr
K	Ba

P	S	Cl
As	Se	Br
Sb	Te	I

«Земная спираль»
де Шанкуртуа (1862 г.)

ESQUISSE DE LA VIS TELLURIQUE



Октавы Ньюлендса (1866 г.)

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	To 43	Au 49	Th 56

Таблица Мейера (1864 г.)

4val	3val	2 val	1 val	1 val	2val
C=12	N=14	O=16	F=19	Na=23	Mg=24
Si=28.5	P=31	S=32	Cl=35.5	K=39	Ca=40
...	As=75	Se=78.8	Br=80	Rb=85.4	Sr=87
Sb=121.6	Sb=120.6	Te=128.3	I=126.8	Cs=133	Ba=137.4
Pb=207	Bi=208	(Tl=204)	...

Предсказательная сила Периодического закона

31 Ga

1875 г. ГАЛЛИЙ (предсказанный Менделеевым экаалюминий)

Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов господина Менделеева (Поль Лекок де Буабодран)

21 Sc

1879 г. СКАНДИЙ (предсказанный Менделеевым экабор)

Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются нагляднейшим образом соображения русского химика, которые не только дали возможность предсказать существование скандия и галлия, но и предвидеть заранее их важнейшие свойства (Ларс Нильсон)

32 Ge

1886 г. ГЕРМАНИЙ (предсказанный Менделеевым экасилиций)

Едва ли можно найти иное более поразительное доказательство справедливости учения о периодичности, как во вновь открытом элементе. Это не просто подтверждение смелой теории, здесь мы видим очевидное расширение химического кругозора, мощный шаг в области познания (Клеменс Винклер, 1886)

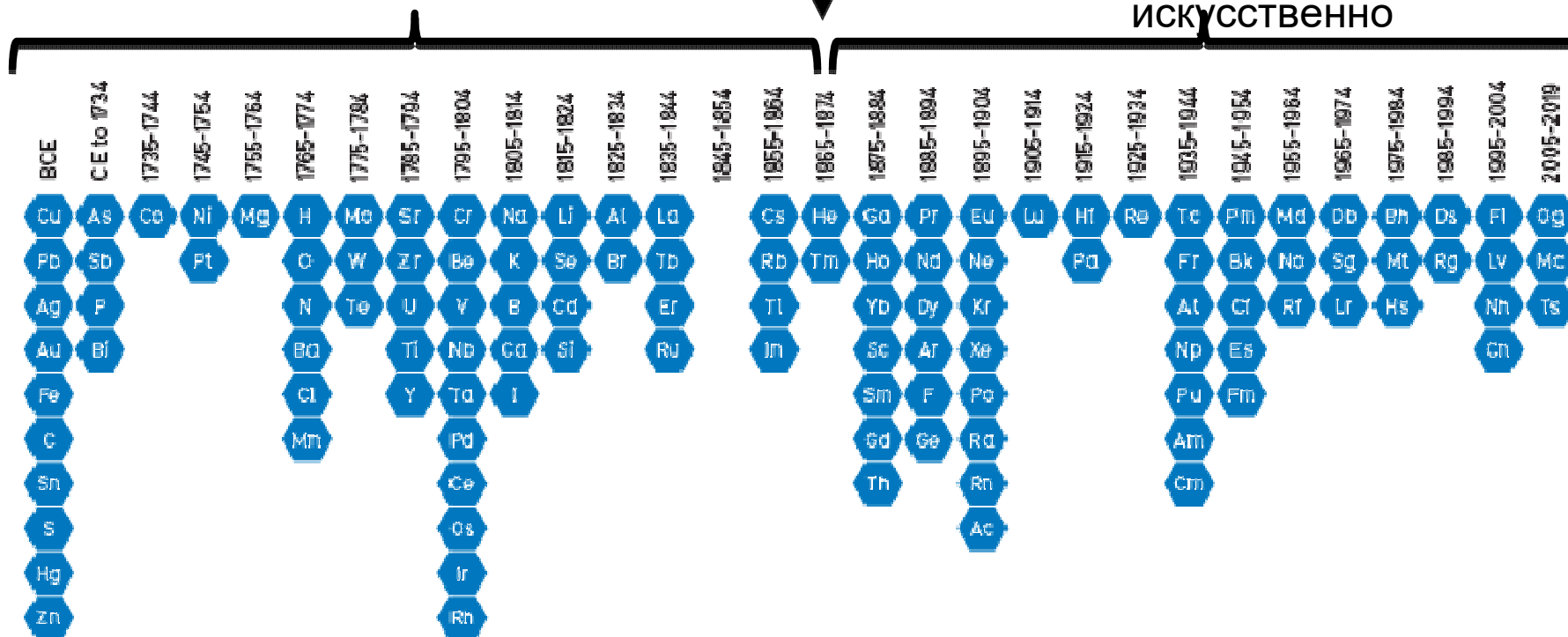
Хронология открытия химических элементов

1869 г.



63 элемента, открытых до создания Периодической системы

Элементы, открытые в природе и полученные искусственно



Karl Ernst Claus

11 January 1796 – 12 March 1864



- 1815** – passed the examination for pharmacist's assistant
- 1821** – established his own pharmacy in Kazan
- 1828** – expedition to Ural, serious interest in the study of the platinum metals
- 1831** – aged thirty-five, sold his pharmacy to come back to Dorpat University
- 1837** – appointment in the pharmacy department at the University of Kazan
- 1844** – discovery of Ruthenium, isolated from Ural platinum ore
- 1845** – recognition of ruthenium discovery by Berzelius
- 1861** – corresponding member of Russian Academy of Sciences

IV.
О РУТЕНИИ (RUTHENIUM) Ru = 654.

Представляю здесь химическую историю этого весьма замечательного металла, в таком виде, как я, по возможности, успел ее обработать; малое количество полученного материала, — не более 6-ти граммов совершенно чистого металла, — не позволило мне продолжать мои исследования, но я надеюсь однако, что и этот краткий обзор будет уже достаточно для познания важнейших химических свойств его и для убеждения в его самостоятельности.

Металл, восстановленный посредством водорода из окиси Ru O₃, представляет мелкие кусочки сировато-белого цвета с металлическим блеском. Он по наружному виду походит на иридий, но цветом немного темнее. Восстановленный из других соединений рутений имеет вид сировато-белого порошка, без металлического блеска. Удельный вес порошкообразного рутения = 8,6 при + 16° C, но, вероятно, действительный вес этого металла может простираться до 20, потому что вес такого же порошкового иридия, полученного таким же образом, найден равным только 9,8, между тем как истинный относительный вес его = 23.

В более плотном состоянии он нерастворим в простых кислотах и в царской водке; но порошок, восста-

История открытия платиновых металлов

В первые годы XIX в. были открыты спутники платины - палладий и родий, осмий и иридий. В 1819 г. на Урале был найден осмистый иридий, а в начале 20-х гг. там открыли богатые месторождения платиновых руд. С 1828 г. в Петербурге из них стали получать очищенную платину и чеканить из нее монету. Это позволило лишь частично использовать руду; накапливались большие отходы производства («остатки»).

в 1828 г. профессор Дерптского университета Г.В. Озанн сообщил, что в русской платиновой руде им найдены новые металлы: плуран, рутений и Полин. Берцелиус, получив от Озанна образцы, немедленно доказал, что рутений и полин - это смеси уже известных веществ, тогда как природа плурана осталась для Берцелиуса неясной.

В 1844 г. в «Учебных записках Казанского университета» появилась статья К. К. Клауса «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды»

«Здесь я предлагаю ученому свету мои наблюдения об этом предмете, но с некоторою робостью, потому что они в некоторых отношениях не сходствуют с наблюдениями г. Берцелиуса, которого авторитет признается всеми химиками; я сначала сам сомневался в справедливости моих результатов, имея в виду работу великого химика. Это заставило меня повторять мои опыты весьма часто и с большей отчетливостью; но, получая всегда одинаковые результаты, я убедился наконец в справедливости моих наблюдений. Разность в результатах г. Берцелиуса с моими зависит, без сомнения, большею частью от того, что г. Берцелиус работал с иридием, содержащим в себе примесь рутения, тогда еще неизвестного» .

Ответ Берцелиуса Клаусу – 1845 г.

«Милостивый государь!

Примите мои искренние поздравления с превосходными открытиями и изящной их обработкой, благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии. В наше время очень принято, если кому-либо удалось сделать настоящее открытие, вести себя так, как будто вовсе не нужно упоминать о прежних работах и указаниях по тому же вопросу, в надежде, что ему не придется делить часть открытия с каким-либо предшественником; это плохое обыкновение, и тем более плохое, что преследуемая им цель все же через некоторое время ускользает. Вы поступили совсем иначе. Вы упомянули о заслугах Озанна и выдвинули их, причем даже сохранили предложенное им название.

Discovery of ruthenium

"I named the new body, in honour of my motherland"

Poor residue (8 kg)

Alloying with NaNO_3 and alkali,
Leaching with distilled water (100L)

Solution of ruthenium compounds:
 NaRuO_4 , Na_2RuO_4 , RuO_4

+ HNO_3

The black sediment of impure
ruthenium oxide, $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

+ HCl , evaporation
water extraction

Solution, containing
 $\text{Ru}^{\text{III,IV}}\text{Cl}_x\text{H}_2\text{O}_y\text{OH}_z$

+ KCl

Sediment of double salts K_2RuCl_6 ,
 K_3RuCl_6 , $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, etc.

Air + heating, washing

Sediment of RuO_2

H_2 + heating, washing

Metallic ruthenium (6g)

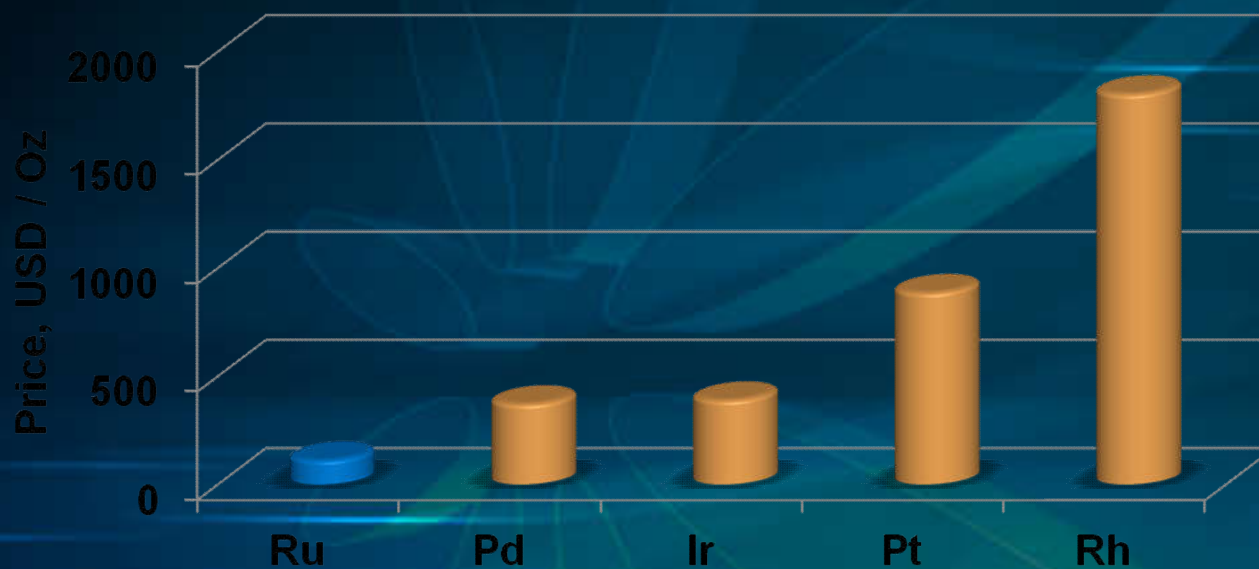
Platinum Metal Rev., 1996, 40, 181–188.

Industrial application of ruthenium

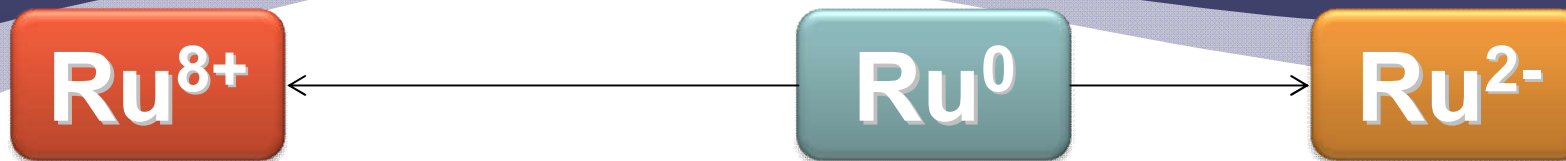
- Ru is used in wear-resistant electrical contacts as thin plated films
- RuO_2 and lead and bismuth ruthenates are used in thick-film chip resistors
- RuO_4 is used to expose latent fingerprints
- Alloy Ti + 0.1% Ru - corrosion resistant alloys
- Ru is a component of mixed-metal oxide anodes for cathodic protection and for electrolytic cells
- Nickel based ruthenium superalloys - the turbine blades in jet engines
- Alloy 96.2% Ru and 3.8% Ir - coating for Parker 51 fountain pen
- The β -decaying isotope ^{106}Ru is used in radiotherapy of eye tumors

Statistics: prices for platinum metals for last 22 years according to <http://www.platinum.matthey.com>

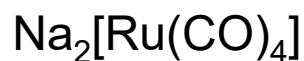
Average price for metals since 1992



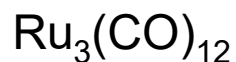
Самый широкий диапазон степеней окисления



Ru(-2)



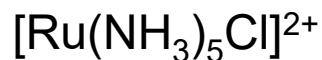
Ru(0)



Ru(II)



Ru(III)



Ru(VI)



Ru(VII)



Ru(VIII)

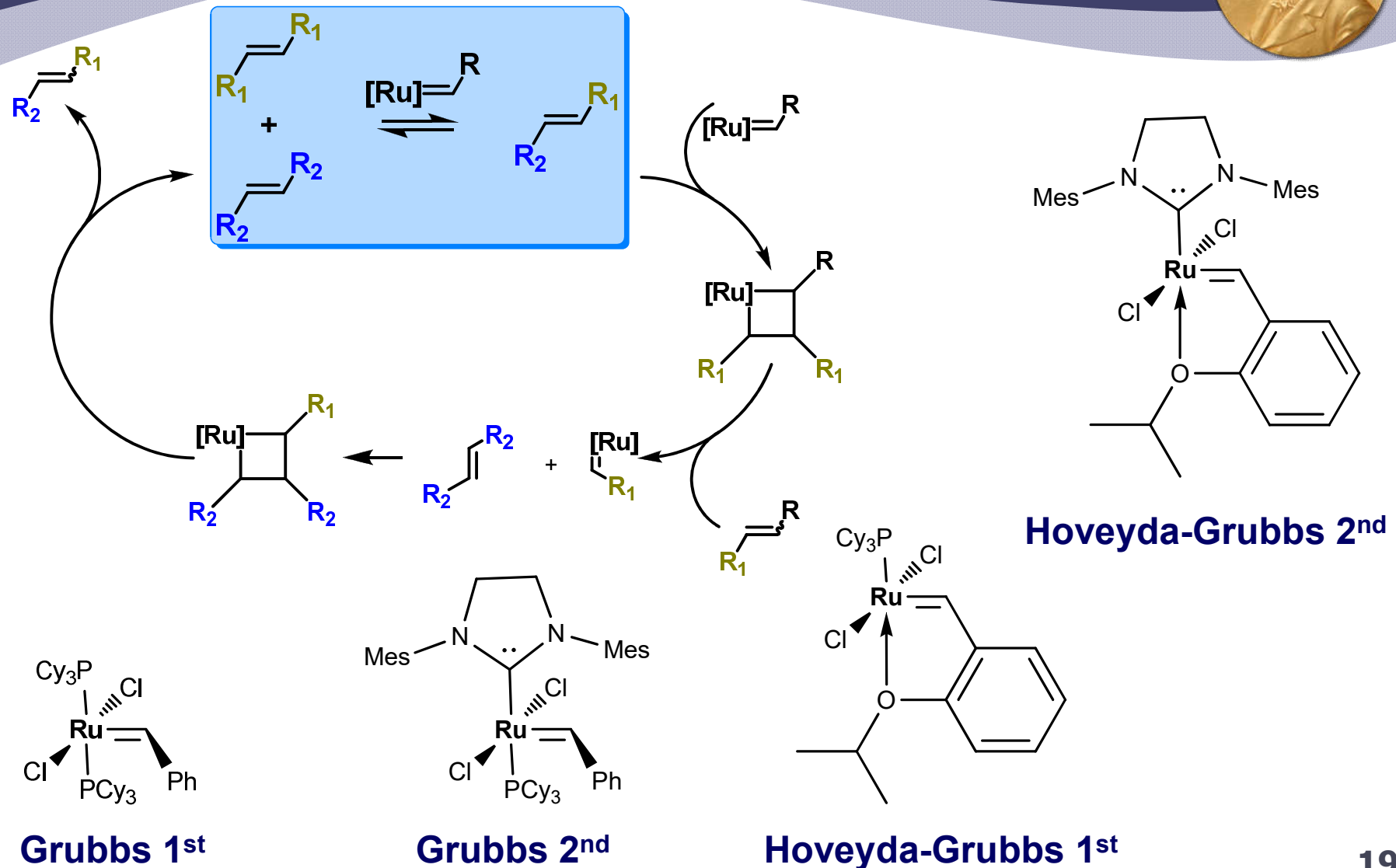


Range of reactivity due to properties of Ru complexes:

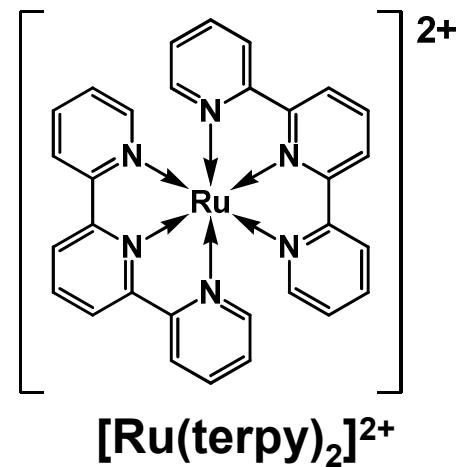
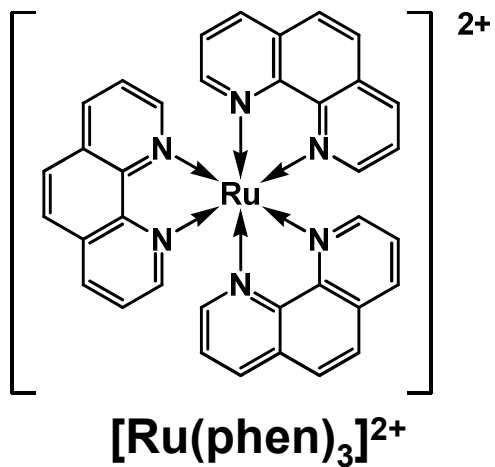
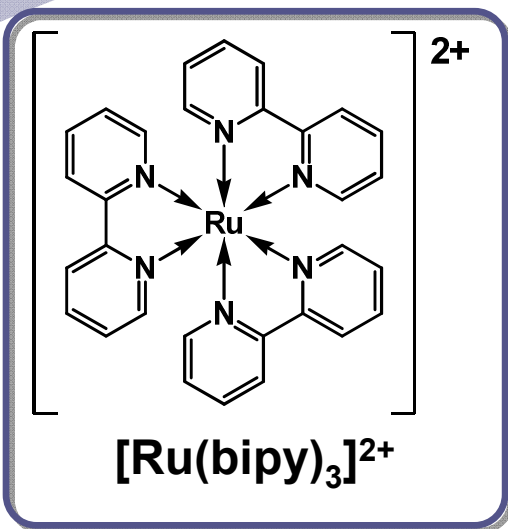
- 1. High electron transfer ability*
- 2. High Lewis acidity*
- 3. Low redox potentials*
- 4. Stabilities of reactive metallic species such as oxometals, metallacycles, and metal carbene complexes*

Метатезис алкенов

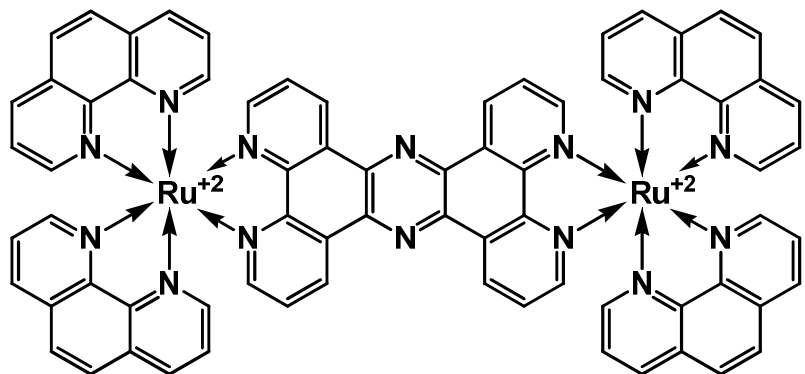
"Metathesis – a change-your-partners dance"



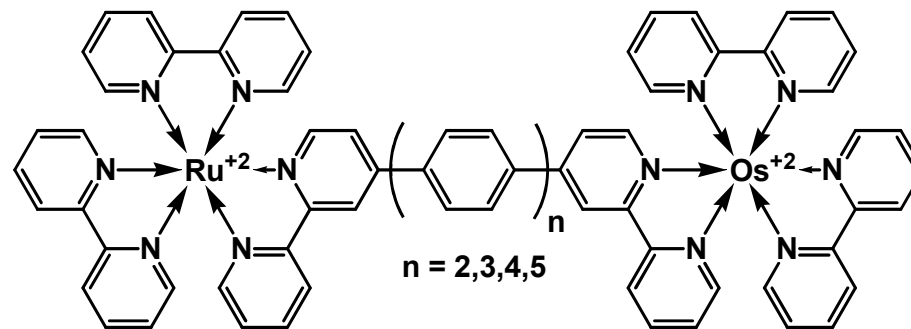
Комплексы рутения с пиридиновыми лигандами



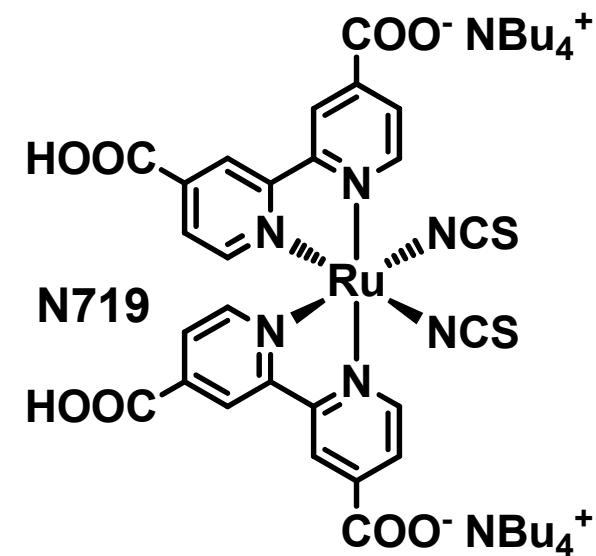
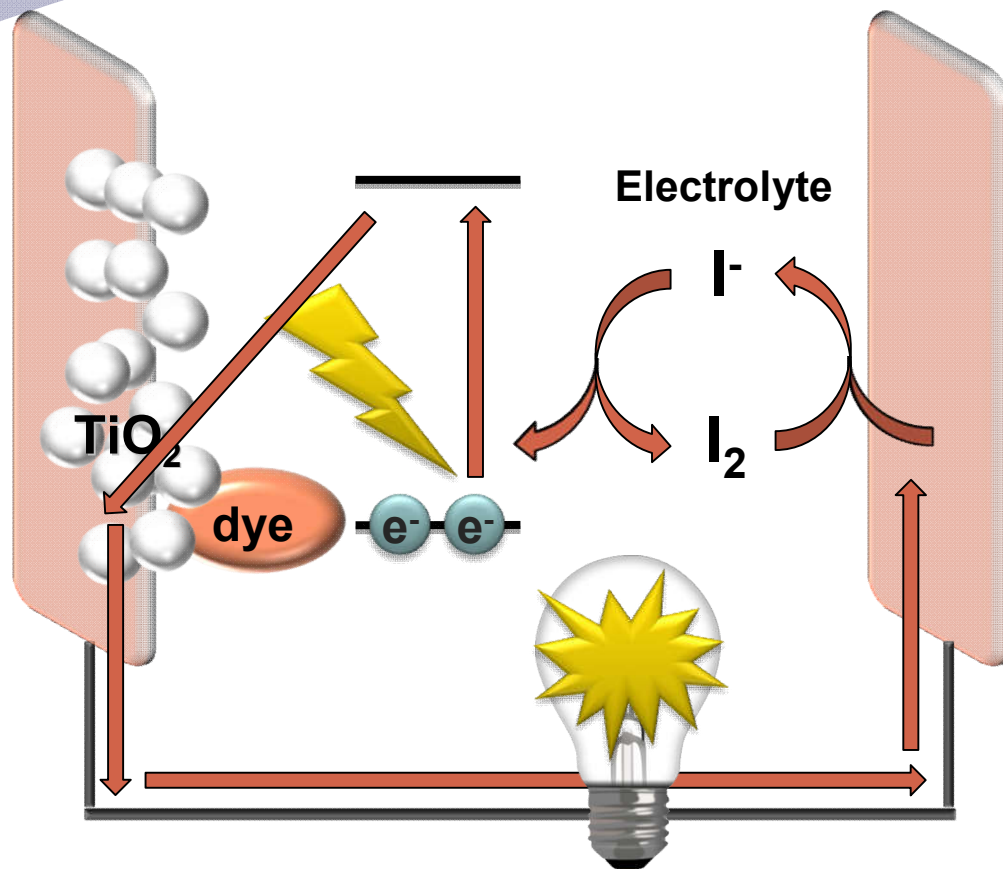
•Polynuclear complexes



•Heteronuclear complexes

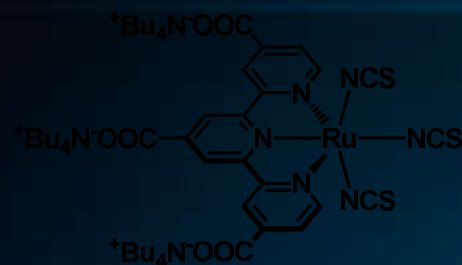


Сенсибилизированные красителями солнечные элементы (ячейки Гретцеля)



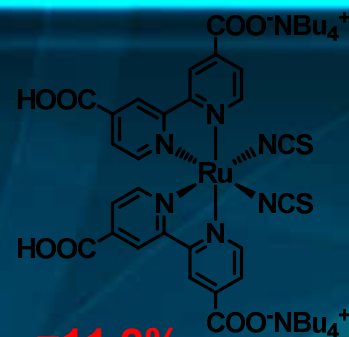
$\eta=11.2\%$

Dye-sensitized solar cells based on ruthenium complexes



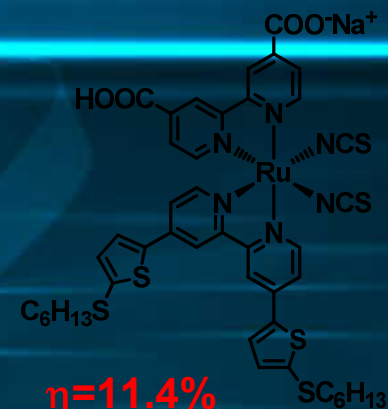
$\eta=10.4\%$

J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 1613



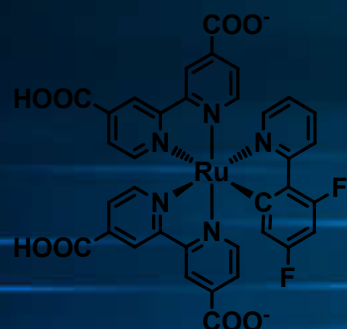
$\eta=11.2\%$

Nature, 1991, 353, 737



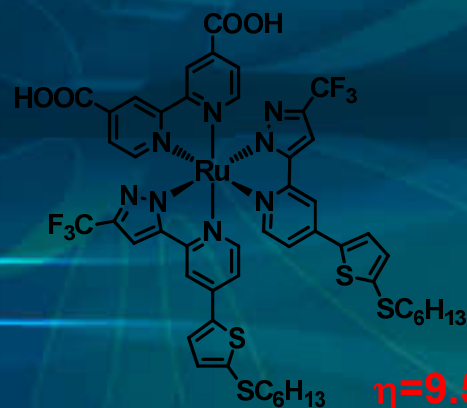
$\eta=11.4\%$

J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 6290



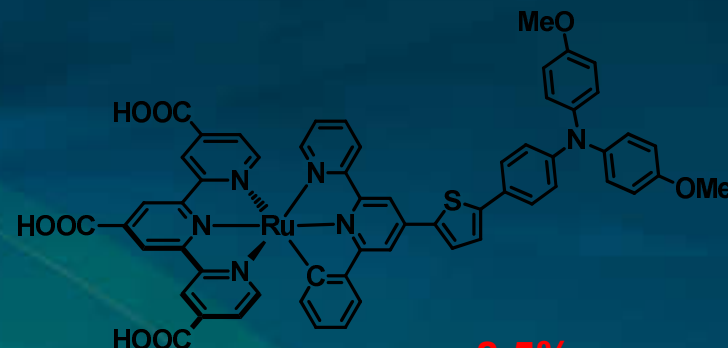
$\eta=12.4\%$

J. Organomet. Chem.,
2013, 748, 75



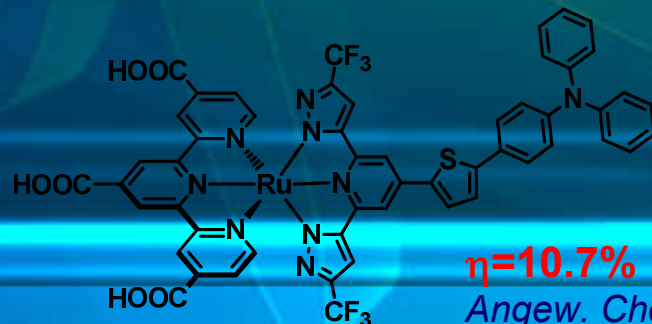
$\eta=9.5\%$

Inorg. Chem., 2009, 48, 9644



$\eta=8.5\%$

Inorg. Chem., 2011, 50, 5494



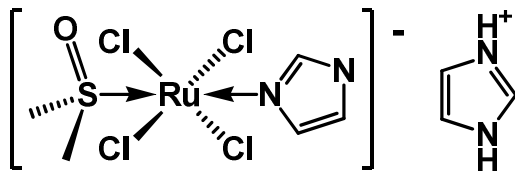
$\eta=10.7\%$

Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2054

Комплексы рутения в химиотерапии

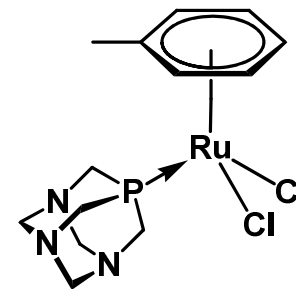
Less toxic than cisplatin!

NAMI-A



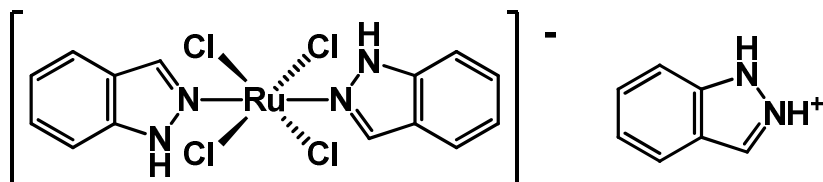
- little activity against primary tumors
- highly active against secondary tumors
- inhibition of the lung metastases

RAPTA-T



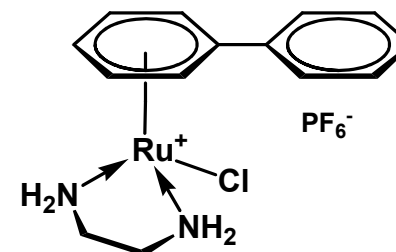
- selectivity towards secondary tumors

KP1019

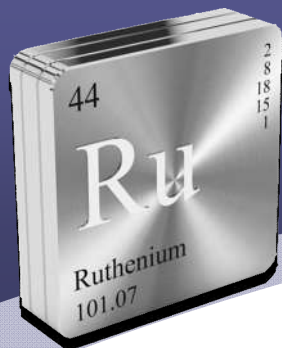


- cytotoxicity against primary tumors especially in colorectal cancer which is resistant to cisplatin chemotherapy

RM175



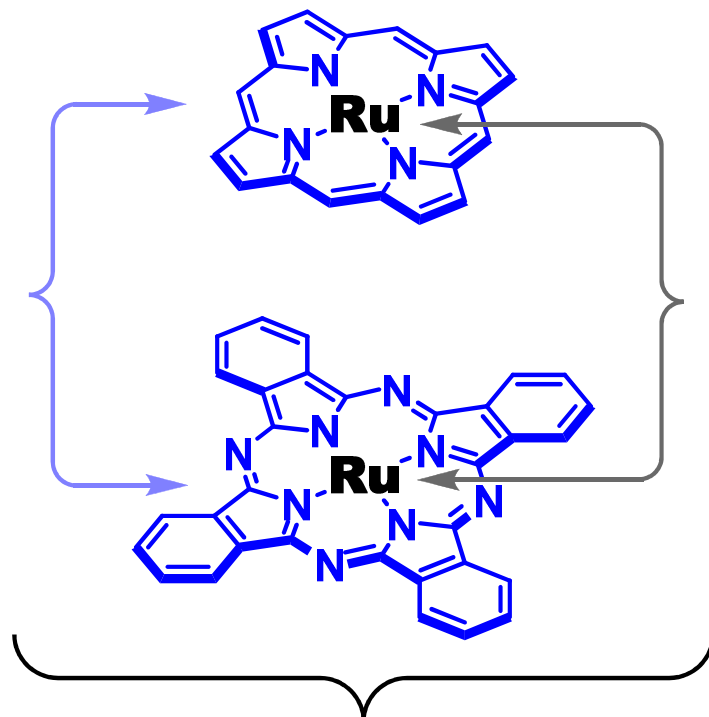
- selectivity towards primary tumors



Комплексы рутения с тетрапиррольными макроциклами

ТЕТРАПИРРОЛЫ

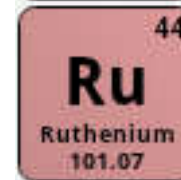
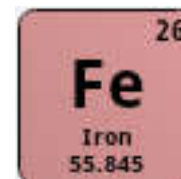
- Возможности структурной модификации
- Фотофизика
- Редокс-свойства



РУТЕНИЙ

- Богатая и интересная координационная химия
- Разнообразие степеней окисления
- Каталитические свойства

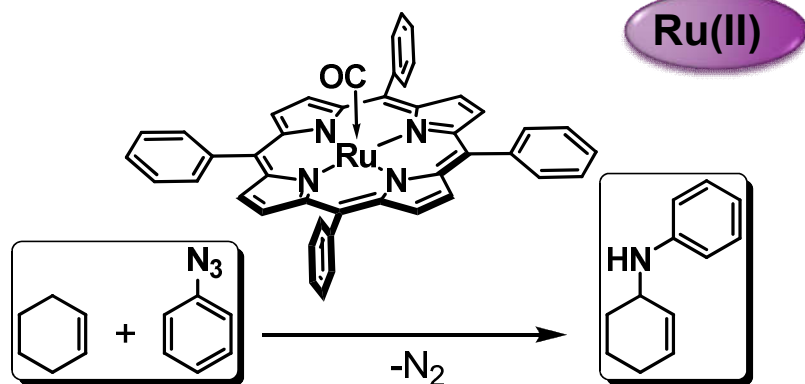
Низкоспиновые диамагнитные аналоги гемовых комплексов



Реакции, катализируемые порфиринами рутения

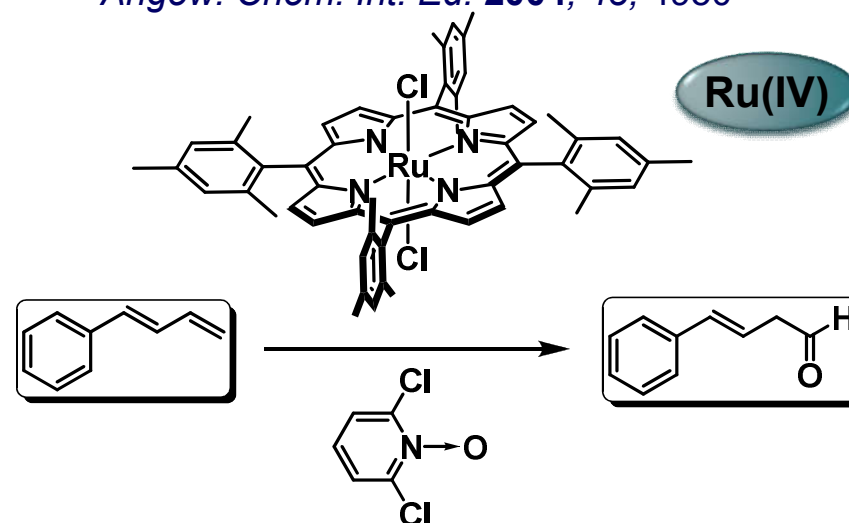
Аллильное аминирование
алкенов азидами

Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 569



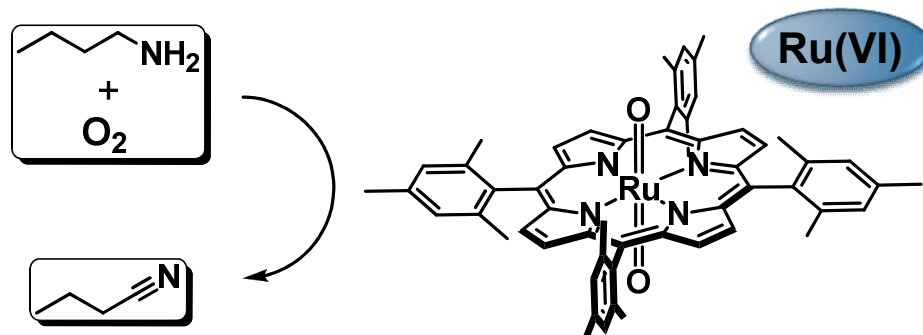
Окисление алкенов в альдегиды

Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, 43, 4950



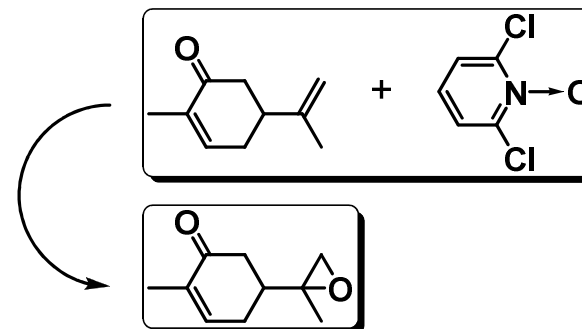
Аэробная дегидратация аминов

Chem. Commun., **1996**, 2343

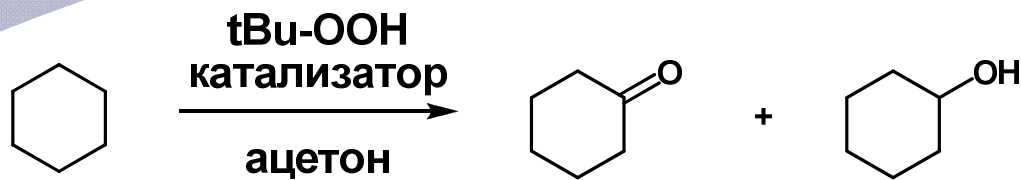


Эпоксидирование алкенов

Tetrahedron Lett., **1989**, 30, 6545



Реакции окисления, катализируемые фталоцианинатами рутения



Катализатор

PcRu

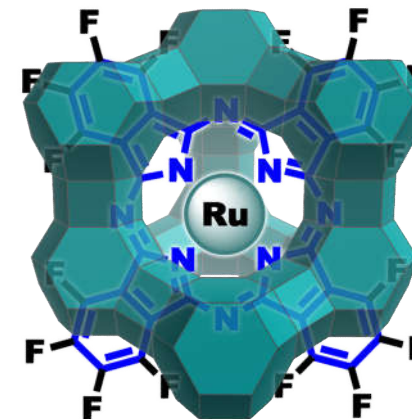
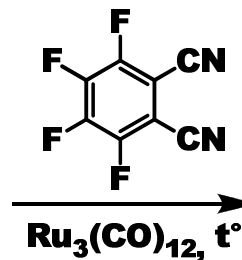
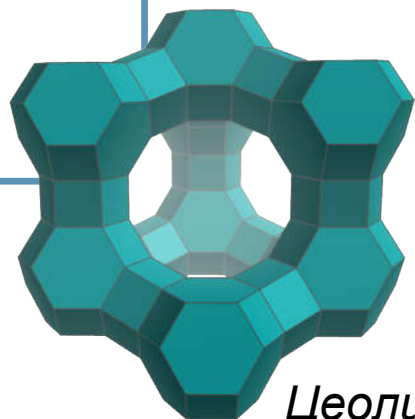
Увеличение активности

F₁₆PcRu

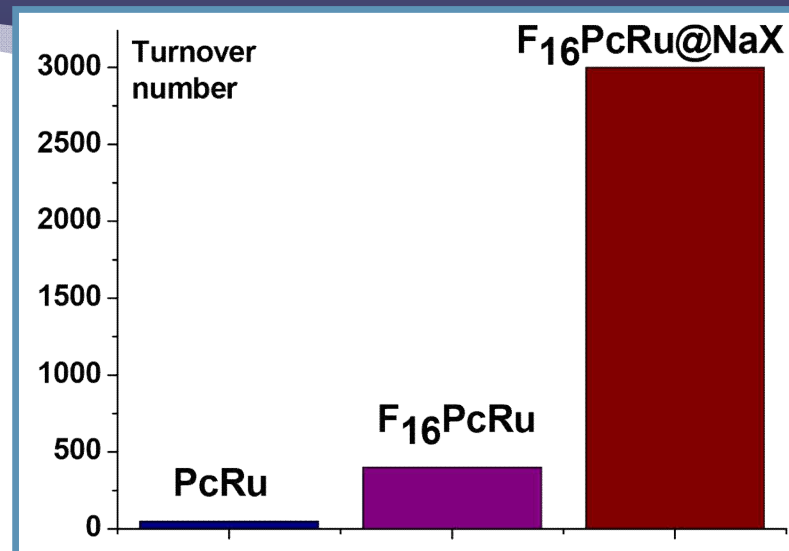
Увеличение активности и стабильности

F₁₆PcRu@NaX

Инактивация за счет образования μ -оксо-комплексов



Цеолит NaX

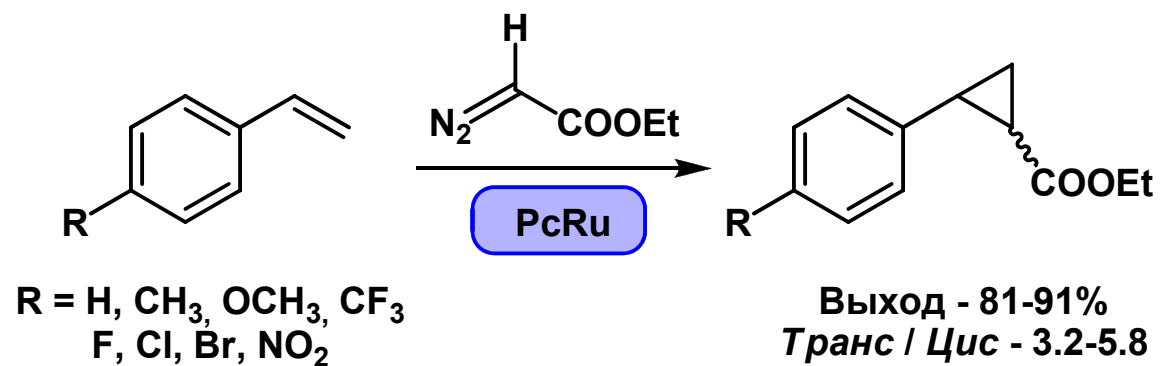


Реакции переноса карбена, катализируемые фталоцианинатами рутения

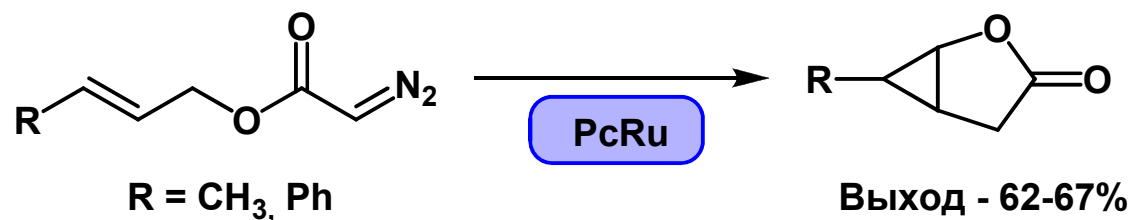
Циклопропанирование алкенов

• *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, 246, 49–52

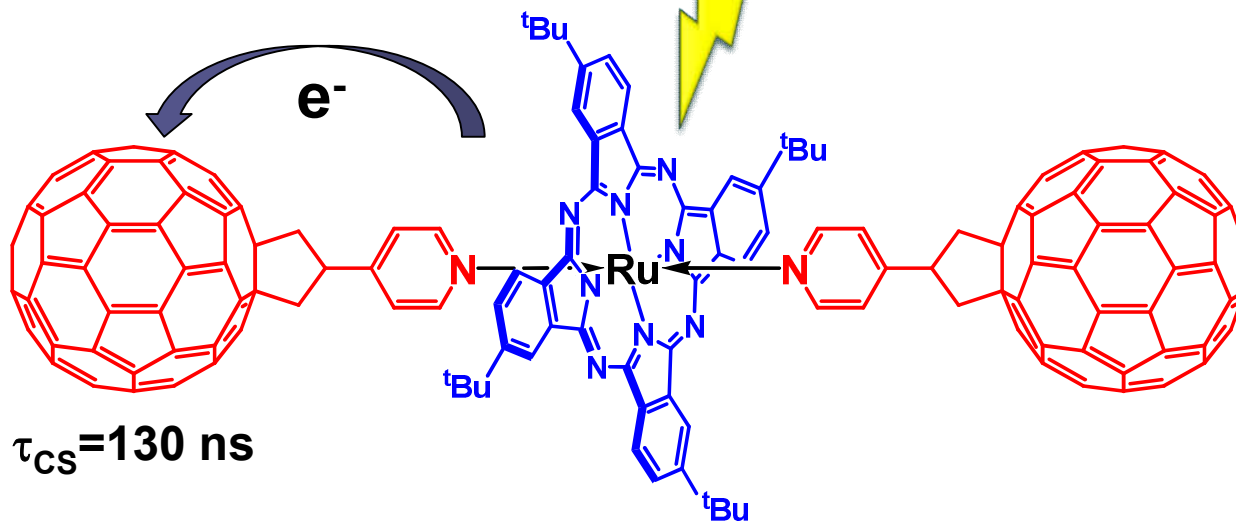
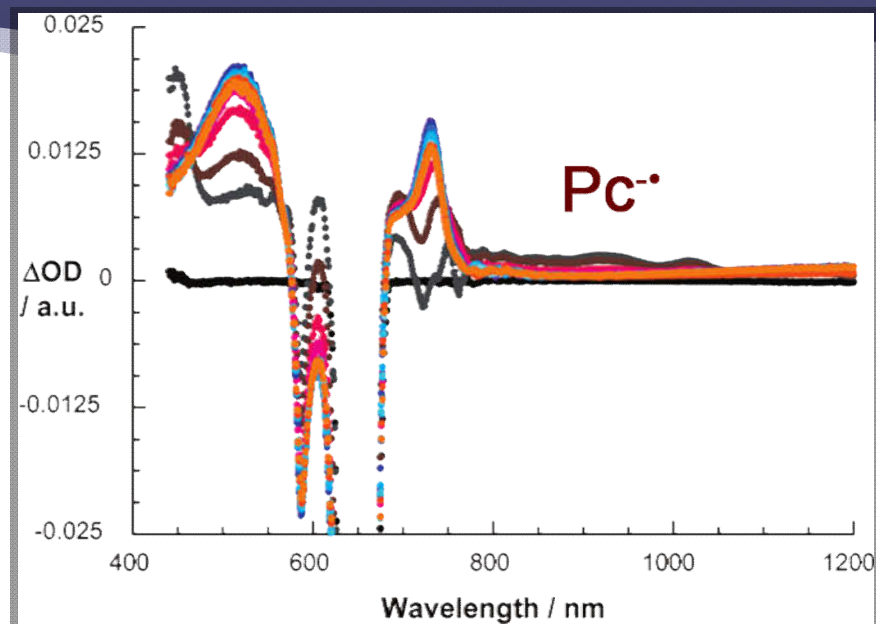
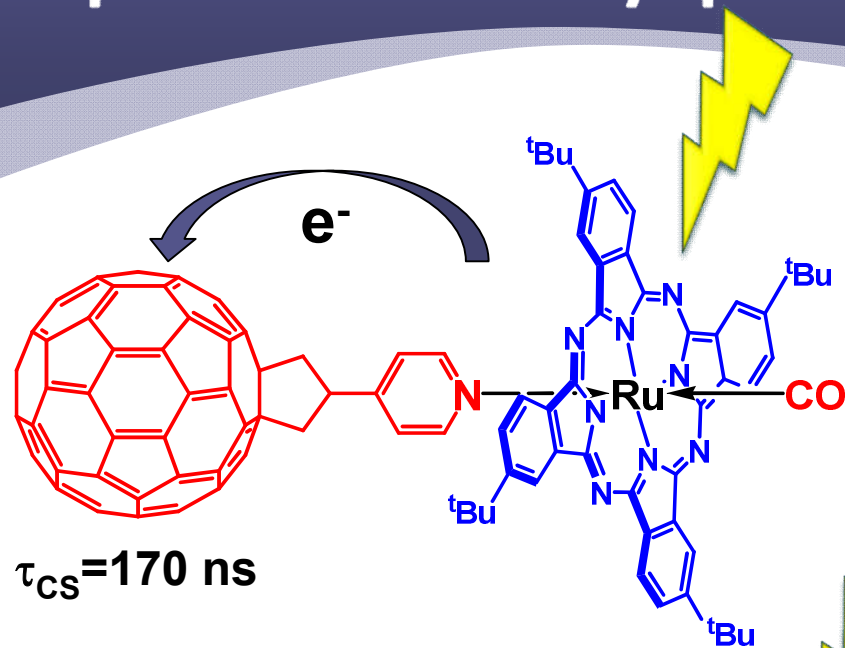
Межмолекулярное циклопропанирование



Внутримолекулярное циклопропанирование



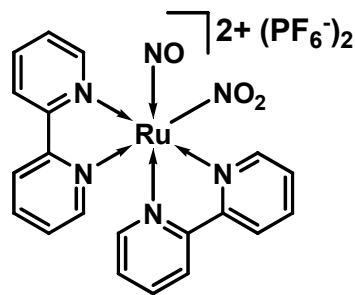
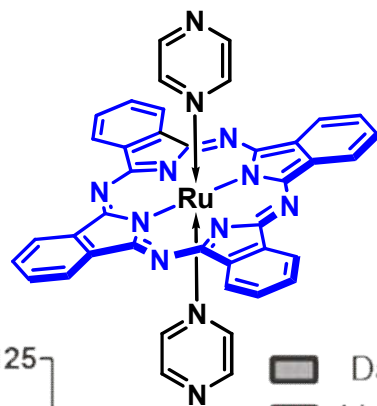
Использование фталоцианинатов рутения в создании фотоактивных супрамолекулярных ансамблей



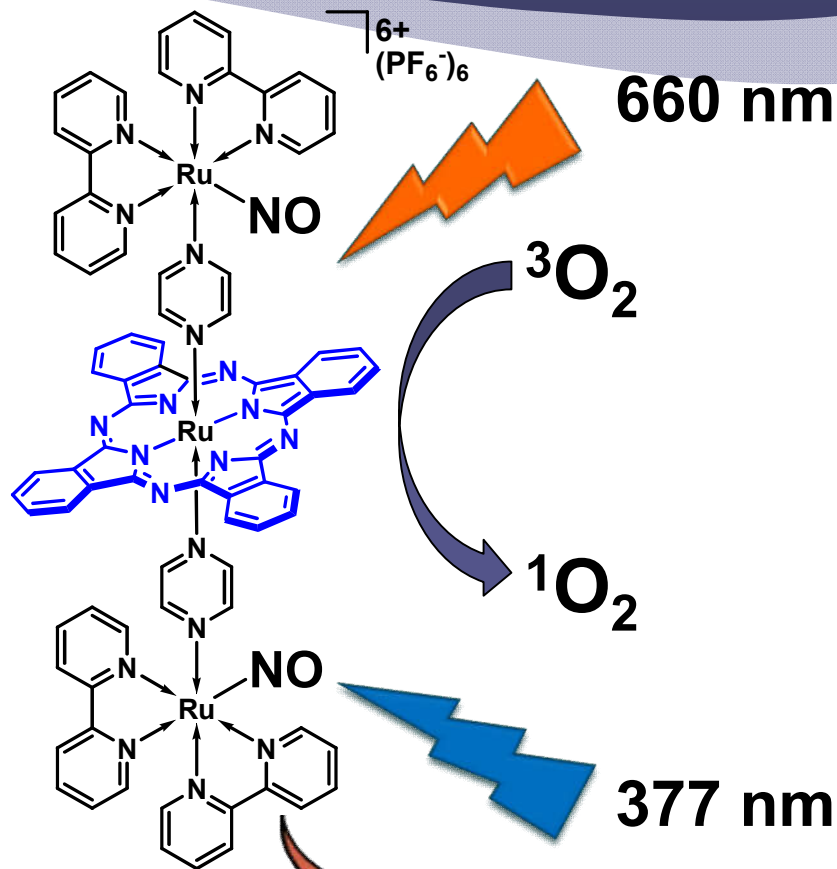
J. Am. Chem. Soc.
2009, 131, 10484

Бифункциональный препарат для фотодинамической терапии

Dalton Trans. **2014**,
43, 4021

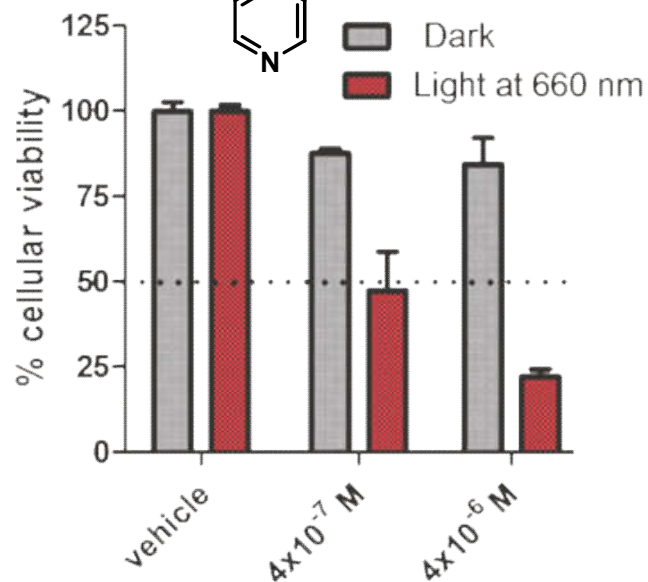


1. NaN_3 , acetone
2. HPF_6

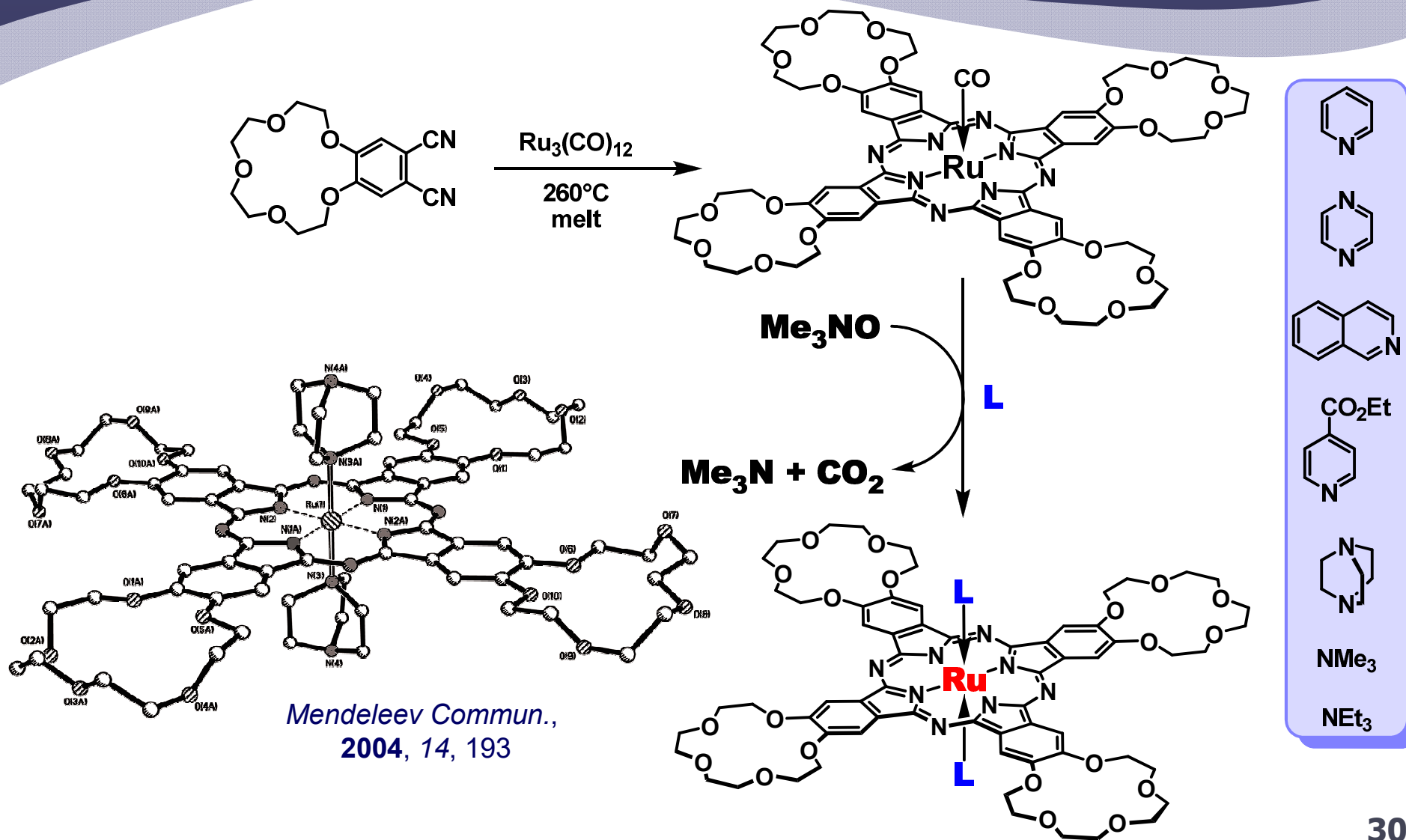


Выброс NO

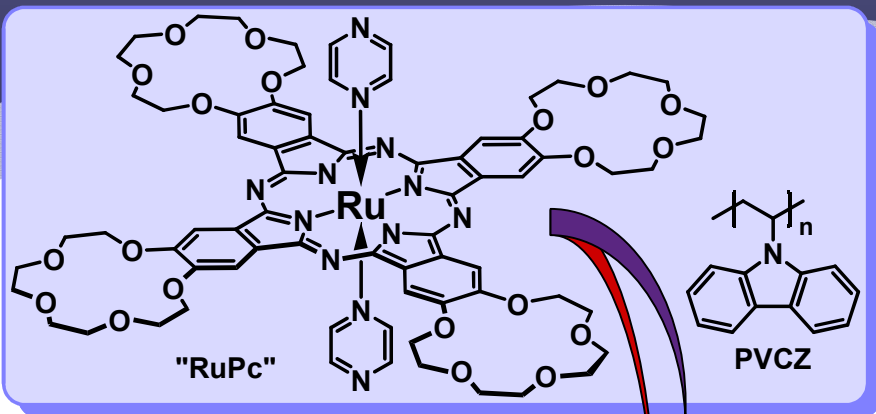
Расширение сосудов улучшает
снабжение ткани синглетным
кислородом



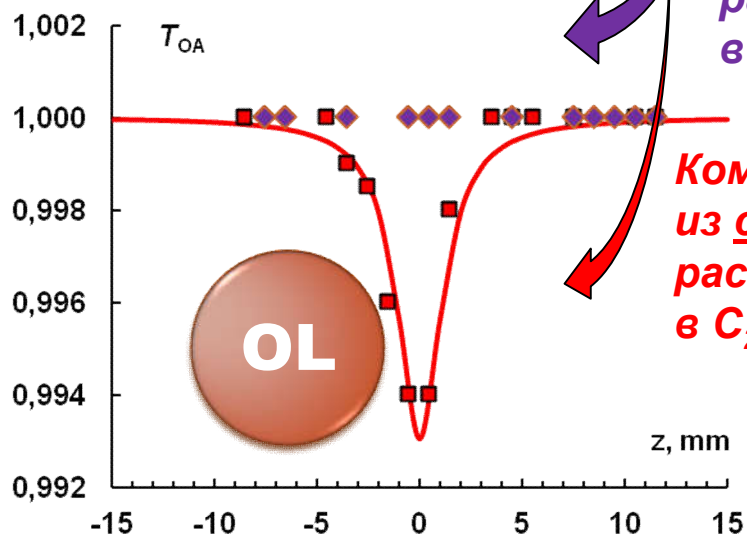
Темплатный синтез фталоцианинов рутения



Оптические ограничители (OL) на основе краун-замещенных фталоцианинатов рутения



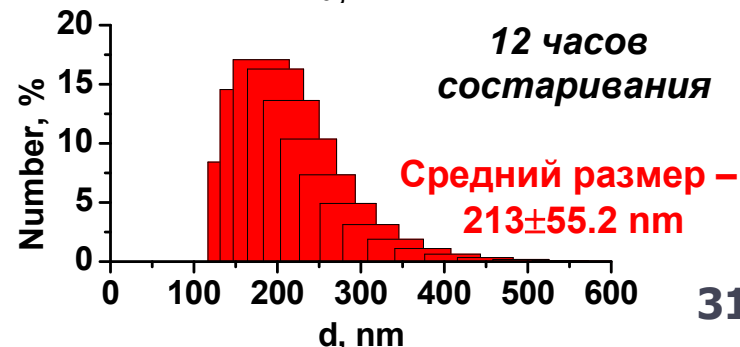
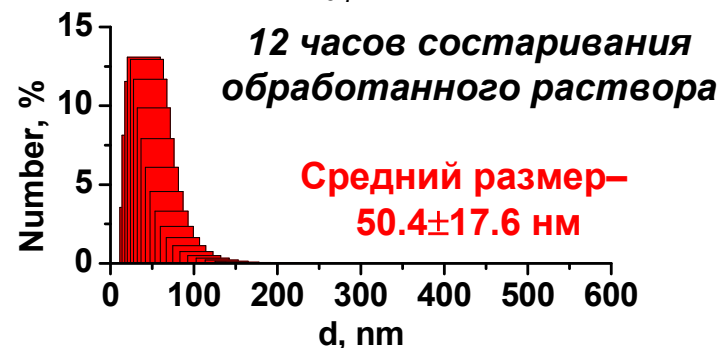
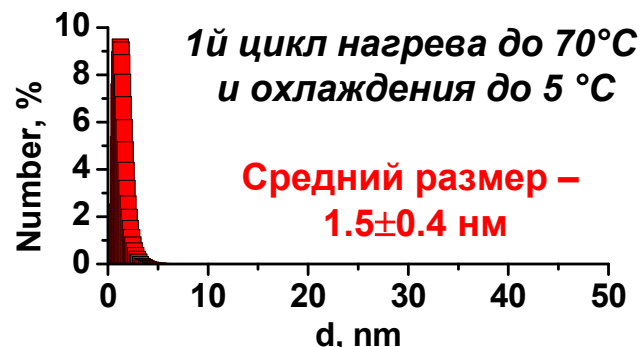
Z-сканирование при 1030 нм
(импульс 217 фс)



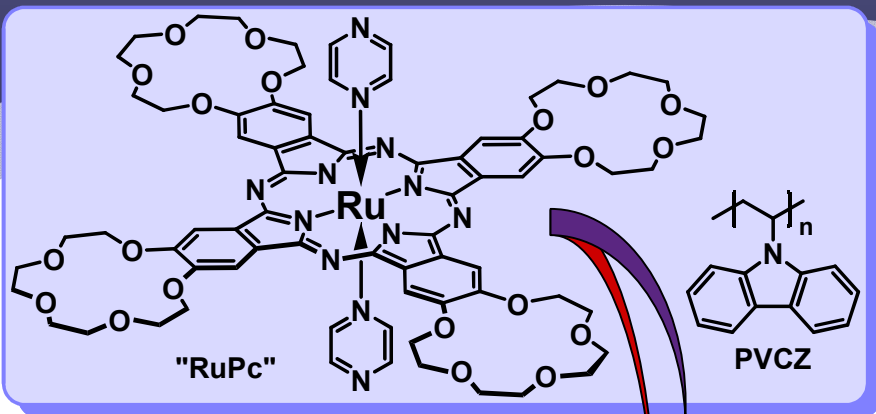
Композит из свежего раствора RuPc в $C_2H_2Cl_4$

Композит из состаренного раствора RuPc в $C_2H_2Cl_4$

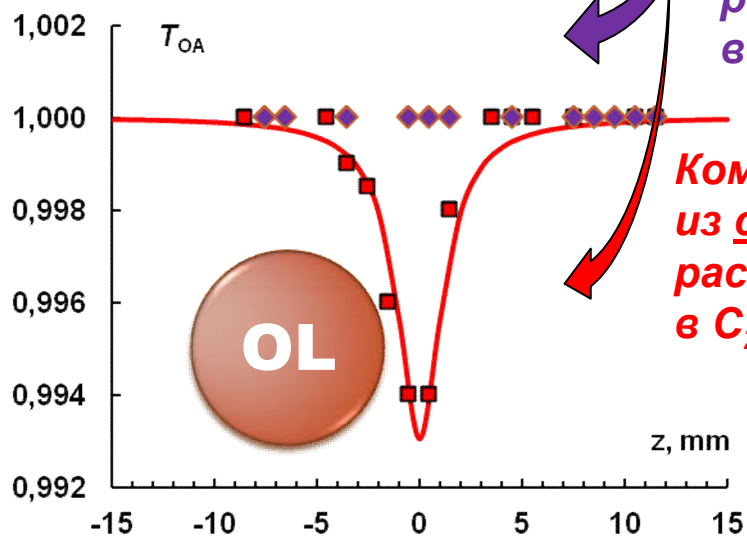
Динамическое светорассеяние в $C_2H_2Cl_4$



Оптические ограничители (OL) на основе краун-замещенных фталоцианинатов рутения

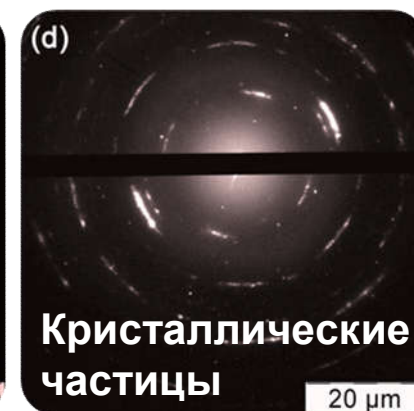
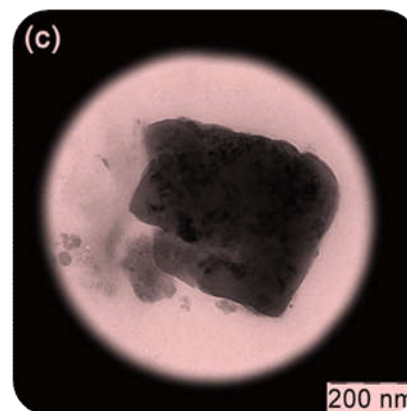
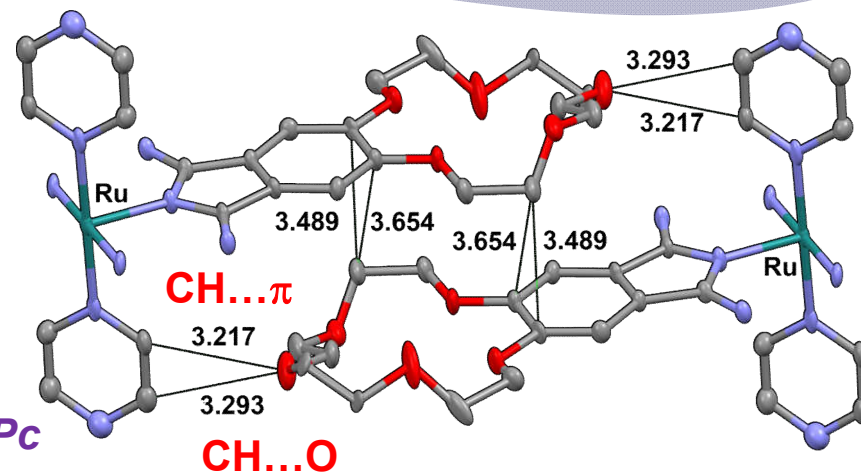


Z-сканирование при 1030 нм
(импульс 217 фс)

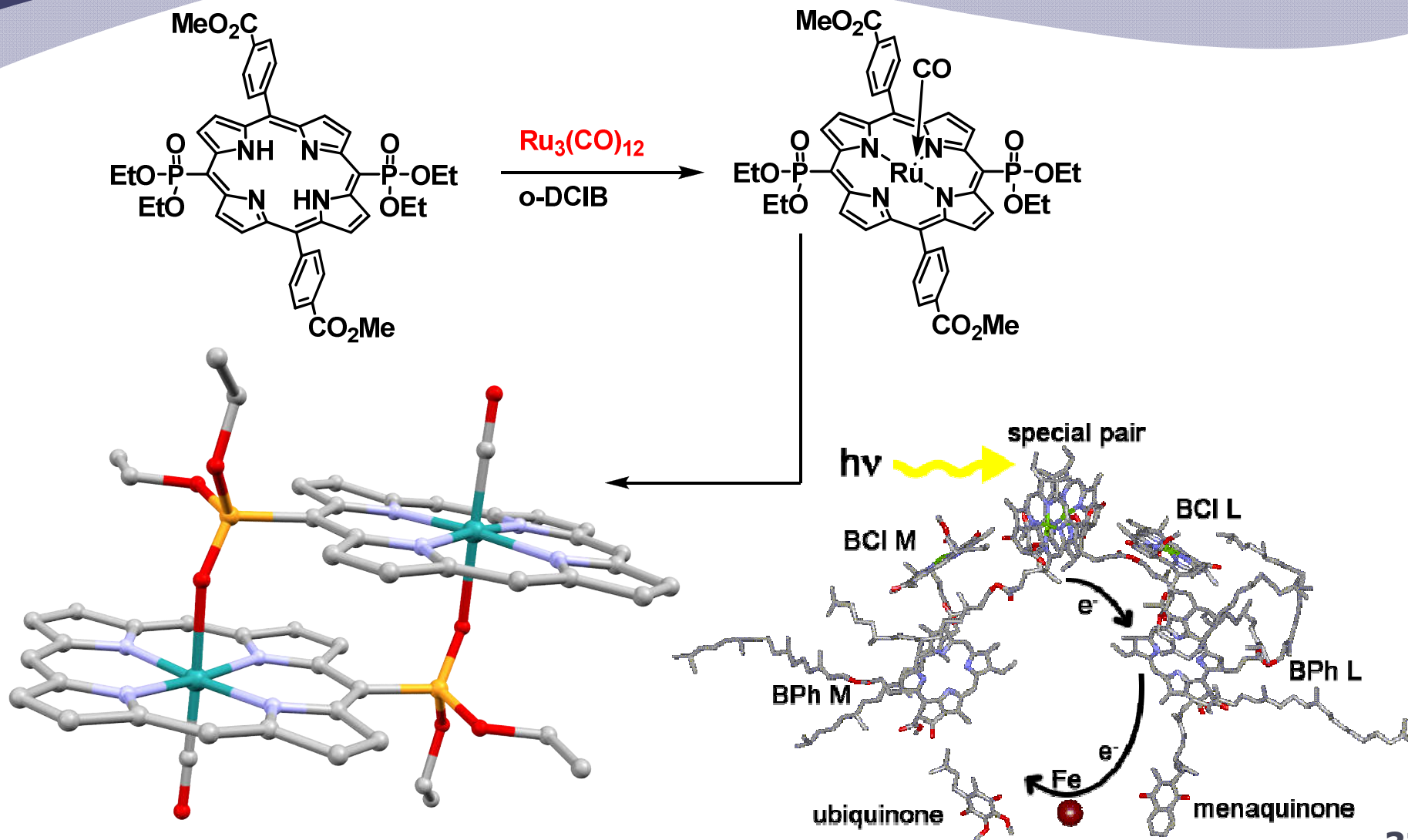


Композит из свежего раствора RuPc в $C_2H_2Cl_4$

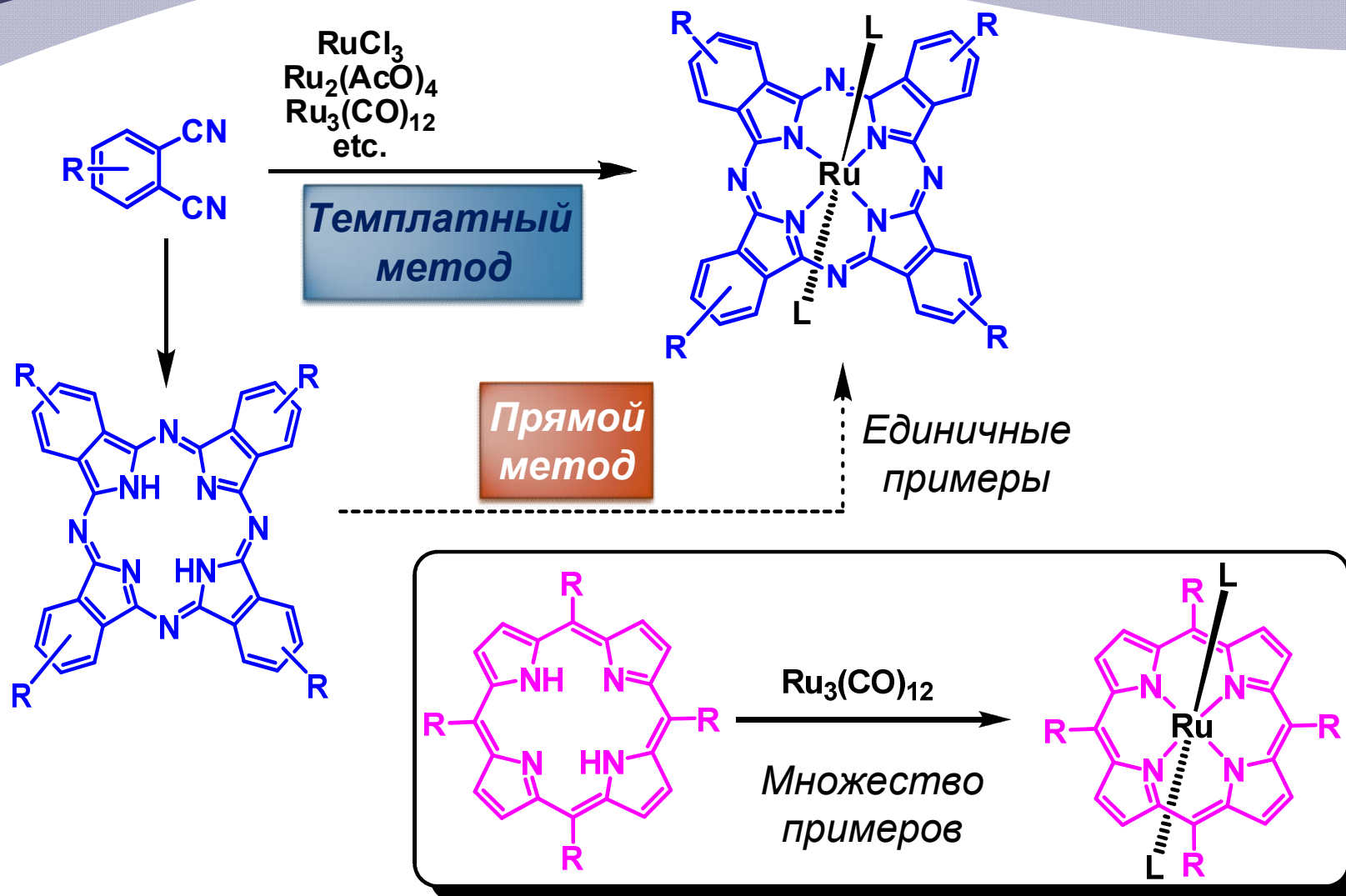
Композит из состаренного раствора RuPc в $C_2H_2Cl_4$



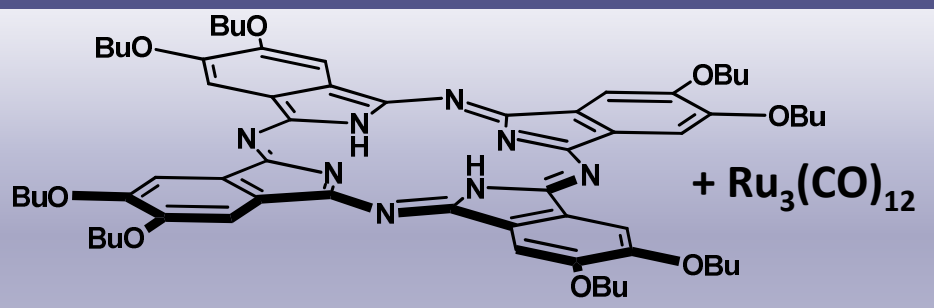
Синтез и самосборка порфиринов рутения



Темплатный синтез фталоцианинатов рутения

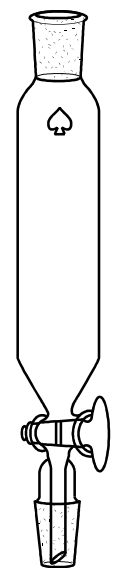
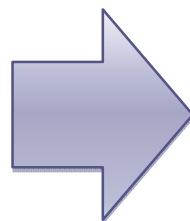
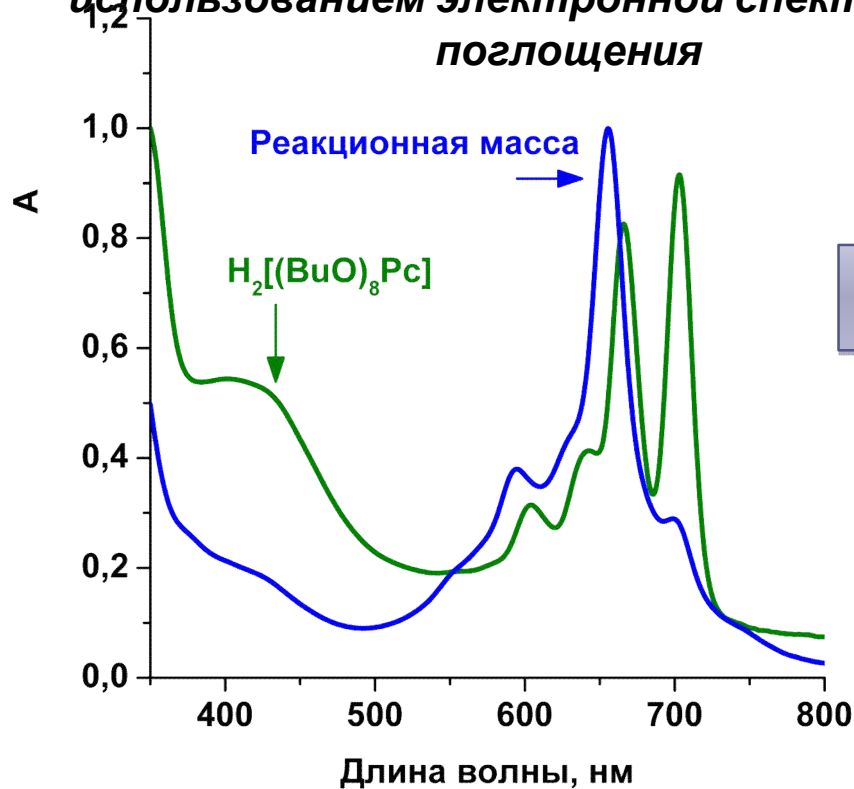


Реакция фталоцианина с карбонилем рутения



о-дихлорбензол (ДХБ), 190°C, Ar, 40 мин

Контроль за протеканием реакции с использованием электронной спектроскопии поглощения

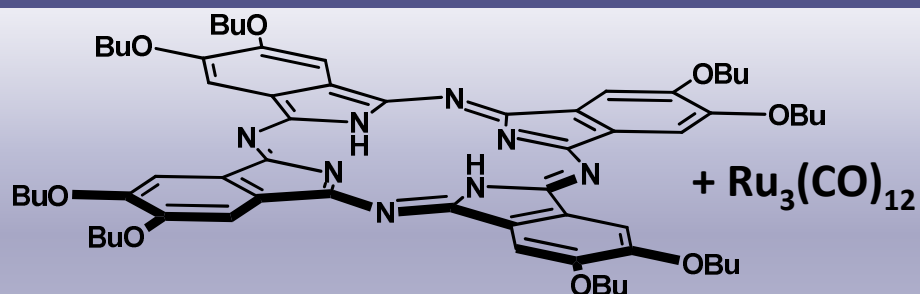


1. Очистка от избытка $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и ДХБ методом колоночной хроматографии на силикагеле

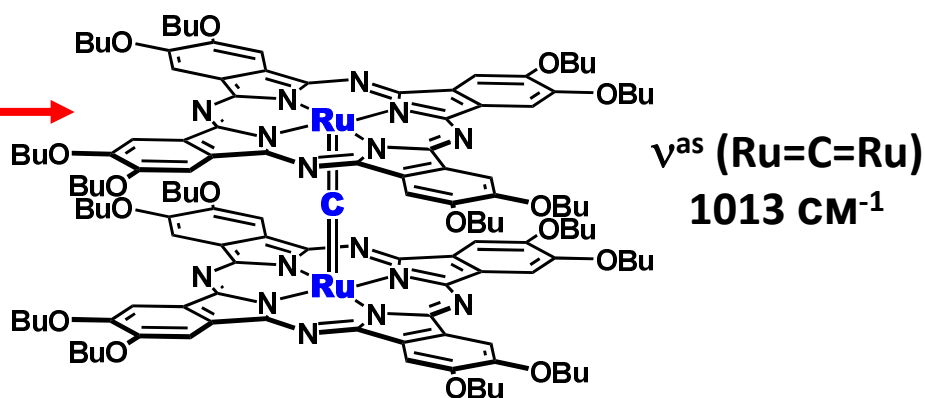
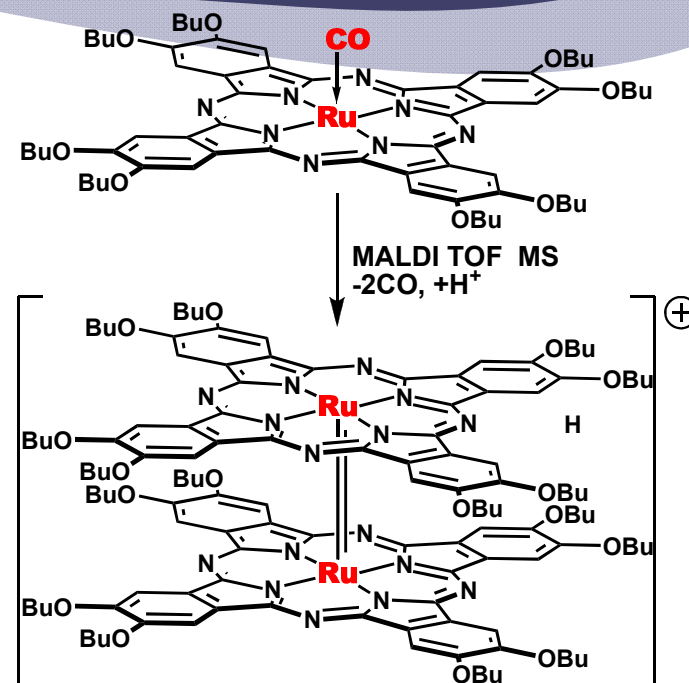
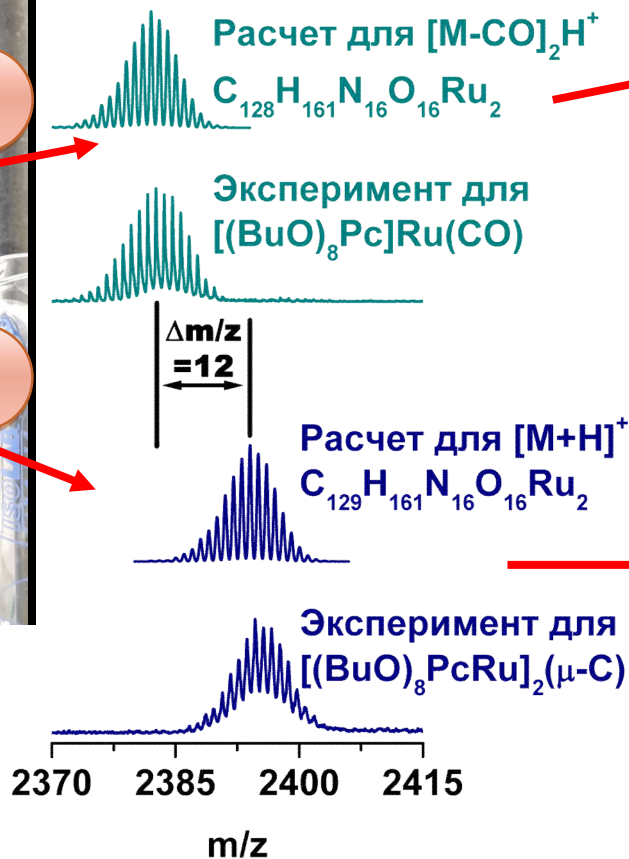
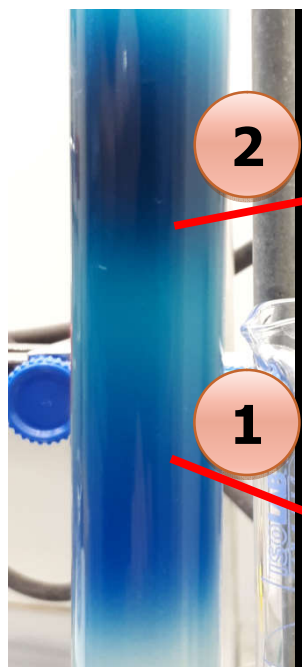
2. Разделение смеси полученных соединений методом гель-проникающей хроматографии (Bio-Beads SX-1)



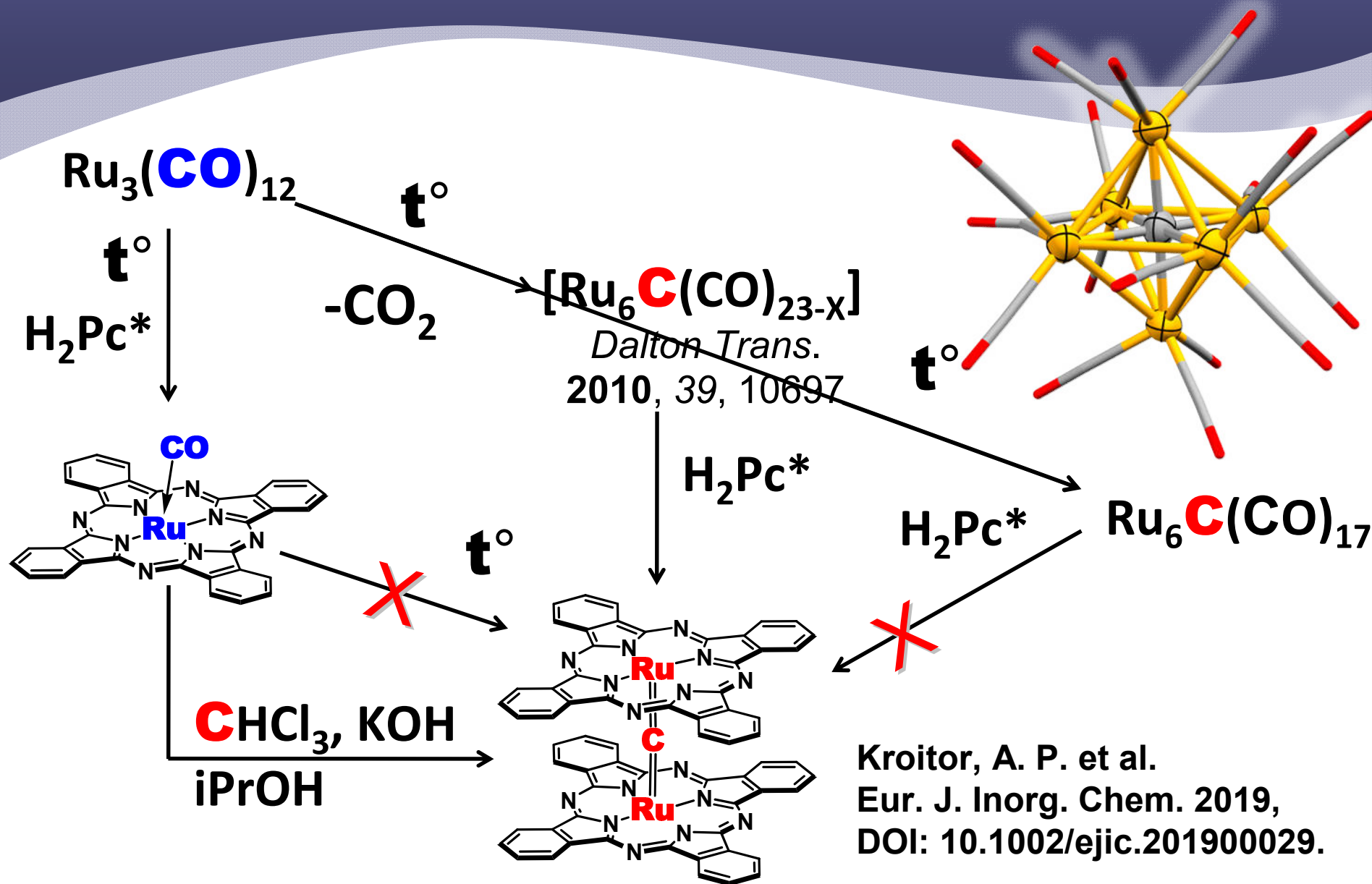
Идентификация продуктов методом MALDI TOF MS



Масс-спектры
продуктов реакции



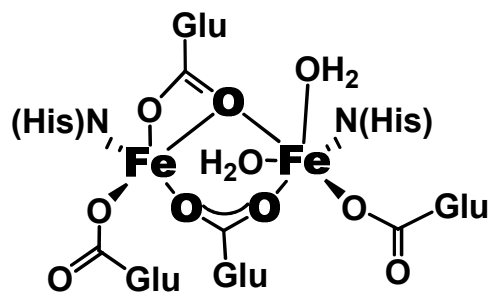
Возможный механизм реакции



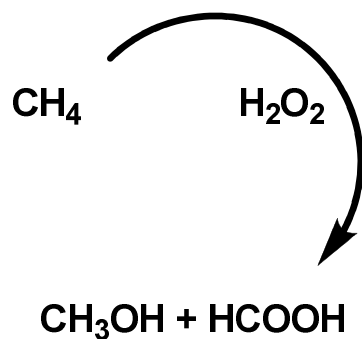
Реакции, катализируемые μ -X-димерными фталоцианинатами

Каталитические свойства μ -карбино-димеров не исследованы

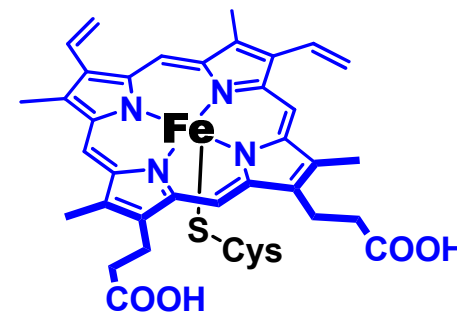
активный центр sMMO



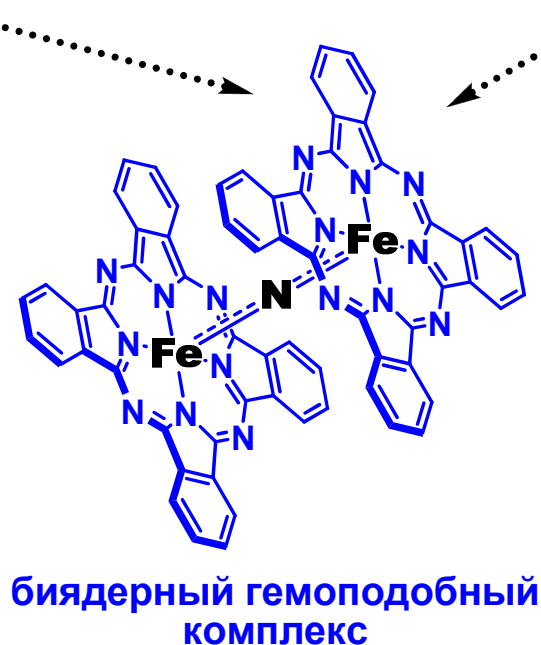
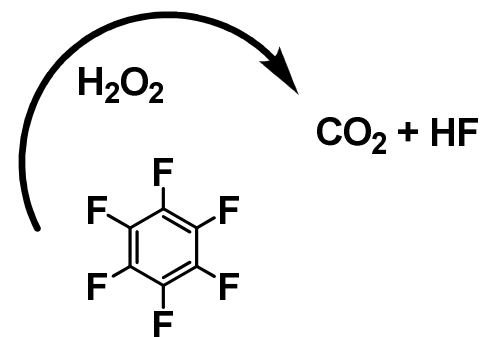
бидерный негемовый комплекс



активный центр цитохром P-450

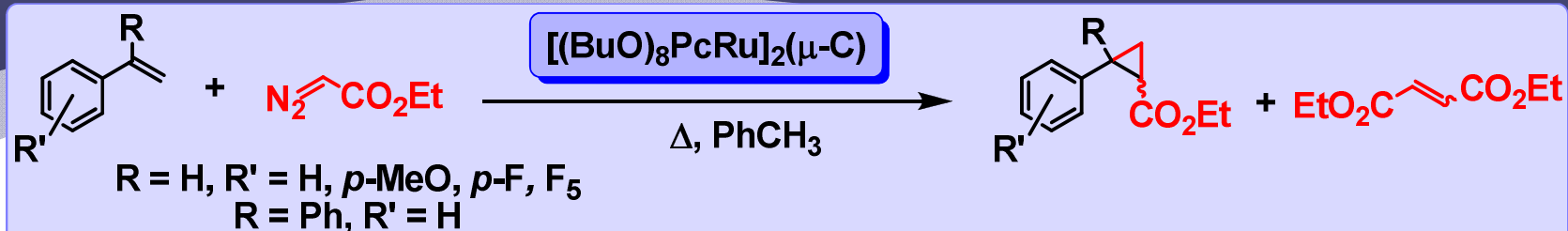


моноядерный гемовый комплекс



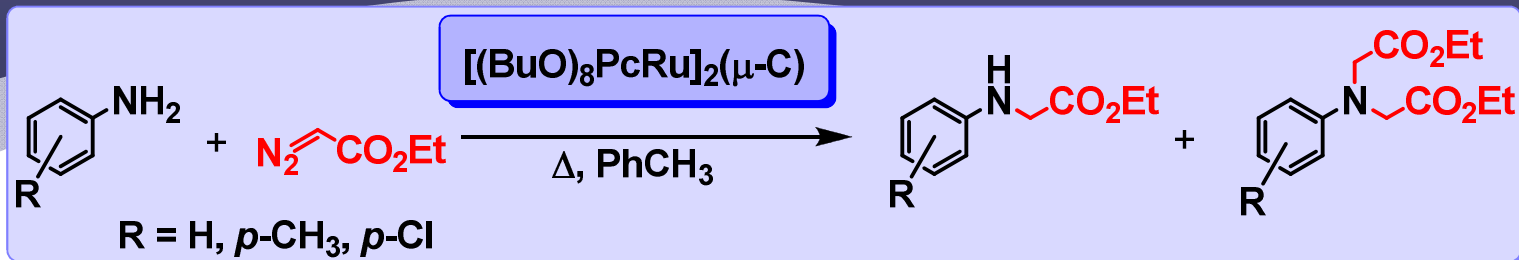
бидерный гемоподобный комплекс

μ-карбидо-бисфталоцианинат рутения(IV) как катализатор циклопропанирования олефинов

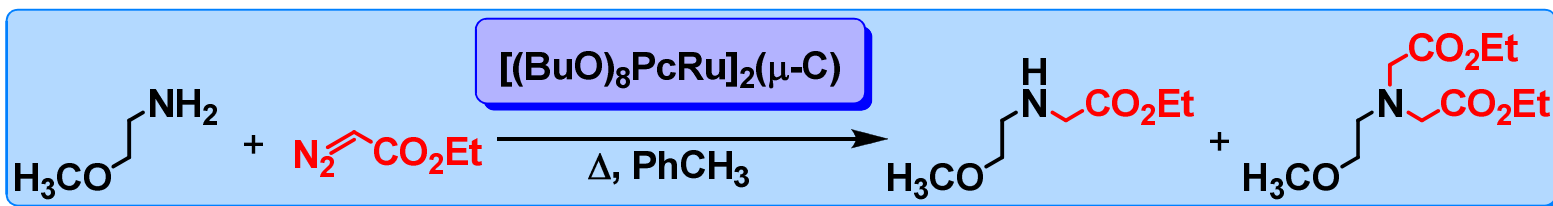


Стирол	Т, °С	Время реакции, ч	Циклопропанирование		Димеризация ЭДА	
			Выход, %	транс/цис	Выход, %	цис/транс
R = H, R' = H	25	2	3	74:26	25	88:12
R = H, R' = H	70	2	66	71:29	45	88:12
R = H, R' = H	70	4	77	68:32	40	88:12
R = H, R' = H	70	6	84	70:30	30	89:11
R = H, R' = H	90	6	92	69:31	13	89:11
R = H, R' = p-OCH ₃	90	6	100	75:25	7	90:10
R = H, R' = p-F	90	6	95	70:30	9	89:11
R = H, R' = F ₅	90	6	68	74:26	21	95:5
R = Ph, R' = H	90	6	100	-	3	92:8

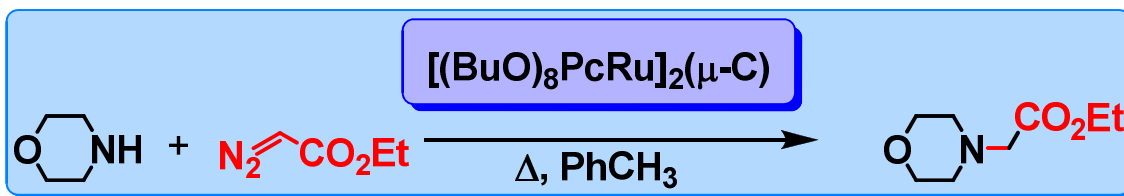
μ-карбидо-бисфталоцианинат рутения(IV) как катализатор NH-внедрения карбенов в амины



Амин	[кат.], mM	Время, ч	Выход, %	RNHCH ₂ COOEt / RN(CH ₂ COOEt) ₂
R = H	0.2	2.5	43	100:0
R = H	1	2.5	100	83:17
R = <i>p</i> -CH ₃	1	17	100	79:21
R = <i>p</i> -Cl	1	7	100	83:17

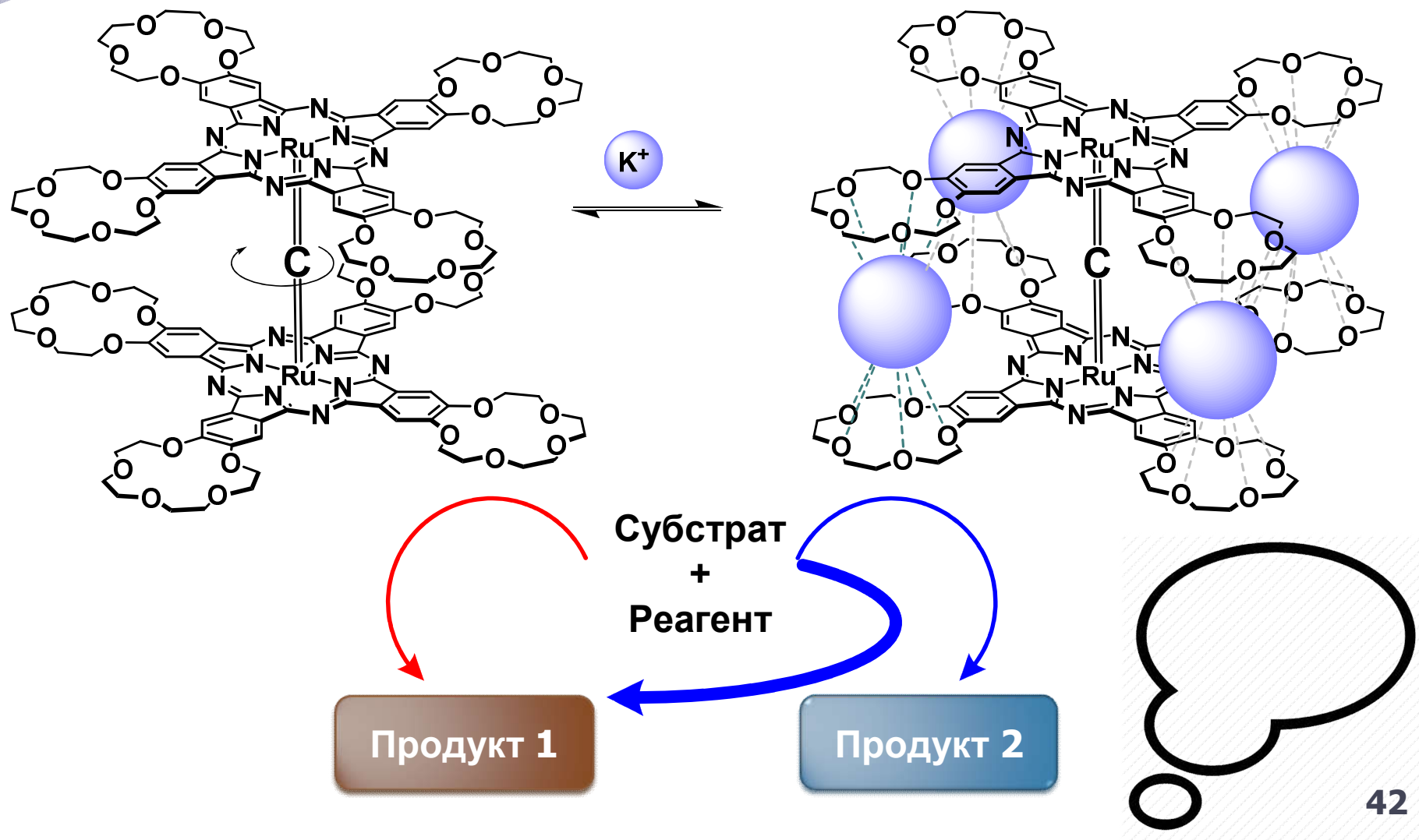


1 30 58 0:100

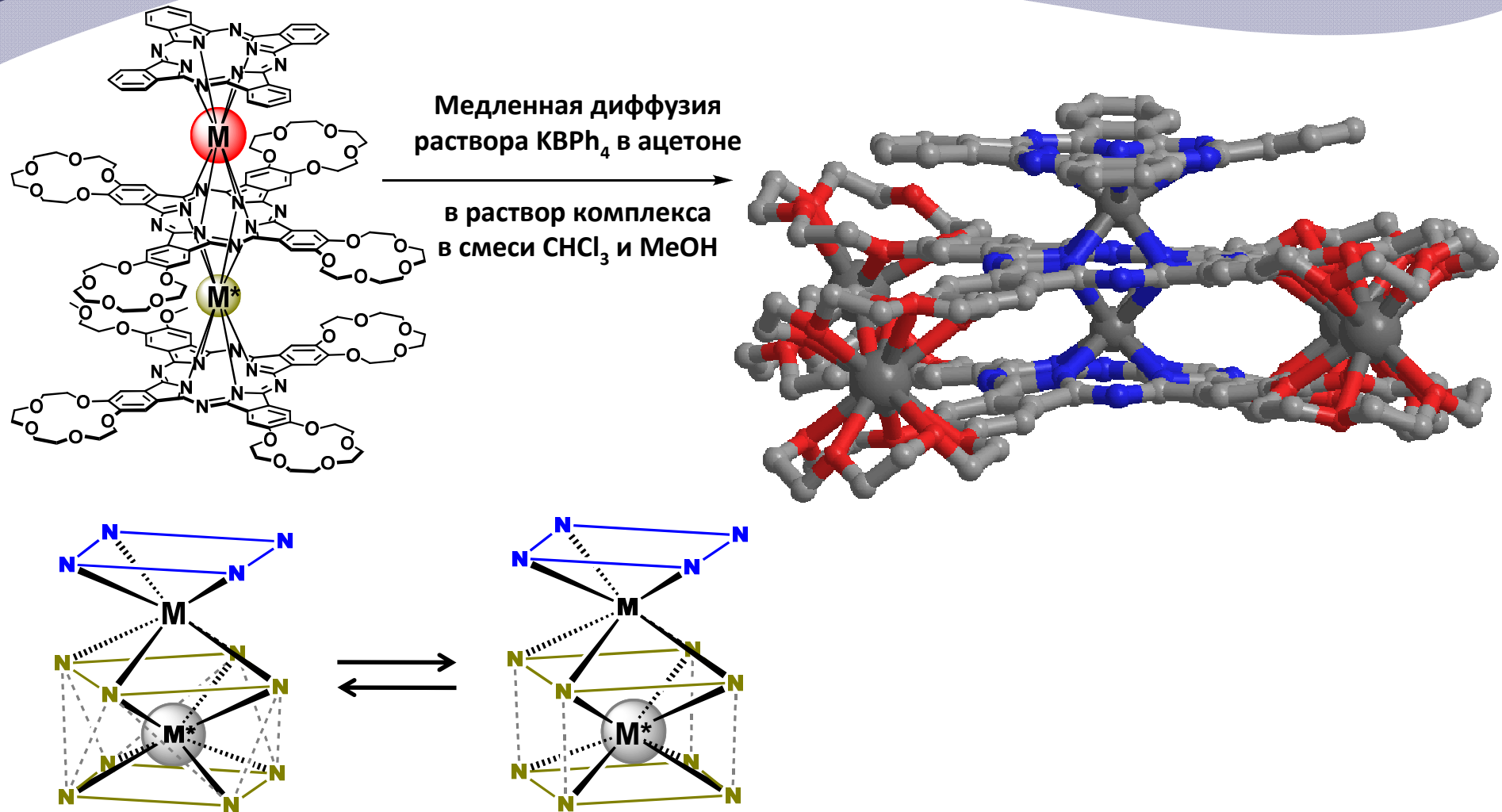


1 6 90 -

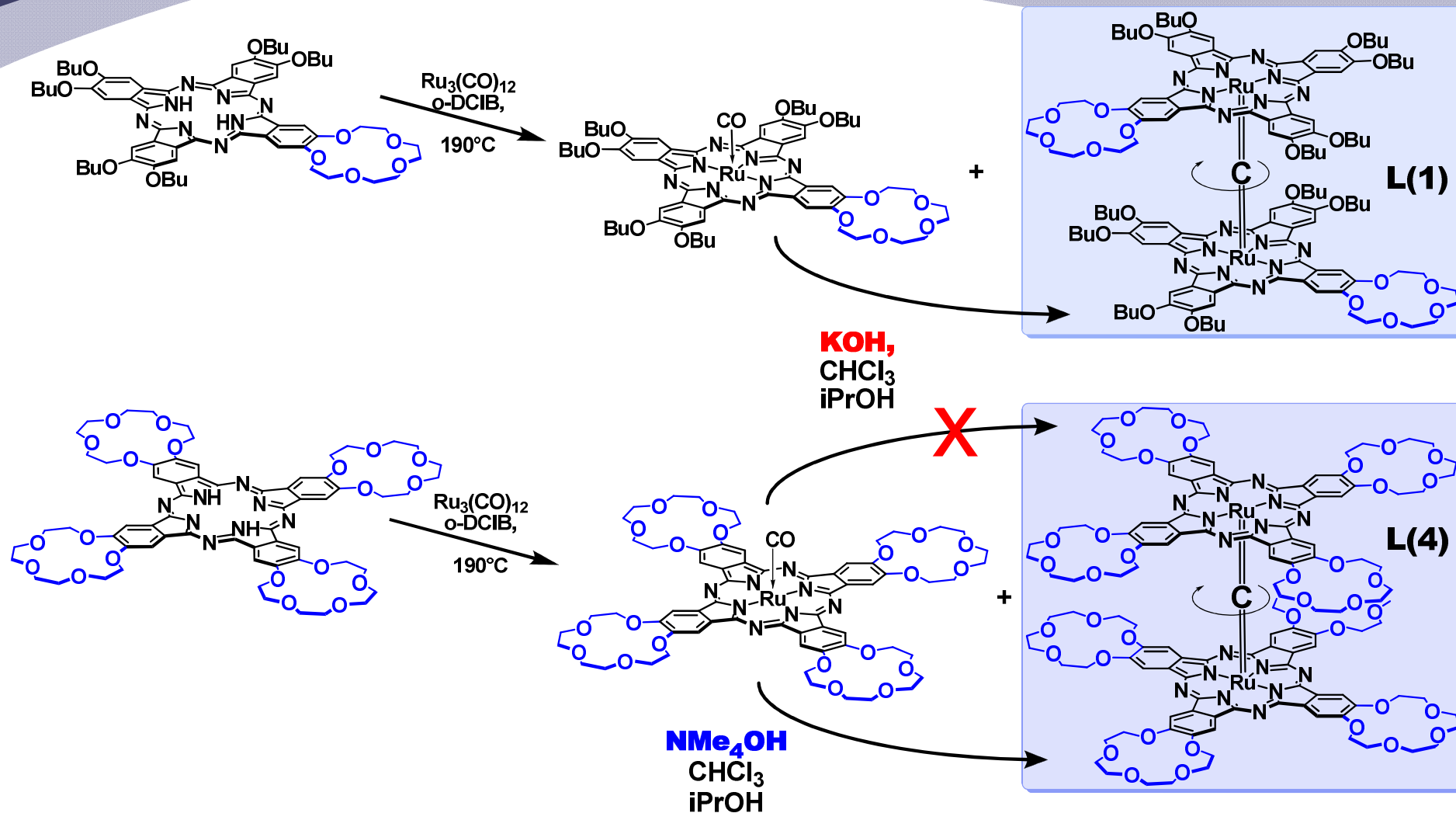
Перспективы использования молекулярного переключения в краун-фталоцианинатах рутения



Первое рентгеноструктурное подтверждение принципа действия молекулярного переключателя

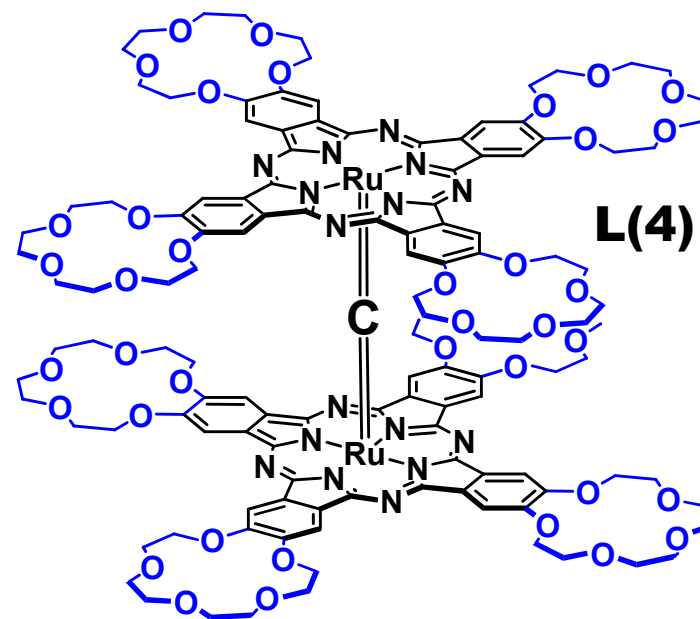
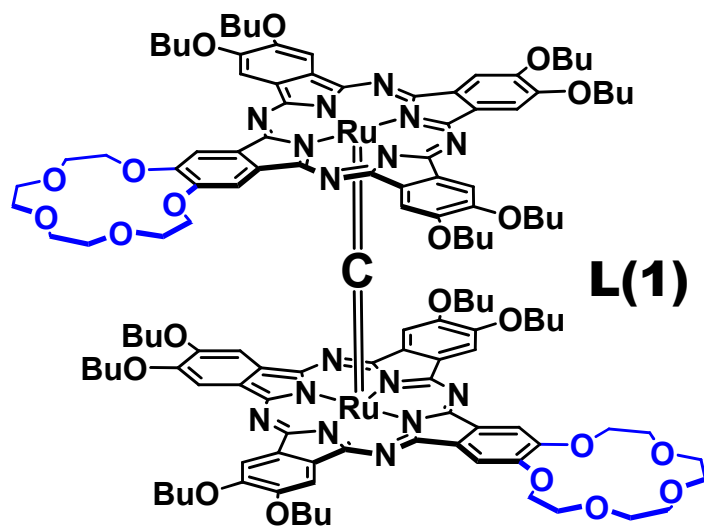
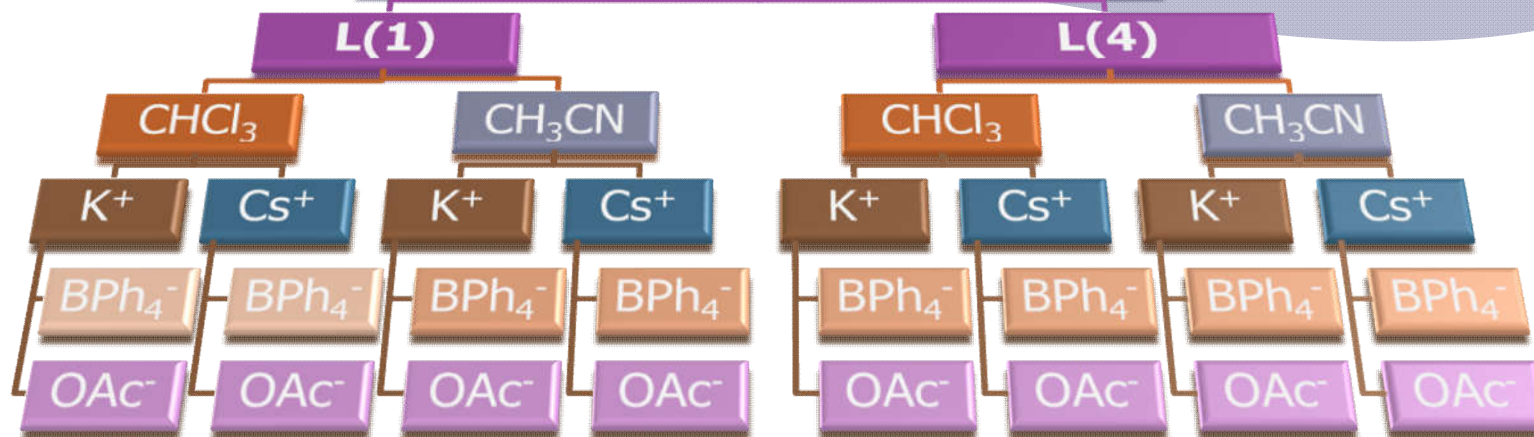


Синтез краун-замещенных μ -карбидо-димерных фталоцианинатов рутения(IV)



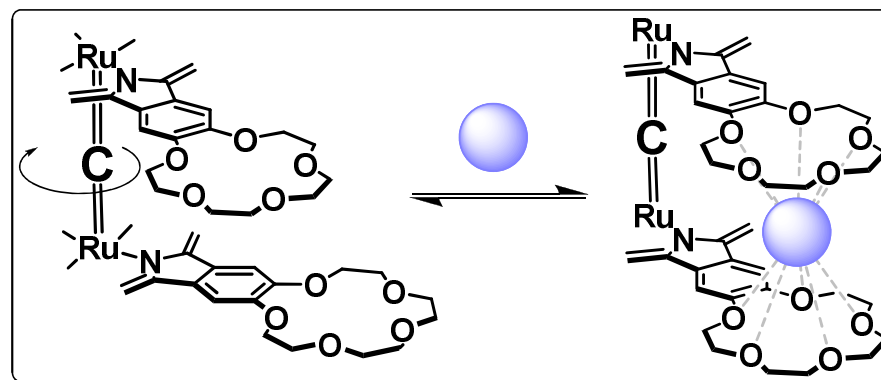
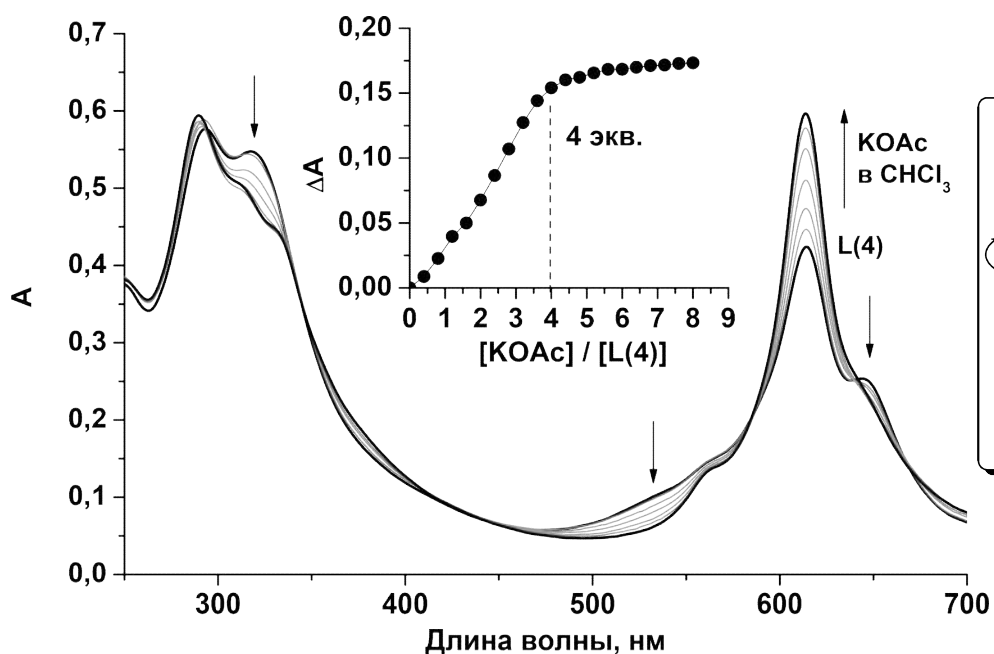
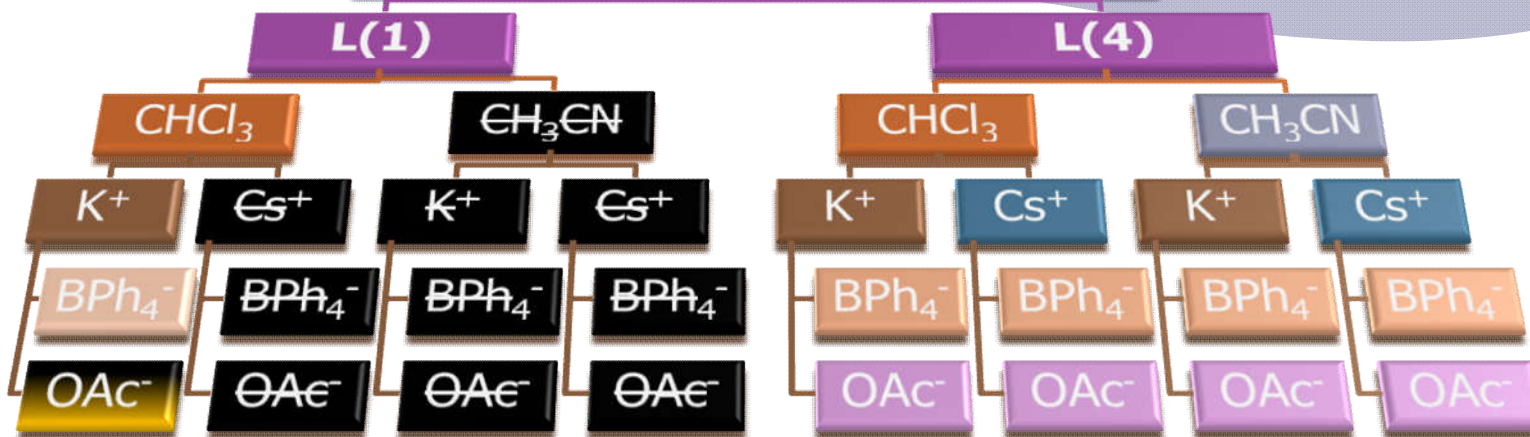
Влияние природы соли и растворителя на взаимодействие μ -карбино-димеров с катионами

Исследуемые системы

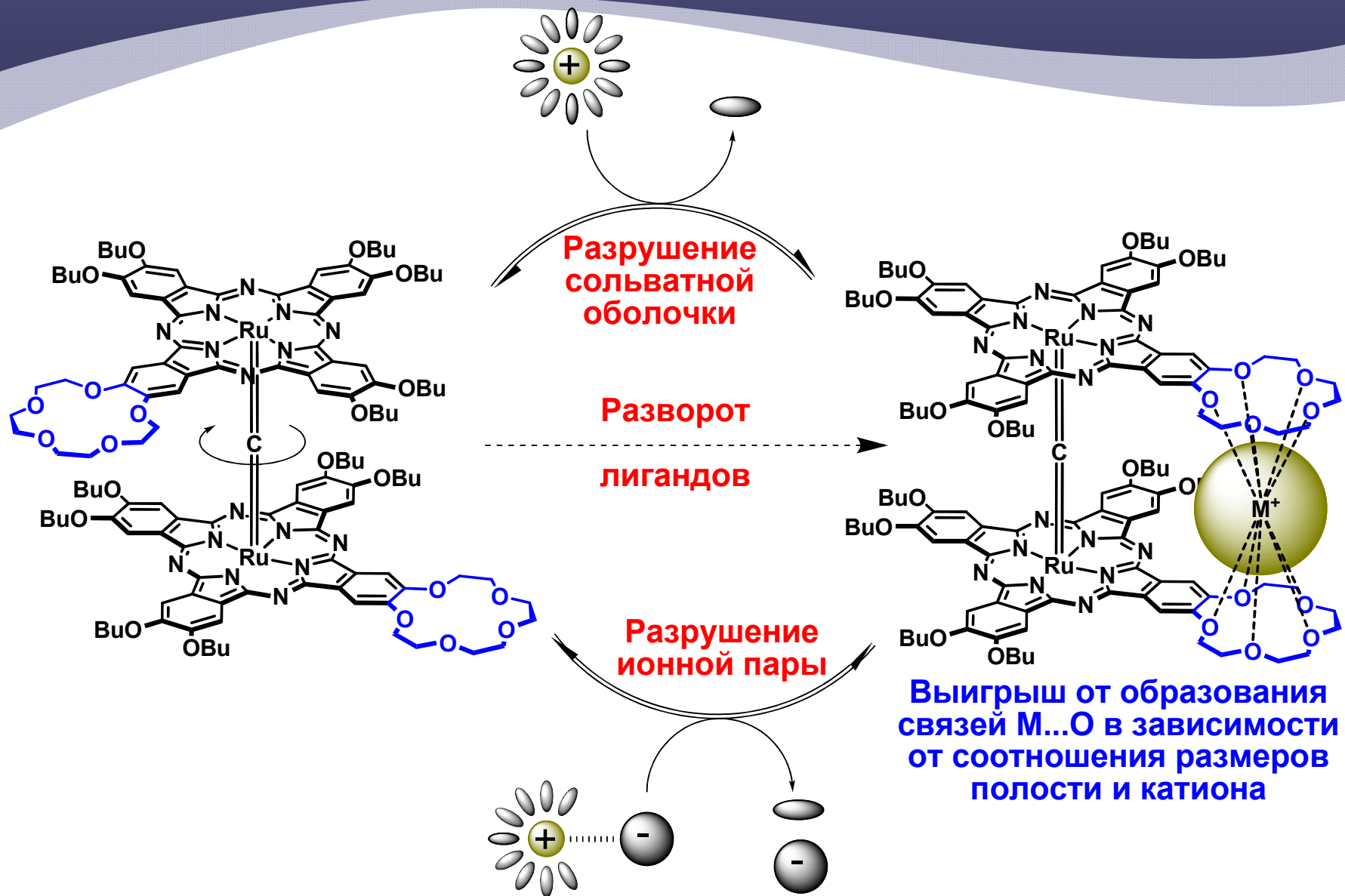


Влияние природы соли и растворителя на взаимодействие μ -карбино-димеров с катионами

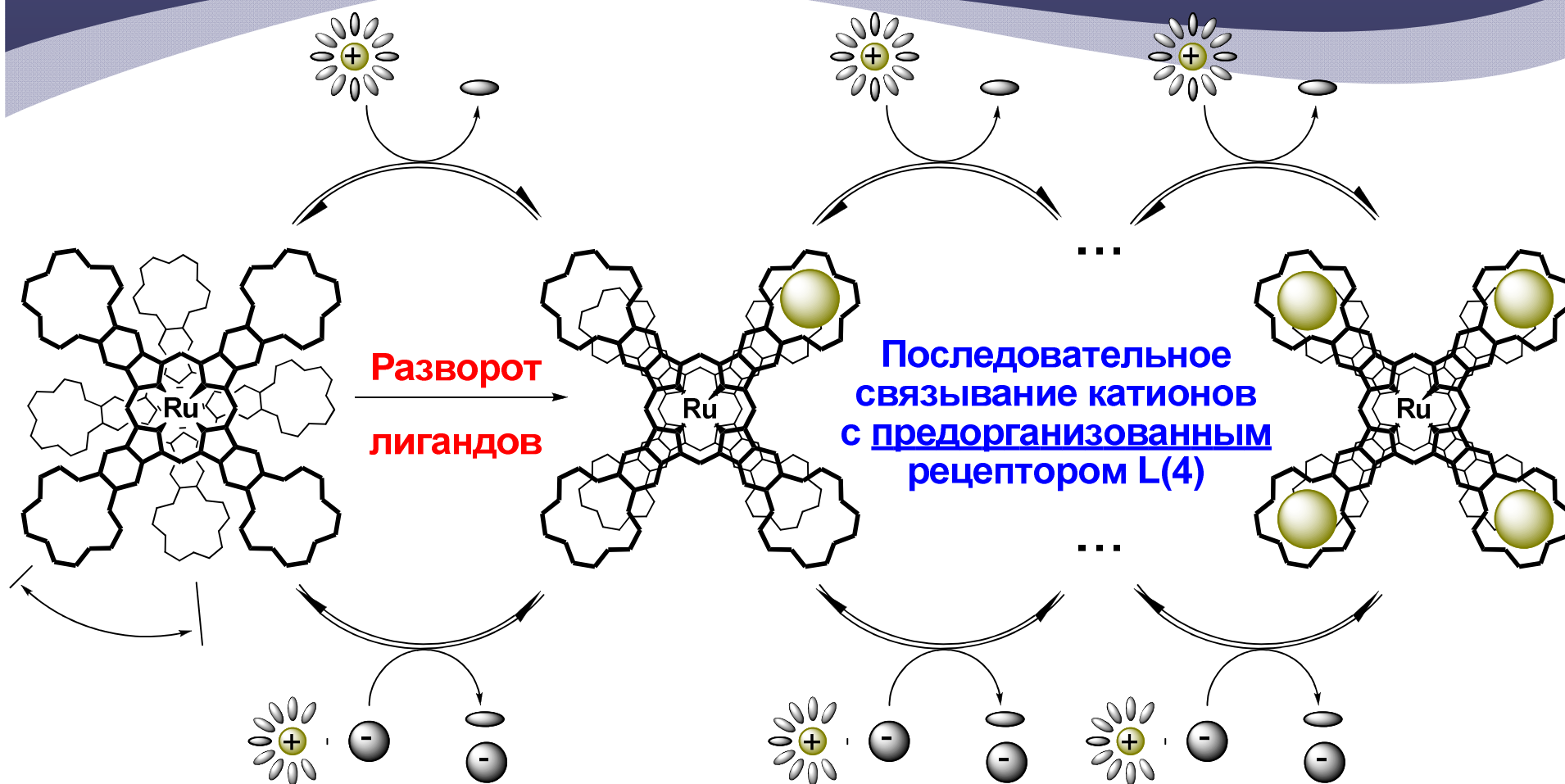
Исследуемые системы



Кооперативные эффекты при связывании катионов краун-фталоцианинатами рутения

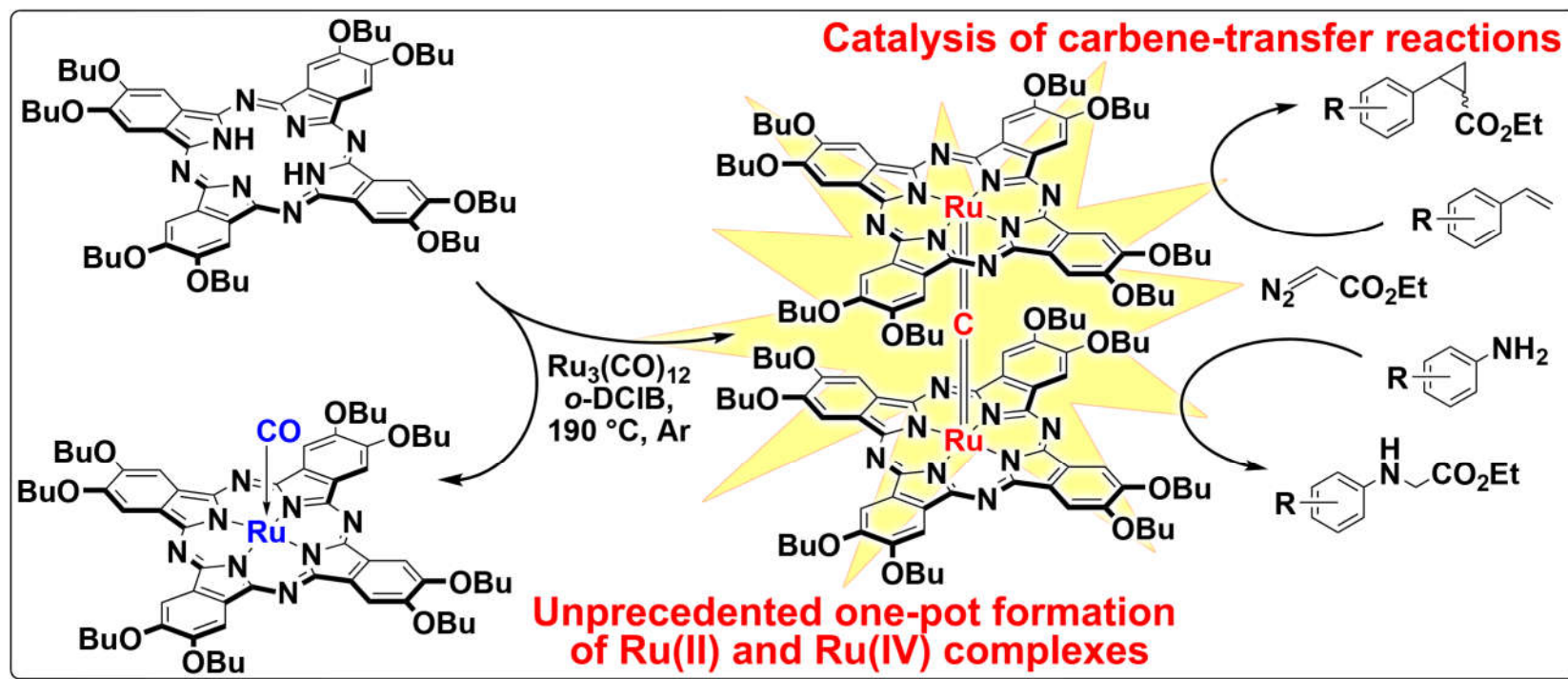


Кооперативные эффекты при связывании катионов краун-фталоцианинатами рутения



Возможность исследования каталитических реакций в широком диапазоне условий!

Продолжение следует!



Kroitor, A. P.; Cailler, L. P.; Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Sorokin, A. B. Unexpected Formation of a μ -Carbido Diruthenium(IV) Complex during the Metalation of Phthalocyanine with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and Its Catalytic Activity in Carbene Transfer Reactions. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (45), 15651–15655.

Благодарю за внимание!



• Исследование каталитической активности комплексов рутения выполнено совместно с университетом Лиона (IRCELYON, Prof. A. Sorokin).

