

**К 150-ЛЕТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**
**ON THE 150TH ANNIVERSARY OF THE D.I. MENDELEEV
PERIODIC TABLE OF CHEMICAL ELEMENTS**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-22-30>



УДК 661.896

Рутений: прошлое и настоящее

Т.М. Буслаева[@], Е.В. Фесик, Н.А. Кхан

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: buslaevatm@mail.ru

В представленной статье приведена информация об одном из интереснейших элементов Периодической системы Д.И. Менделеева – рутении, открытом 175 лет назад выдающимся русским химиком Карлом Карловичем Клаусом. Отмечены его важнейшие физические свойства, многообразие степеней окисления, склонность к образованию бесчисленного количества соединений, что обусловило его уникальность и сделало незаменимым во всех сферах науки, техники и в социальной сфере. Рассмотрена структура потребления рутения в наши дни, а также некоторые перспективы применения в будущем.

Ключевые слова: рутений, соединения рутения, открытие, химические свойства, применение.

Для цитирования: Буслаева Т.М., Фесик Е.В., Кхан Н.А. Рутений: прошлое и настоящее. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(6):22-30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-22-30>

Ruthenium: Past and Present

Tatyana M. Buslaeva[@], Elena V. Fesik, Nadezhda A. Khan

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: buslaevatm@mail.ru

This article provides information on one of the most interesting elements in the D.I. Mendeleev Periodic Table – ruthenium, discovered 175 years ago by the outstanding Russian chemist Karl Karlovich Klaus. Its most important physical properties, a variety of oxidation states, and a tendency to form countless compounds have been noted, making it unique and indispensable in all areas of science, technology, and in society. We have taken into consideration the structure of ruthenium consumption today as well as a few prospects for its future use.

Keywords: ruthenium, ruthenium compounds, discovery, chemical properties, application.

For citation: Buslaeva T.M., Fesik E.V., Khan N.A. Ruthenium: Past and Present. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):22-30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-22-30>

Сто пятьдесят лет тому назад великий русский химик Дмитрий Иванович Менделеев составил Периодическую таблицу химических элементов. Гениальный ученый, Менделеев пришел к выводу, что «... размер атомного веса определяет природу элементов», но он не просто расположил известные к 1869 году 63 химических элемента в порядке увеличения атомного веса, но и сумел сделать очень смелые по тому времени прогнозы о существовании еще не открытых элементов и их свойствах, оставив для них пустые клетки. Клетку под номером 44 занял открытый за 25 лет до изобретения Менделеева русским химиком Карлом Карловичем Клаусом химический элемент рутений (в переводе с лат. *Ruthenia* – Россия)¹.

История открытия этого уникального элемента, представителя семейства платиновых металлов, довольно хорошо известна и подробно описана в литературе [1–3]. Поэтому в рамках данной статьи не имеет смысла обращаться к ней подробно. Достаточно упомянуть, что к этой теме и личности К.К. Клауса обращались многие известные ученые и историки науки и в нашей стране, и за рубежом. Так, в 1953 г. к столетнему юбилею открытия рутения в серии «Классики науки» вышли «Избранные труды по химии платиновых металлов» Клауса. В 1926 г. «Материалы к химии платиновых металлов» были изданы в Германии. Нельзя не упомянуть здесь книгу известного историка химии Н.Н. Ушаковой «Карл Карлович Клаус», вышедшую в 1972 г. [см. 4, 5]. В 1984 г. появилась монография «The Chemistry of Ruthenium» (авторы Е.А. Seddon, К.Р. Seddon) объемом свыше 1300 страниц [6].

В рамках представленной статьи целесообразно обратиться к рассмотрению основных областей применения рутения, обусловленных его физическими и химическими свойствами, а также современных тенденций развития химии рутения, интерес к которому не только не ослабевает, а, напротив, неизменно растет.

Рутений, как и все металлы платиновой группы, сочетает в себе самые разные свойства: термостой-

кость и пластичность, коррозионную устойчивость и свариваемость, отражательную и эмиссионную способность, тепло- и электропроводность, а также высокие магнитные характеристики (табл. 1) [7].

Ввиду уникальной твердости и прочности рутений является идеальным компонентом для придания таких же характеристик различным сплавам.

Как металл, обладающий гексагональной плотноупакованной решеткой, рутений применяется в качестве легирующей добавки. Сплав рутения и платины является материалом для изготовления топливных элементов искусственных космических спутников. Рутений сильно упрочняет платину, повышает температуру плавления жаропрочных платиновых сплавов (характеристика жаропрочности – это сопротивление ползучести). Жаропрочные платиновые сплавы – уникальные конструкционные материалы, способные в течение многих сотен и тысяч часов выдерживать термические и механические напряжения в окислительных агрессивных средах при необычно высоких температурах, составляющих 0.7–0.95 $T_{пл}$ [8]. Концентрация рутения в подобных сплавах варьируется в интервале от 0.1 до 10%. Жаропрочные конструкционные материалы находят применение в аэрокосмической технике, превосходя сплавы молибдена и вольфрама также по стойкости к окислению. Тугоплавкость этого металла платиновой группы используется при изготовлении термодпар, способных измерять высокие температуры. Самая малая доля (0.1%) рутения, добавленная к титану, повышает антикоррозионные свойства металла. Для производства качественных слаботочных контактов достаточно от 1 до 5% Ru в основном сплаве.

Открытие в 1962 г. металлической проводимости диоксида рутения привело к всестороннему исследованию свойств различных простых и смешанных оксидов на основе элементов платиновой группы [9]. В 1974 г. Н.М. Жаворонковым, В.Б. Лазаревым и И.С. Шаплыгиным была установлена корреляция между электронной конфигурацией и типом проводимости в простых и смешанных оксидах платиновых металлов. Полупроводниковый тип проводимости проявляют оксиды с внешней конфигурацией d^6 d^8 , металлический тип – d^4 и d^5 . Это открытие позволило осуществить направленный синтез материалов с заданными проводящими свойствами и обеспечило небывалый прогресс в электронике.

Без оксидно-рутениевых титановых анодов ОРТА и анодов, содержащих, помимо диоксида рутения, добавки оксида иридия – ОРТА-И, невозможно представить себе сегодня производства хлора и хлорсодержащих соединений – дезинфектантов, в частности, гипохлорита натрия [10]. Они обладают повышенной коррозионной стойкостью, электро-

¹ Если обратиться к этимологии этого названия, то стоит вспомнить, что рутены – традиционное латинское название русов, латинское искажение этнонима «русинь», известного нам по летописям и «Русской правде» Ярослава Мудрого. В немецких и датских хрониках, написанных на латыни, славян южного побережья Балтики именуют рутенами, т.е. русами, русинами [Меркулов В.И. О одном из названий Руси и русских в источниках. *Русин.* 2006;4(6):118–122]. / If we turn to the etymology of this name, it is important to remember that Ruthenians is the traditional Latin name for Rus, the Latin distortion of the ethnonym “Rusyns”, known to us from the chronicles and “Russian Truth” of Yaroslav the Wise. In German and Danish chronicles written in Latin, the Slavs of the southern Baltic coast were called Ruthenians, i.e. Rus, Rusyns [Merkulov V.I. About one of the names of Russia and Russians in sources. *Rusin.* 2006;4(6):118–122 (in Russ.)].

Таблица 1. Физико-химические свойства рутения [7] /
Table 1. Physical and chemical properties of ruthenium [7]

Свойства / Properties	VIII группа / Group VIII
	Ru
Заряд ядра / Nucleus charge	44
Число стабильных изотопов / Amount of stable isotopes	7
Электронная конфигурация в основном состоянии / Base state electronic configuration	[Kr]4d75s1
Характерные степени окисления / Usual oxidation states	+3, +4
Ионный радиус, нм / Ion radius, nm	0.062
Первая энергия ионизации, кДж/моль / First ionization energy, kJ/mol	710.13
Электроотрицательность по Полингу / Pauling electronegativity	2.20
Тип кристаллической решетки / Type of crystal lattice	гексагональная плотноупакованная / close-packed hexagonal
Плотность при 20 °С, г/см / Density at 20 °C, g/cm	12.45
Температура плавления, °С / Melting temperature, °C	2334
Температура кипения, °С / Boiling temperature, °C	4080
Нормальный окислительный потенциал по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25 °С / Normal oxidative potential relative to the potential of a normal hydrogen electrode at 25 °C	+0.45
Удельное электросопротивление при 300 К, мкОм см / Electrical resistivity at 300 K, μΩ cm	7.55
Упругие свойства при 300 К, ГПа / Elastic properties at 300 K, GPa	485

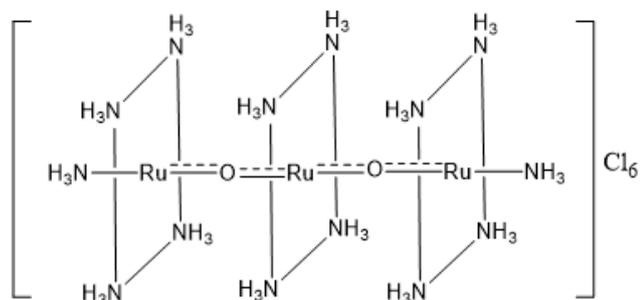


Рис. 1. Структура аммиачного комплекса рутения – «рутениевого красного».
Fig. 1. “Ruthenium red” – the structure of the ammonia complex of ruthenium.

каталитической активностью, а также хорошими и надежными поляризационными характеристиками.

Наряду с чистым металлом, применение находят и различные соединения рутения. Одни используются как мощные окислители, другие – в качестве красителей добавляются в состав стекла и эмалей, третьи – обладают флуоресцирующими свойствами. Особого внимания заслуживает неорганический краситель, называемый «рутениевый красный» (рис. 1).

Он применяется в анатомических исследованиях и в гистологии для более контрастного выделения исследуемых тканей и веществ при изучении их под микроскопом.

Судя по самым последним конъюнктурным данным², как и следовало ожидать из рассмотрения важнейших свойств рутения, наибольший спрос на этот редкий платиновый металл наблюдается в таких отраслях, как электроника и электротехника, химическая и электрохимическая отрасли промышленности. Суммарный спрос колеблется на уровне 30 тонн в год (рис. 2).

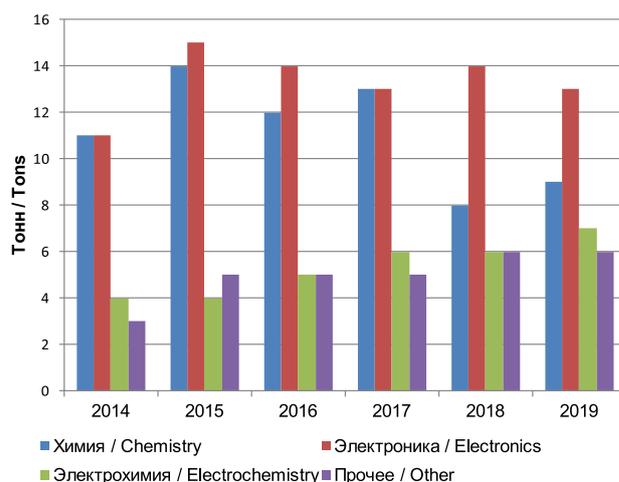


Рис. 2. Обзор рынка рутения 2014–2018 гг. (2019 г. – прогноз). /
Fig. 2. Ruthenium Market Overview 2014–2018 (2019 – forecast).

² <http://www.platinum.matthey.com> (дата обращения 18.11.2019) / <http://www.platinum.matthey.com> (accessed November 18, 2019)

Как видно из представленных данных, спрос на рутений упал на 11% ввиду использования металла, полученного при переработке вторичного сырья, образующегося в химической и электрохимической отраслях, особенно в Китае, а в 2019 г. он, согласно диаграмме, растет вследствие удовлетворения потребности в нем за счет имеющихся запасов. Основным же источником рутения (кларк рутения составляет в среднем 5×10^{-7} % масс.) являются сегодня сульфидные полиметаллические руды, в которых он присутствует преимущественно в рассеянном виде. Цена на рутений достигла 250 долларов за тройскую унцию (по состоянию на декабрь 2019 г.).

Целесообразно, с нашей точки зрения, обратить внимание на весьма перспективный в будущем источник рутения – отработанное ядерное топливо (ОЯТ): среди продуктов деления урана мы видим значительное количество легких металлов платиновой группы – Ru, Rh, Pd, преимущественно в виде смеси стабильных изотопов. Известно [11, 12], что в зависимости от типа реактора, режима горения топлива и времени его хранения концентрация находится на уровне от 0.7 до 29.4 г на литр жидких отходов, причем доля неактивного рутения в азотнокислых растворах ОЯТ во много раз больше, чем доля его радиоактивных изотопов. Поэтому современные тенденции повышения экологической безопасности при обращении с высокоактивными отходами ОЯТ заключаются в выделении осколочных платиновых металлов для их последующей трансмутации и практического использования.

Рутений – уникальный элемент Периодической системы, обладающий удивительной способностью проявлять в своих соединениях до 10 различных степеней окисления, от -2 ($K_2[Ru(CO)_4]$) до $+8$ (RuO_4) (табл. 2).

Одним из интереснейших примеров служит образование комплексов с молекулярным азотом. $[RuN_2(NH_3)_3]X_2$ – это первый из известных комплексов, полученный Алленом и Сенофом в 1965 г. при взаимодействии $RuCl_3$ с гидразингидратом в водном растворе; при этом из раствора удалось выделить солеобразные соединения состава $[RuN_2(NH_3)_3]X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-$) [6].

Важной отличительной особенностью химии рутения является его способность к образованию нитрозокомплексов [6]. Нитрозокомплексы – единственный класс соединений рутения, устойчивых к окислительно-восстановительным превращениям в водных растворах. В них присутствует группировка $(RuNO)^{3+}$, которая чрезвычайно устойчива даже в «жестких» условиях. Открытие способности нитрозокомплексов к обратимому фотоиндуцированному переходу в долгоживущее метастабильное состояние предоставляет редкие возможности для синтеза гибридных материалов, сочетающих фотоактивность с другими физическими свойствами, такими, как проводимость, магнетизм, особые оптические свойства и т. д. [14]. Объекты, в которых магнитные свойства могут обратимо меняться под действием света, представляют большой научный и практический интерес, в частности, в качестве материалов для записи информации. Комбинация указанных свойств в одной кристаллической решетке и их синергизм могут привести к новым физическим явлениям и новым приложениям в молекулярной электронике.

Катализ является одной из наиболее распространенных сфер использования платиновых металлов, в том числе и рутения. В последние десятилетия благодаря значительным успехам в химии координацион-

Таблица 2. Степени окисления и стереохимия соединений рутения [13]
Table 2. Oxidation states and stereochemistry of ruthenium compounds [13]

Степень окисления / Oxidation state	КЧ / CN	Стереохимия / Stereochemistry	Пример соединения / Compound example
-2 (d^{10})	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[Ru(CO)_4]^{2-}$
0 (d^8)	5	Тригональная бипирамида / Trigonal bipyramid	$[Ru(CO)_5]$
$+2$ (d^6)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[RuH\{N(SiMe_3)_2\}(PPh_3)_2]$
	5	Квадратная пирамида / Square pyramid	$[RuCl_2(PPh_3)_3]$
	6	Октаэдр / Octahedron	$[Ru(CN)_6]^{4-}$
	10	«Сэндвич» / «Sandwich»	$[Ru(\eta^5-C_5H_5)_2]$
$+3$ (d^5)	6	Октаэдр / Octahedron	$[RuCl_6]^{3-}$
$+4$ (d^4)	6	Октаэдр / Octahedron	$[RuCl_6]^{2-}$
$+5$ (d^3)	6	Октаэдр / Octahedron	$[RuF_6]^-$
$+6$ (d^2)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[RuO_4]^{2-}$
	5	Тригональная бипирамида / Trigonal bipyramid	$[RuO_5]^{4-}$
$+7$ (d^1)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[RuO_4]^-$
$+8$ (d^0)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	RuO_4

ных и металлоорганических соединений широкое развитие получили, например, процессы гомогенного и гетерогенного катализа с участием каталитически активных комплексов, «закрепленных» на поверхности твердого тела. Гомогенно-каталитическими являются промышленные процессы гидроформирования олефинов, карбонилирования алкенов, синтеза альдегидов и т. д. [6, 15]. В реакции электролитического окисления алкилароматических соединений используют пиридиновый комплекс Ru(IV); для синтеза ароматических ацетальдегидов – RuCl₃³. Установлено, что подкисленные метанольные растворы комплексов [Ru₃(μ-O)(CH₃COO)₆(PPh₃)₃] или [Ru₂(μ-O)(CH₃COO)₄(PPh₃)₂] катализируют реакцию гидрогенирования алкенов.

Обнаружено [16], что реакцию гидрохлорохлорирования ацетилен в условиях гомогенного и гетерогенного катализа селективно (100%) и с достаточной скоростью (не менее 1 моль/л_{кат} ч) катализируют все продукты, образующиеся в системах RuOHCl₃ – CH₃COOH – (CH₃CO)₂O, в том числе побочные продукты синтеза брутто-состава Ru_xO_yCl_z, содержащие 40–50% рутения, что имеет важное практическое значение. Наибольшей каталитической активностью обладает [Ru₂(CH₃COO)₄Cl] в случае непосредственного нанесения на активированный уголь. Найдено [16], что селективность рутениевых катализаторов не снижается при содержании СО в ацетилене >3% об., обеспечивая возможность работы с пиролизным ацетиленом.

Таблица 3. Конверсия *n*-гексана в процессе полного окисления при 250–450 °С в проточном реакторе на моно- и биметаллических Ru-содержащих катализаторах [17]

Table 3. Conversion of *n*-hexane during complete oxidation at 250–450 °С in a flow reactor using mono- and bimetallic Ru-containing catalysts [17]

Состав каталитически активной фазы, % / Composition of the catalytically active phase, %	Конверсия <i>n</i> -гексана при температурах, % / <i>n</i> -Hexane conversion at temperatures, %				
	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С
0.2 Pt	47.2	88.2	99.5	99.9	99.9
0.1Pd	19.9	23.9	38.7	94.9	99.9
0.2Pd	8.9	27.5	51.1	99.2	99.9
0.1Ru	49.5	71.4	98.4	99.0	99.9
0.2Ru	59.1	97.8	98.6	99.0	99.9
0.1Pt–0.1Ru	47.5	94.7	97.8	98.9	99.9
0.2Pt–0.2Ru	48.0	86.6	98.6	99.4	99.9
0.1Pd–0.1Ru	4.5	92.2	98.1	99.1	99.9
0.2Pd–0.2Ru	15.4	24.0	98.9	99.2	99.9

³ Трихлорид рутения хорошо известен как катализатор синтеза аммиака. Коммерческий препарат «RuCl₃·H₂O» очень востребован не только в катализе, но и в препаративной практике./ Ruthenium trichloride is well known as a catalyst for the synthesis of ammonia. The commercial preparation RuCl₃·H₂O is quite popular not only in catalysis, but also in preparative practice.

Нельзя не обратить внимание на возможность использования рутения, одного из наиболее дешевых металлов платиновой группы, в катализаторах дожигания выхлопных газов автомобилей. Ru-содержащие биметаллические катализаторы, полученные методом автоклавного термолиза, эффективны в окислении углеводородов [17, 18]. В табл. 3 приведены значения конверсии *n*-гексана в процессе полного окисления при 250–450 °С в проточном реакторе на различных моно- и биметаллических катализаторах [17, 18]. Очевидно, что при 250 °С на Pt, Pd, Ru, Pt–Ru, Pd–Ru и других катализаторах конверсия *n*-гексана составляет ~50–70%, а при температуре ≥300 °С превышает 90%. На Ru-катализаторах 50%-ная степень превращения *n*-гексана достигается уже при 230–250 °С, а 90%-ная конверсия – при 280–335 °С, что по температурным характеристикам соответствует катализатору, содержащему 0.2% масс.

Показано [17, 18], что в изученной реакции Pd-катализаторы оказались значительно менее активными, чем платиновые, рутениевые и платино-рутениевые: температуры полного превращения *n*-гексана на них почти на 100 °С выше для каждой приведенной величины и составляют 350–370 °С и 385–390 °С для 50%-ной и 90%-ной конверсии, соответственно. Добавление к Pd-катализаторам равного количества рутения приводит к заметному снижению температуры (примерно на 50–100 °С) как для полу-, так и для полного превращения *n*-гексана.

Совокупность представленных данных, хотя и демонстрирует значимый практический эффект от использования катализаторов на основе рутения и его соединений, безусловно, не может конкурировать с той огромной ролью, которую сыграли и еще сыграют достижения Нобелевских лауреатов по химии 2001 и 2005 гг.

Это прежде всего комплекс работ, выполненных под руководством Рёджи Ноёри, по созданию хиральных катализаторов окислительно-восстановительных реакций для фармацевтической промышленности. Хиральный катализ реакций гидрогенизации сделал возможным синтез энантиомеров очень простых хиральных молекул, которые могут быть использованы как строительные блоки – синтоны для приготовления сложных структур природного происхождения [19]. Методы стереоселективного гидрирования сделали доступными многие терпены, витамины, аминокислоты, антибиотики, алкалоиды, простагландины и другие важные в биологическом отношении соединения, причем ряд из них стал производиться промышленностью. Ученый предложил катализатор рутений(II) – BINAP (его структура приведена на рис. 3), который гидрировал многие типы молекул с разными функциональными группами. В частности, комплекс Ноёри используется как катализатор в производстве (*R*)-1,2-пропандиола для промышленного синтеза антибиотика левофлаксазина.

И вторая Нобелевская премия – за вклад в развитие метода метатезиса в органической химии. Реакции метатезиса катализируются рутениевыми

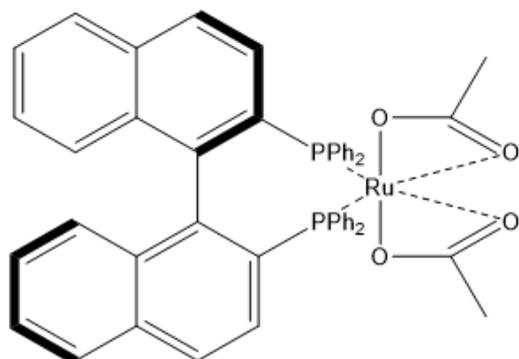


Рис. 3. Структура комплекса (*R*)-Ru(OAc)₂ (BINAP). /
Fig. 3. Structure of the complex (*R*)-Ru(OAc)₂ (BINAP).

катализаторами, так называемыми катализаторами Граббса (рис. 4) [20].

Катализаторы Граббса проявляют высокую реакционную способность в различных видах метатезиса и высокую толерантность к разнообразным функциональным группам. Рутениевые катализаторы показывают низкую чувствительность к воздуху, влаге и незначительным примесям в растворителях. Они могут храниться по несколько недель на воздухе без разложения. Зачастую реакции с катализаторами типа Граббса идут немного медленнее, чем с молибденовыми, но их доступность и легкость изготовления делают их наиболее удобными для применения.

В заключение хочется обратить особое внимание на социально значимую сферу применения рутения – медицину. Сюда следует отнести различные лекарственные препараты на основе рутения, в первую очередь, препараты для лечения онкологических заболеваний.

Отметим, что способность проявлять биологически активные свойства была отмечена еще великим Клаусом в работе «Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium» [21]⁴. В ней он привел странный – с его точки зрения – пример необъяснимой чувствительности отдельных людей к препаратам других платиновых металлов. В статье он упоминает имя ассистента известного профессора Дерптского университета Озанна, который даже по прошествии 31 года после того, как работал с платиновыми остатками, не мог войти в химическую лабораторию, в которой хранили платиновые препараты.

Проводя детальные исследования свойств рутения и его ближайшего аналога – осмия, Клаус обратил внимание на то, что летучие соединения рутения действуют раздражающе на органы дыхания. В действительности проявление подобных и иных свойств соединений рутения объяснимо, так как рутений в

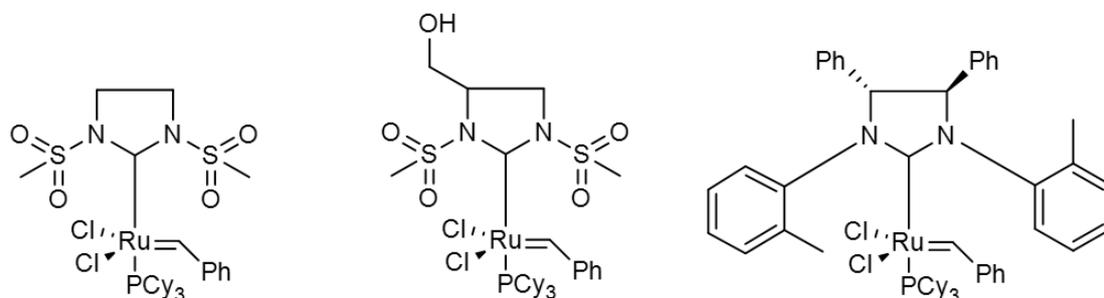


Рис. 4. Катализаторы Граббса. /
Fig. 4. Grubbs Catalysts.

⁴ «Новые достижения в химии платиновых металлов. Сравнение свойств рутения и осмия» (пер. с нем.). / “New advances in the chemistry of platinum metals. Comparison of the properties of ruthenium and osmium” (translated from German).

Периодической таблице Д.И. Менделеева находится в одной группе с железом, который относится к жизненно важным элементам [22].

В результате исследования физико-химических и фармакологических свойств большого числа синтезированных к настоящему времени соединений удалось выявить несколько классов соединений рутения с внешнесферными лигандами, обладающих противоопухолевой активностью, значительно превосходящей платинусодержащие препараты. Кроме того, соединения рутения не токсичны для человека, благодаря чему производство противоопухолевой субстанции на его основе безопасно.

В 2000 г. были начаты клинические испытания октаэдрического комплекса Ru(III) с имидазолом (Im) и диметилсульфоксидом (dmsо) состава *trans*-(ImH) [Ru^{III}Cl₄(dmsо)(Im)] (NAMI-A) как антиметастатического агента, первого из целого ряда комплексов рутения (рис. 5).

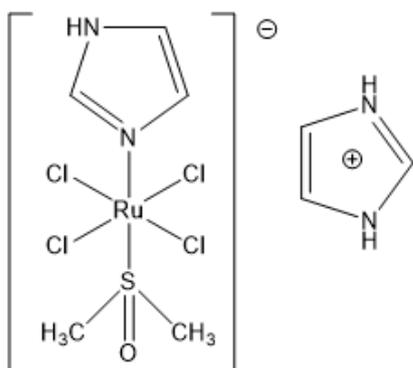


Рис. 5. Противоопухолевой агент (NAMI-A). /
Fig. 5. Antitumor agent (NAMI-A).

Заметим, что комплекс рутения NAMI-A мало токсичен по отношению к первичным опухолевым клеткам и перспективен в предотвращении распространения раковой опухоли (метастазов) [22].

Связывание с биологическими мишенями является важной частью способов действия комплексов рутения и металлоорганических соединений. Как показано для клинически исследованных комплексов Ru(III), происходит быстрое связывание их с сывороточными белками, альбумином и трансферрином, которое, вероятнее всего, особенно важно для селективного транспорта в клетку. Предполагается [23, 24],

что оно отвечает за селективную активность некоторых комплексов Ru и ответственно за более низкие побочные эффекты по сравнению с установленными химиотерапевтическими средствами на основе платины. Последние относительно неселективно связываются с ДНК, которая ингибирует репликацию и транскрипцию и, наконец, приводит к индукции контролируемой гибели клеток, то есть апоптозу. Однако ДНК не обязательно является единственной и/или основной мишенью для металлоорганических соединений рутения. Не так давно было показано [24], что они могут также действовать как ингибиторы киназы или проявлять преимущественное связывание с белками по сравнению с ДНК.

Активность и специфичность противоопухолевых металлсодержащих соединений можно легко варьировать с помощью лигандного окружения. Введение в структуру комплекса мишень-ориентированного органического фрагмента позволит значительно повысить противоопухолевые свойства соединений. Так, в работе [24] в качестве мишень-ориентированных лигандов выбраны лонидамин и бексаротен: лонидамин специфично ингибирует аэробный гликолиз в раковых клетках, одновременно усиливая гликолиз в нормальных клетках; бексаротен известен как антагонист ретиноидного X-рецептора. Выявлены соединения Ru(II) – лидеры с высокой специфичностью к злокачественным новообразованиям в экспериментах *in vivo*.

Это только малая часть соединений рутения для медицинских приложений. Исследуются и кластеры рутения [24], и упоминавшиеся выше нитрозокомплексы [25], и комплексы дирутения с аминокислотами [26].

Свойства рутения настолько уникальны, химия рутения так многогранна, что в рамках небольшой статьи все охватить невозможно, да мы и не пытались это сделать. Подводя итог, подчеркнем лишь, что возможности рутения – безграничны и неисчерпаемы, познать его до конца, как и другие металлы платиновой группы, вряд ли удастся и в будущем. Рутений еще ждет своих исследователей, благодаря которым, несомненно, этот «русский» элемент займет почетное место среди тех металлов, без которых невозможно представить нашу жизнь.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

Список литературы:

1. Меншуткин Б.Н. Карл Карлович Клаус. *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*. 1928;6:1-10.
2. Ушакова Н.Н. Карл Карлович Клаус. М.: Наука, 1972. 150 с.

References:

1. Menshutkin B.N. Karl Karlovich Klaus. *Proceedings of the Institute for the Study of Platinum and Other Noble Metals*. 1928;6:1-10 (in Russ.).
2. Ushakova N.N. *Karl Karlovich Klaus (Karl Ernst Claus)*. Moscow: Nauka; 1972. 150 p.

3. Федоренко Н.В. Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985. 264 с.
4. Русский элемент. Сборник. Под ред. Т.М. Буслаевой. М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. 192 с.
5. Клаус К.К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 304 с.
6. Seddon E.A., Seddon K.R. *The Chemistry of Ruthenium*. New York: Elsevier, 1984. 1373 p.
7. Неорганическая химия в 3-х т. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Изд. Центр «Академия», 2007. 352 с.
8. Рытвин Е.И. Жаропрочность платиновых сплавов. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2012. 264 с.
9. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 168 с.
10. Эбериль В.И., Федотова Н.С., Новиков Е.А. Поляризационные характеристики анодов ОРТА в условиях получения хлората натрия. *Электрохимия*. 1990;33(5): 610-616.
11. Overview of the EU research projects on partitioning and transmutation of long-live radionuclides. Nuclear science and technology, EUR 19614 EN. Hugon M. (Ed.). Luxembourg: Office for Official Publication of the European Communities, 2001. 68 p.
12. Беляев А.В., Ренард Э.В., Храненко С.П., Емельянов В.А., Федотов М.А. О состоянии радиородия в жидких высокоактивных отходах от регенерации отработавшего топлива АЭС. *Радиохимия*. 2002;44(6):493-505.
13. Гринвуд Н.Н. Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 666 с.
14. Ягубский Э.Б., Кушч Л.А. Бифункциональные соединения на основе мононитрозильных комплексов переходных металлов, сочетающие фотохромизм и электрическую проводимость или фотохромизм и магнетизм. *Российские нанотехнологии*. 2008;3(3-4):84-99.
15. Daguene C., Scopelleti R., Dyson P.J. Mechanistic investigations of the hydrogenation of alkenes using ruthenium(II)-arene diphosphine complexes. *Organometallics*. 2004;23(21):4849-4857. <https://doi.org/10.1021/om049665q>
16. Буслаева Т.М., Редькина С.Н., Киселева И.Н. Взаимодействие хлорокомплексов рутения(III) и (IV) с уксусной кислотой. *Коорд. химия*. 1995;21(1):42-46.
17. Мальчиков Г. Д., Фесик Е.В. Автоклавный метод получения рутенийсодержащих катализаторов и изучение их каталитических свойств. XVIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов: тезисы докл., Москва, Россия, 8 – 13 сентября 2006. С. 162-163.
18. Фесик Е.В., Заражевский В.И., Гребнев В.И., Мальчиков Г.Д. Re- и Ru-содержащие катализаторы процессов нейтрализации выхлопных газов автомобиля. *Кинетика и катализ*. 2013;54(5):662-668. <https://doi.org/10.7868/s0453881113050055>
19. Diaz-Valenzuela M.B., Phillips S.D., France M.B., Gunn M.E., Clarke M.L. Enantioselective hydrogenation and transfer hydrogenation of bulky ketones catalysed by ruthenium complex of a chiral tridentate ligand. *Chem. Eur. J.* 2009;15(5):1227-1232. <https://doi.org/10.1002/chem.200801929>
20. Tzur E., Szadhowska A., Ben-Asuly A., Goldberg I., Woźniak K., Grela K., Lemcoff N.G. Studies of electronic effects in O-, N- and S-chelated ruthenium olefin-metathesis catalysts. *Chemistry*. 2010;16(29):8726-8737. <https://doi.org/10.1002/chem.200903457>
3. Fedorenko N.V. *Razvitie issledovaniy platinovykh metallov v Rossii* (Development of research of platinum metals in Russia). Moscow: Nauka; 1985. 264 p. (in Russ.).
4. Buslaeva T.M. (Ed.). *Russkii element* (Russian element). Moscow: M.V. Lomonosov MITHT Publishing House; 2014. 192 p. (in Russ.).
5. Klaus K.K. *Izbrannye trudy po khimii platinovykh metallov* (Selected Works on the Chemistry of Platinum Metals). Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences; 1954. 304 p. (in Russ.).
6. Seddon E.A., Seddon K.R. *The Chemistry of Ruthenium*. New York: Elsevier, 1984. 1373 p.
7. Tretyakov Yu.D. (Ed.) *Neorganicheskaya khimiya v 3-kh t.* (Inorganic chemistry in 3 v.). Moscow: Publishing Center Akademiya; 2007. 352 p. (in Russ.).
8. Rytvin E.I. *Zharoprochnost' platinovykh splyavov* (Heat resistance of platinum alloys). Moscow: Publ. House Ruda i metally; 2012. 264 p. (in Russ.).
9. Lazarev V.B., Krasov V.G., Shaplygin I.S. *Elektroprovodnost' oksinykh sistem i plenochnykh struktur* (Electrical conductivity of oxide systems and film structures). Moscow: Nauka, 1979. 168 p. (in Russ.).
10. Eberil V.I., Fedotova N.S., Novikov E.A. Polarization characteristics of ORTA anodes under conditions of sodium chlorate production. *Elektrokhimiya = Russian Journal of Electrochemistry*. 1990;33(5):610-616. (in Russ.).
11. Hugon M. (Ed.). Overview of the EU research projects on partitioning and transmutation of long-live radionuclides. Nuclear science and technology, EUR 19614 EN. Luxembourg: Office for Official Publication of the European Communities, 2001. 68 p.
12. Belyaev A.V., Renard E.V., Khranenko S.P., Emel'yanov V.A., Fedotov M.A. State of radiorhodium in high-level liquid waste from the regeneration of spent nuclear fuel. *Radiokhimiya = Radiochemistry*. 2002;44(6):546-558.
13. Greenwood N.N. Ernschaw A. *Khimiya elementov: v 2 t.* (Chemistry of elements: in 2 v.) Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2008. 666 p. (in Russ.).
14. Yagubskii E.B., Kushch L.A. Bifunctional compounds based on transition metal mononitrosyl complexes combining photochromism and electrical conductivity or photochromism and magnetism. *Rossiiskie nanotekhnologii = Nanotechnologies in Russia*. 2009;3(3-4):151-165. <https://doi.org/10.1134/S1995078008030026>
15. Daguene C., Scopelleti R., Dyson P.J. Mechanistic investigations of the hydrogenation of alkenes using ruthenium(II)-arene diphosphine complexes. *Organometallics*. 2004;23(21):4849-4857. <https://doi.org/10.1021/om049665q>
16. Buslaeva T.M., Redkina S.N., Kiseleva I.N. Interaction of ruthenium (III) and (IV) chlorocomplexes with acetic acid. *Koordinatsionnaya khimiya = Russian J. Coord. Chemistry*. 1995;21(1):42-46. (in Russ.).
17. Malchikov G.D., Fesik E.V. The autoclave method for producing ruthenium-containing catalysts and the study of their catalytic properties. In: *Materialy XVIII Mezhdunarodnoi Chernyaevskoi konferentsii po khimii, analizu i tekhnologii platinovykh metallov* = Proceedings of the XVIII International Chernyaev Conference on Chemistry, Analysis and Technology of Platinum Metals: Abstracts. Moscow, Russia, September 8 – 13, 2006. P. 162-163. (in Russ.).
18. Fesik E.V., Zarazhevskii V.I., Grebnev V.V., Mal'chikov G.D. Ruthenium- and ruthenium-containing catalysts for neutralization of automobile exhaust. *Kinetika i kataliz = Kinet Catal*. 2013;54(5):626-631. <https://doi.org/10.1134/S0023158413050054>

21. Claus C. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*. 1861;5:87-129.

22. Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность: в 2 т.: пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. Т. 1. 456 с.

23. Назаров А.А., Носова Ю.Н., Милаева Е.Р. Соединения рутения с биологически активными лигандами – эффективные антипролиферативные агенты. В сб.: Междисциплинарный симпозиум по медицинской, органической и биологической химии, 2015. С. 55.

24. Nazarov A.A., Nosova Yu.N., Mikhalev O.V., Kovaleva O.N., Dyson P.J., Milaeva E.R. Antiproliferative activity of ruthenium and osmium clusters with phosphine ligands. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(2):546-549. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-016-1335-x>

25. 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;236(1-2):57-69. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00177-7)

26. Nazarov A., Mendoza Ferri Maria Grazia, Hanif M., Keppler B.K., Dyson P.J., Hartinger C.G. Understanding the interactions of diruthenium anticancer agents with amino acids. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2018;23(7):1159-1164. <http://dx.doi.org/10.1007/s00775-018-1597-x>

19. Diaz-Valenzuela M.B., Phillips S.D., France M.B., Gunn M.E., Clarke M.L. Enantioselective hydrogenation and transfer hydrogenation of bulky ketones catalysed by ruthenium complex of a chiral tridentate ligand. *Chem. Eur. J.* 2009;15(5):1227-1232. <https://doi.org/10.1002/chem.200801929>

20. Tzur E., Szadchowska A., Ben-Asuly A., Goldberg I., Woźniak K., Grela K., Lemcoff N.G. Studies of electronic effects in O-, N- and S-chelated ruthenium olefin-metathesis catalysts. *Chemistry*. 2010;16(29):8726-8737. <https://doi.org/10.1002/chem.200903457>

21. Claus C. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*. 1861;5:87-129.

22. Bertini I., Gray G., Stifel E., Valentine J. *Biologicheskaya neorganicheskaya khimiya: struktura i reaktivnaya sposobnost'* (Biological inorganic chemistry: structure and reactivity): in 2 v. trans. from English. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2013. V. 1. 456 p. (in Russ.).

23. Nazarov A.A., Nosova Yu.N., Milaeva E.R. Compounds of ruthenium with biologically active ligands are effective antiproliferative agents. In collection: *Mezhdistsiplinarnyi simpozium po meditsinskoi, organicheskoi i biologicheskoi khimii* (Interdisciplinary Symposium on Medical, Organic and Biological Chemistry), 2015. P. 55. (in Russ.).

24. Nazarov A.A., Nosova Yu.N., Mikhalev O.V., Kovaleva O.N., Dyson P.J., Milaeva E.R. Antiproliferative activity of ruthenium and osmium clusters with phosphine ligands. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(2):546-549. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-016-1335-x>

25. 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;236(1-2):57-69. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00177-7)

26. Nazarov A., Mendoza Ferri Maria Grazia, Hanif M., Keppler B.K., Dyson P.J., Hartinger C.G. Understanding the interactions of diruthenium anticancer agents with amino acids. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2018;23(7):1159-1164. <http://dx.doi.org/10.1007/s00775-018-1597-x>

Об авторах:

Буслаева Татьяна Максимовна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: buslaevatm@mail.ru. ResearcherID R-7445-2016, Scopus Author ID 6602442002, <https://orcid.org/0000-0003-2043-8918>

Фесик Елена Валерьевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86), ResearcherID C-8525-2014, Scopus Author ID 36668429900, <https://orcid.org/0000-0003-3041-7037>

Кхан Надежда Анишевна, студентка Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Tatyana M. Buslaeva, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Professor of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: buslaevatm@mail.ru, ResearcherID R-7445-2016, Scopus Author ID 6602442002, <https://orcid.org/0000-0003-2043-8918>

Elena V. Fesik, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia), ResearcherID C-8525-2014, Scopus Author ID 36668429900, <https://orcid.org/0000-0003-3041-7037>

Nadezhda A. Khan, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Поступила: 11.11.2019; Получена после доработки: 16.12.2019; Принята к опубликованию: 19.12.2019.
Submitted: November 11, 2019; Reviewed: December 16, 2019; Accepted: December 19, 2019.