

На правах рукописи

Терёшина Татьяна Александровна

**ХЛОРИДОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ И ИРИДИЯ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

специальность 1.4.1. Неорганическая химия
«Химические науки»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Научный руководитель: **Рудницкая Ольга Витальевна**
кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»

Официальные оппоненты: **Ерёменко Игорь Леонидович**
доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Кинжалов Михаил Андреевич
доктор химических наук, доцент кафедры физической органической химии Института химии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Долженко Владимир Дмитриевич
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: -

Защита диссертации состоится « » 2024 г. в ч мин на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 0200.002 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал №2 (ауд. 708).

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан « » 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук

Е.Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несмотря на высокую стоимость, платиновые металлы (ПМ) и их соединения с каждым годом наращивают свое применение во многих областях промышленности, технологии и науки благодаря сочетанию самых разных и незаменимых свойств. Упомянув соединения ПМ, преимущественно подразумевают координационные соединения в виду крайней склонности к их образованию. Внимание к диметилсульфоксидным комплексам ПМ обусловлено уже выявленными каталитической и биологической активностью этих соединений.

Осмий и иридий – два редких тяжелых ПМ, «неразлучный дуэт», созданный природой в виде сплавов. Сравнение свойств соединений этих элементов представляется весьма закономерным и является важной фундаментальной задачей.

Наименее изученными соединениями ПМ с диметилсульфоксидом (ДМСО) - уникальным растворителем и лигандом, способным проявлять амбидентатность и стабилизировать низкие степени окисления металла, являются комплексы иридия. Диметилсульфоксидные комплексы иридия(IV) до сих пор не были получены, а данные о диметилсульфоксидных комплексах осмия(IV) весьма ограничены. Исследования по синтезу комплексов осмия и иридия с ДМСО, установлению их строения и свойств – основа научной базы для создания высокоэффективных методов получения соединений, являющихся потенциальными катализаторами широкого круга органических реакций, а также прекурсорами более сложных соединений с заданными свойствами.

В связи с этим представляется актуальным изучение взаимодействия хлоридокомплексов осмия и иридия с ДМСО и установление взаимосвязи между строением и свойствами образующихся комплексов, что и явилось **целью данной работы.**

Степень разработанности темы. Диметилсульфоксидные комплексы изучаются с середины прошлого века и известны практически для всех металлов, включая платиновые. И на данный момент накоплен большой материал о комплексах, содержащих ДМСО во внутренней сфере. Несомненный интерес диметилсульфоксидные комплексы представляют с прикладной точки зрения, они проявляют каталитическую активность и перспективны в качестве противоопухолевых препаратов и их прекурсоров.

Осмиевые комплексы оказались самыми разнообразными по набору степеней окисления центрального атома. В настоящее время известны галогениодиметилсульфоксидные комплексы, содержащие осмий(II), осмий(III) и осмий(IV), наиболее изученными являются комплексы осмия(II). Синтезированы галогениодиметилсульфоксидные комплексы иридия(III), однако их свойства мало изучены. Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия – это динамично развивающаяся область с большим потенциалом для дальнейших исследований.

Цель и задачи работы. Целью работы является синтез хлоридодиметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия, изучение их строения и свойств. В соответствии с поставленной в работе целью были определены задачи:

- ✓ Установление закономерностей и особенностей взаимодействия гексахлоридометаллатов(IV) $[MCl_6]^{2-}$ ($M = Os, Ir$) с ДМСО в растворах, влияния различных факторов на процесс комплексообразования и состав образующихся соединений.
- ✓ Определение условий образования, разработка методик синтеза и выделение в индивидуальном состоянии координационных соединений осмия и иридия с диметилсульфоксидом.
- ✓ Изучение строения и свойств синтезированных соединений.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование поведения $H_2[MCl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Os, Ir$) в ряде органических растворителей и найдены подходы к синтезу хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV). Определены условия образования и разработаны методики синтеза 6 координационных соединений осмия и иридия. Полученные соединения охарактеризованы различными физическими методами. Изучено поведение синтезированных координационных соединений в растворах, установлено, что осмий(IV) сохраняет свою степень окисления, а комплексы иридия(IV) легко восстанавливаются до иридия(III). Выделены и идентифицированы методом РСА 13 новых соединений и новые полиморфные модификации соединений осмия и иридия. Показана обратимая *транс-цис* изомеризация комплекса иридия(III) $K[IrCl_4(dms)_2]$ в диметилсульфоксидном растворе. Установлена каталитическая активность ряда диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия в реакции гидросилилирования, а $[OsCl_4(dms)_2]$ в реакции окисления алифатических и арилаллифатических спиртов.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза ряда хлоридодиметилсульфоксидных координационных соединений осмия и иридия, об их строении и кристаллической структуре, состоянии в растворах, термических и каталитических свойствах. На примере координационных соединений иридия показано, что наличие диметилсульфоксида во внутренней сфере и протонированного диметилсульфоксида в катионе увеличивают выход целевого продукта в реакции гидросилилирования пропаргилового спирта триэтилсиланом.

Методология и методы исследования. Работа выполнена в области химии координационных соединений осмия и иридия с диметилсульфоксидом. Методология исследования включает в себя разработку оптимальных условий синтеза соединений и получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, установление их структуры. Полученные соединения охарактеризованы широким набором физических методов: электронная абсорбционная спектроскопия, ЯМР, ЭПР и ИК спектроскопия, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Изучена каталитическая активность ряда диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия в реакции гидросилилирования, а $[OsCl_4(dms)_2]$ в реакции окисления алифатических и арилаллифатических спиртов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность данных о закономерностях комплексообразования $H_2[MCl_6]$ ($M = Os, Ir$) с ДМСО в растворах;
2. Данные по синтезу, строению и свойствам координационных соединений осмия и иридия с диметилсульфоксидом;
3. Результаты изучения состояния комплексов иридия(IV) и (III) и осмия(IV) с ДМСО в растворах и термических превращений $[H(dmsO)_2]_2[OsCl_6]$ и $[H(dmsO)_2][OsCl_5(dmsO-\kappa O)]$.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью методик синтеза и использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физических методов анализа. Полученные данные согласуются друг с другом и ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований опубликованы в научных журналах и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении информации по теме исследования; разработке методик и осуществлении синтезов; получении монокристаллов, пригодных для РСА; получении спектральных характеристик синтезированных соединений; проведении термолиза и хроматографического разделения его продуктов; анализе, интерпретации и обобщении результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, 2021 г.), XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022 г.), шестой Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 2022 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 (ВАК/РУДН/МБЦ) статьи и тезисы 5 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы, включающего 279 наименований. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 89 рисунков и 31 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и сформулированы основные задачи исследования. В литературном обзоре систематизированы и проанализированы данные по галогенидокомплексам осмия и иридия в различных степенях окисления; по синтезу, строению и свойствам комплексов осмия и иридия с диметилсульфоксидом в различных степенях окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и методы исследования. В качестве исходного препарата осмия использовали тетраоксид осмия OsO_4 (Carl Roth), из которого синтезировали гексахлоридоосмиевую кислоту $H_2[OsCl_6] \cdot nH_2O$. Для синтеза комплексных соединений иридия использовали гексахлоридоиридиевую кислоту

$\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics), $w(\text{Ir}) = 40\%$, натриевую соль $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics), гексахлоридоиридат(III) калия $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ (Sigma-Aldrich).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре VARIAN CARY 50.

ИК спектры ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (ЦКП ФХИ РУДН); ИК-Фурье спектрометре IR Spirit Shimadzu.

КР спектры регистрировали на спектрометре EnSpectr R532, $\lambda = 532$ нм в диапазоне волновых чисел $100\text{--}4000$ см^{-1} .

Измерение pH растворов выполняли с помощью иономера И-500 (электрод стеклянный комбинированный ЭСЛК – 13.7).

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Spinsolve 90 Carbon с рабочей частотой 90 МГц (ОИХИ РУДН) и Bruker «AMX-400» с рабочей частотой 400 МГц для ядер ^1H и HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, к.х.н. Новиков Р.А.).

Спектры ЭПР регистрировались с помощью спектрометра Bruker AMX 500 Plus с системой контроля температуры Bruker (МГУ, д.х.н. Чумакова Н.А.).

Спектры EXAFS/XANES регистрировали на синхротронной станции «EXAFS-D» НИЦ «Курчатовский институт» (к.ф.-м.н. Тригуб А.Л.).

Термогравиметрические измерения записывали на термоанализаторе SDT Q600 (США) в атмосфере воздуха в Q-режиме в платиновом тигле (к.х.н., доц. Фортальнова Е.А.).

Хроматографическое разделение продуктов термолитического разложения проводили на колонке с силикагелем марки Acros Organics (0.040-0.063 мм, 60Å), элюент – этилацетат, смесь этилацетат : гексан в соотношении 1 : 2.

Рентгеноструктурные исследования. Монокристаллы соединений были отобраны из общей массы. Строение комплексов установлено на синхротронной станции «РСА» НИЦ «Курчатовский институт» (д.х.н., проф. РАН Хрусталева В.Н., к.х.н., с.н.с. Якушев И.А.), используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165, на трехкружном дифрактометре Bruker D8 Quest, оснащенном двухкоординатным детектором PHOTON-III, на трехкружном дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенном двухкоординатным детектором PHOTON-II и на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенном двухкоординатным гибридным детектором HyPix6000HE. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 50^\circ$ с шагом сканирования 1.33° (м.н.с. Козлова Л.О.).

Каталитическая активность показана в реакции гидросилилирования под руководством (к.х.н., м.н.с. А.С. Попова), в реакции окисления алифатических и арилалифатических в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова в лаборатории пи-комплексов переходных металлов (к.х.н., с.н.с. Н.С. Иконников и н.с. Л.С. Шульпина).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез, строение и свойства $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ (M=Os, Ir)

Синтез, спектральная характеристика и строение

Гексахлоридокомплексы Ir(IV) и Os(IV) кинетически инертны, поэтому на первой стадии взаимодействия $\text{H}_2[\text{MCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ДМСО образуются соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ (M = Os, Ir).

Спектральные данные свидетельствуют о сохранении в составе комплексов исходных $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -анионов и о присутствии $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ -катионов.

ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в различных растворителях по форме и положению полос поглощения соответствуют поглощению $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -иона, а ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ – поглощению $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона.

В ИК спектрах НПВО наблюдается широкая полоса валентных колебаний катиона $\nu(\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{S})$ в области $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с максимумом при $815\text{--}830\text{ см}^{-1}$ (рисунок 1а). В длинноволновой области ИК спектров присутствуют полосы валентных колебаний связи $\text{M}-\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) при 294 см^{-1} и 302 см^{-1} и деформационных $\delta(\text{Cl}-\text{M}-\text{Cl})$ при 167 см^{-1} и 175 см^{-1} , соответственно (рисунок 1б).

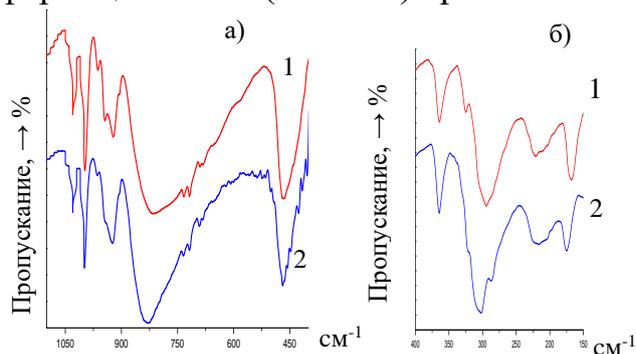


Рисунок 1. ИК спектры НПВО $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (1) и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (2) в средней (а) и дальней (б) областях

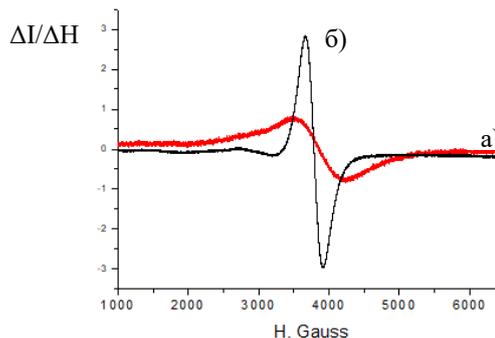


Рисунок 2. Спектры ЭПР $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в виде кристаллического порошка при 298 К (а) и замороженных растворов ДМСО при 90 К (б)

Спектр ЭПР поликристаллического образца $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ при 298К (рисунок 2, кривая а) представляет собой асимметричную одиночную широкую линию, характеризующуюся значением $g = 1.75 \pm 0.01$ и шириной линии $\Delta B \approx 71 \pm 2\text{ мТ}$. Спектр ЭПР того же образца, растворенного в ДМСО и зарегистрированного при 90К, представляет собой довольно узкий синглет с $g = 1.780 \pm 0.005$ и $\Delta B = 25.0 \pm 1\text{ мТ}$ (рисунок 2, кривая б) Этот сигнал можно отнести к низкоспиновым ионам $\text{Ir}(\text{IV})$ с $5d^5$, $S = 1/2$ основного состояния.

РСА подтвердил строение соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (рисунок 3).

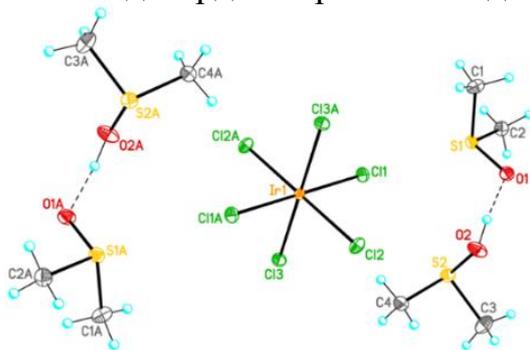


Рисунок 3. Структура комплекса $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Штриховыми линиями показаны водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Внешнюю сферу соединения образуют два диметилсульфониевых катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2]^+$ с прочной водородной связью $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($2.445(12)\text{ \AA}$). Связи $\text{S}=\text{O}$ в катионах ($1.5711(18)$, $1.5408(17)\text{ \AA}$) удлинены по сравнению с таковыми для свободного ДМСО (1.495 \AA). Анион $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ имеет несколько искаженное октаэдрическое строение с расстояниями $\text{Ir}-\text{Cl}$ $2.3264(9)\text{--}2.3388(8)\text{ \AA}$. Кристаллы соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ изоструктурны $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$.

(Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Ананьев И.В.) // Коорд. химия, 2014, 40(12), 741-747.)

Поведение в растворах

В *водных* и *солянокислых* растворах (0.5 – 10 моль/л HCl) $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ происходит медленное восстановление иридия без изменений во внутренней сфере иридия(IV), о чем свидетельствует монотонное уменьшение интенсивности полос поглощения в ЭСП растворов с сохранением формы и соотношения интенсивностей полос. В растворе 10 моль/л HCl взаимодействие заканчивается образованием $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ионов ($\lambda_{\text{макс}} = 355, 411, 540$ нм). Степень превращения $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ зависит и от концентрации иридия, и от концентрации кислоты, причем зависимость от концентрации кислоты значительно более заметная. В растворе 10 моль/л HCl для растворов с $C_{\text{Ir}} \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л период полупревращения составляет 1-3 дня, а в 0.5 моль/л – 1.5-2 месяца. Увеличение скорости восстановления иридия(IV) при увеличении концентрации HCl может свидетельствовать о том, что восстановителем являются хлорид-ионы.

ЭСП солянокислых растворов ($C_{\text{HCl}} = 0.5$ моль/л) комплекса осмия $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$, медленно изменяющиеся в течение длительного времени, свидетельствуют о ступенчатом замещении Cl^- ионов в фрагменте $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ на молекулы воды. Образующаяся спустя 1.5 года форма с $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм может быть отнесена к $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Таким образом, в растворах соляной кислоты для иридия(IV) характерно преимущественно восстановление до иридия(III), в то время как осмий сохраняет с.о. +4, в разбавленных растворах HCl происходит акватация.

Синтез $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ и $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Путем кипячения растворов $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в концентрированной HCl с последующим упариванием и высушиванием остатков синтезированы соединения $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ и $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащие редко встречающийся катион $[\text{H}(\text{dms})]^+$.

Полноту прохождения реакции контролировали с помощью ИК спектроскопии. В ходе синтеза интенсивность широких полос валентных колебаний $\nu(\text{S}=\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}=\text{S})$ катионов в области $550 - 900$ cm^{-1} постепенно уменьшалась, при этом появлялись и росли значительно более узкие полосы при 861 cm^{-1} и 878 cm^{-1} (рисунок 4а), $\nu(\text{S}=\text{O})$ протонированного по кислороду ДМСО. Для иридиевого комплекса наблюдался еще и рост полосы при 1100 cm^{-1} , характерной для координированного через серу диметилсульфоксида (рисунок 4б, кривая 2).

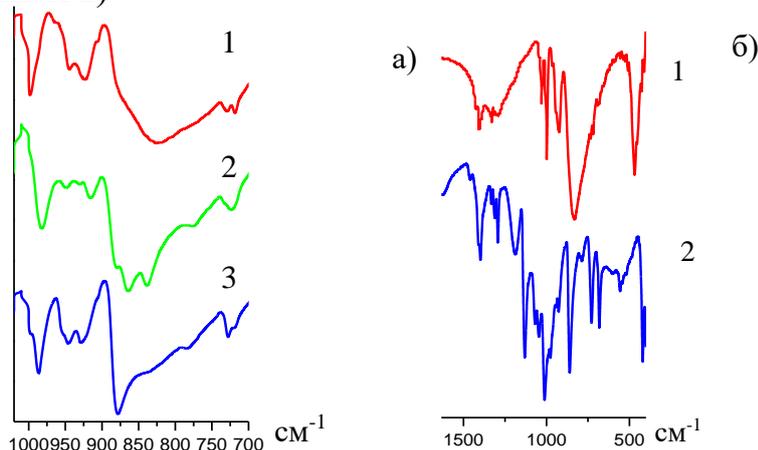


Рисунок 4. ИК спектры НПВО $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (а, кривая 1) и $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (б, кривая 1) до и после кипячения в HCl: а) 3ч (2) и 12 ч (3); б) 10ч (2)

Кроме того, в ИК спектре $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний молекул воды в областях $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ и $1660\text{-}1670\text{ см}^{-1}$, соответственно.

В длинноволновой области ИК области спектра $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются интенсивные полосы $\nu_3 = 295\text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 166\text{ см}^{-1}$, а в спектре КР две интенсивные полосы $\nu_1 = 331\text{ см}^{-1}$ и $\nu_5 = 154\text{ см}^{-1}$ и одна малоинтенсивная полоса $\nu_2 = 272\text{ см}^{-1}$ октаэдрического $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона. В спектре КР соединения $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ - полосы при $310, 298\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Ir-Cl) 226 см^{-1} (валентные колебания Ir-S) и 149 см^{-1} (деформационные колебания Ir-Cl).

ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ и $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствуют поглощению $[\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]^-$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -ионов, соответственно.

В водных растворах происходит диссоциация катионов, в ПМР спектрах растворов $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ и $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в D_2O присутствуют синглетные сигналы метильных протонов свободного ДМСО 2.63 и 2.75 м.д., соответственно. Диссоциация катионов $[\text{H}(\text{dms})]^+$ в воде подтверждается потенциометрическими измерениями.

В спектре ПМР раствора комплекса иридия наблюдается также сигнал $\delta = 3.41$ м.д. S-координированного ДМСО, соотношение интенсивностей сигналов свободного и координированного ДМСО равно 1:2.

Таким образом, соединение $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{IrCl}_6]$ участвует в двух параллельных процессах: восстановление иридия с вхождением ДМСО во внутреннюю сферу и образование мономерного катиона.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ (пр. гр. $\text{Ama}2$) и $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/n$) (рисунок 5) показал, что они содержат во внешней сфере $[\text{H}(\text{dms})]^+$ катионы. Длины связей S=O $1.580(3)\text{ \AA}$ увеличены по сравнению с длиной связи в некоординированном ДМСО, а также больше длин связей S=O в комплексах, содержащих $[\text{H}(\text{dms})]_2^+$ -катионы. Это свидетельство более сильного взаимодействия протона с S=O-группой в мономерном катионе.

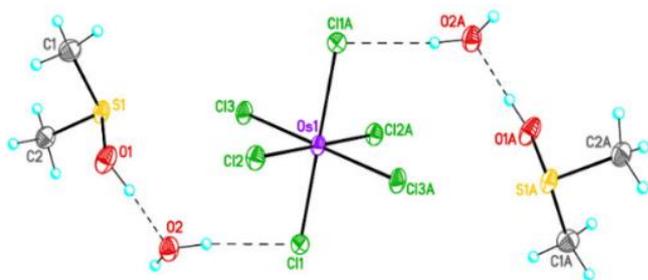


Рисунок 5. Структура комплекса $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

Комплексный анион $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет слегка искаженное октаэдрическое строение, расстояния Os-Cl составляют $2.3331(19)\text{-}2.340(2)\text{ \AA}$. Молекулы воды связаны H-связями с катионом и атомами хлора комплексного аниона (рисунок 5).

Ацетоновые растворы

В ацетоновых растворах $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{IrCl}_6]$ с $C_{\text{Ir}} = n \cdot 10^{-4}$ моль/л, кроме медленного процесса восстановления иридия(IV), сопровождающегося уменьшением интенсивности полос, наблюдаются происходящие с большей скоростью изменения, которые можно отнести к вхождению молекулы ацетона или

ДМСО во внутреннюю сферу. В растворах с $C_{Ir} = n \cdot 10^{-3}$ моль/л превалирует процесс восстановления иридия.

В ЭСП ацетонового раствора $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ ($\lambda_{max} = 350, 373, 415$ нм) через час выдержки полоса при 415 нм практически исчезла, а полоса при 373 нм перешла в плечо, что свидетельствует об образовании монозамещенной формы.

При выдерживании ацетоновых растворов $[H(dmso)_2]_2[MCl_6]$ выпали кристаллы, которые, по данным PCA, представляют собой комплексы $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[MCl_6]$ ($M = Os, Ir$) и $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3][trans-IrCl_4(dmso)_2]$.

Соединения $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[MCl_6]$ ($M = Os, Ir$) изоструктурны и состоят из катионов диметилацетонилсульфония и анионов гексахлоридаосмата(IV) $[OsCl_6]^{2-}$ и гексахлоридаиридата(IV) $[IrCl_6]^{2-}$ (рисунок 6).

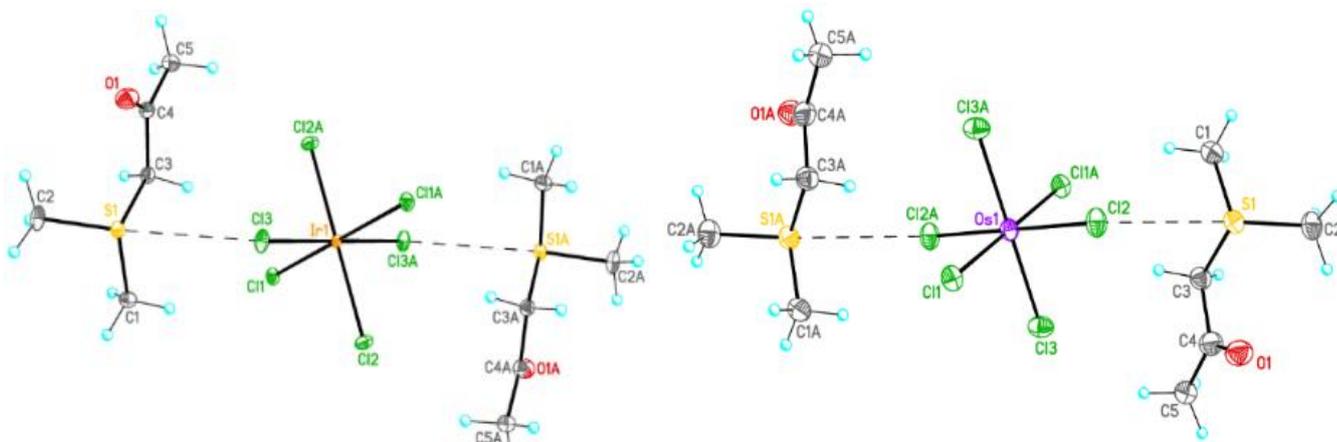


Рисунок 6. Структуры $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[IrCl_6]$ (слева) и $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[OsCl_6]$ (справа). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Штриховыми линиями показаны невалентные галоген-галоген взаимодействия

Диметилацетонилсульфоний представляет собой продукт конденсации ДМСО и ацетона.

Таблица 1

Длины некоторых связей (Å) в сульфониевых катионах $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]^+$

Соединение	d(S-CH ₃)	d(S-C _{acetonyl})	d(C=O)
$[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[IrCl_6]$	1.782(2) 1.792(2)	1.796(2)	1.217(3)
$[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3][Ir^{III}Cl_4(dmso-\kappa S)_2]$	1.779(3) - 1.793(3)	1.799(2) 1.802(2)	1.205(3) 1.213(3)
$[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[OsCl_6]$	1.777(11) 1.785(11)	1.805(10)	1.212(15)

Расстояния C=O (таблица 1) соответствуют расстояниям в кетонах, у атома серы пирамидальное строение связей.

**Определение возможности синтеза
диметилсульфоксидных комплексов иридия(IV)
Взаимодействие гексахлоридометаллатов(IV) с ДМСО**

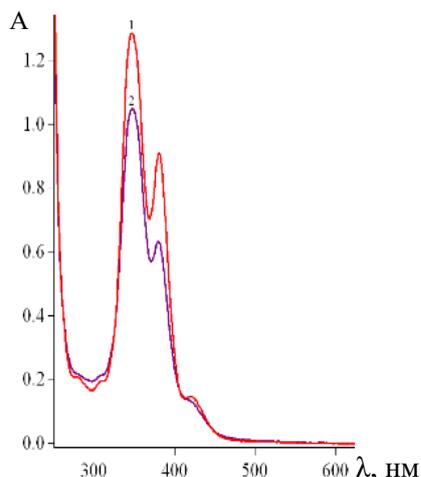


Рисунок 7. Изменение ЭСП раствора $H_2[OsCl_6] \cdot nH_2O$ в ДМСО во времени; $C_{Os} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 2$ мин (1); 4 года (2)

Взаимодействие гексахлоридоосмат(IV) ионов с ДМСО происходит медленно (рисунок 7), сопровождается понижением с.о. осмия, при этом образуется небольшое количество диметилсульфоксидного комплекса осмия(IV). Определить состав растворов из-за перекрывания спектров сложно.

О возможности образования диметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) ранее ничего не было известно.

Взаимодействие гексахлоридоиридат(IV) ионов в форме кислоты или натриевой соли с ДМСО протекает очень медленно при комнатной температуре, значительно быстрее при нагревании что приводит к восстановлению иридия. ДМСО не входит во внутреннюю сферу

иридия(IV), форма спектров ЭПР и ЭСП $[IrCl_6]^{2-}$ не меняется в ходе взаимодействия (рисунок 8).

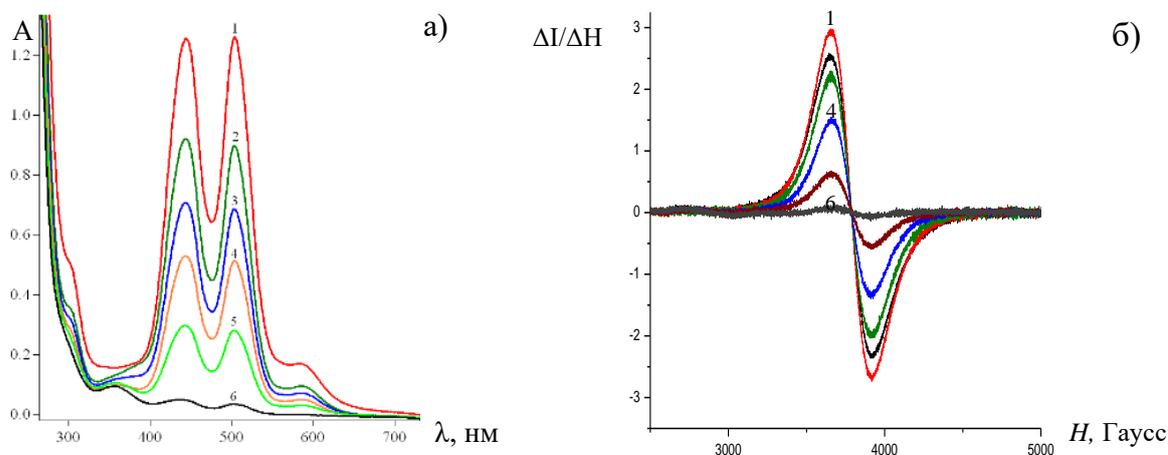


Рисунок 8. Изменение ЭСП и ЭПР спектров раствора $H_2[IrCl_6] \cdot nH_2O$ в ДМСО при нагревании ($150^\circ C$); $C_{Ir} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 2$ мин (1); 1 ч (2), 2 ч (3); 3.5 ч (4); 6.5 ч (5); 8.5 ч (6)

Таким образом, непосредственное взаимодействие $[IrCl_6]^{2-}$ с ДМСО не приводит к образованию диметилсульфоксидного комплекса иридия(IV).

Одним из способов синтеза координационных соединений является образование промежуточного лабильного комплекса с растворителем и последующее замещение сольватированного растворителя на нужный лиганд. С целью нахождения такого растворителя-лиганда было изучено поведение $[IrCl_6]^{2-}$ в этанольных, изопропанольных и ацетоновых растворах.

Поведение гексахлоридометаллатов(IV) в органических растворителях

В этанольных и изопропанольных растворах $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит медленное восстановление иридия(IV) (рисунок 9), сольватных комплексов иридия(IV) не обнаружено.

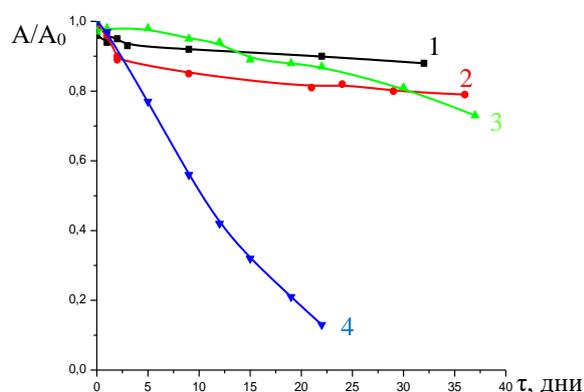


Рисунок 9. Зависимость A/A_0 от времени для растворов $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $C_{\text{Ir}} \sim 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в ДМСО (1); в изопропаноле (2); в этаноле (3); $C_{\text{Ir}} \sim 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л в этаноле (4) $\lambda=503(1), 493(2), 491(3,4)$ нм.

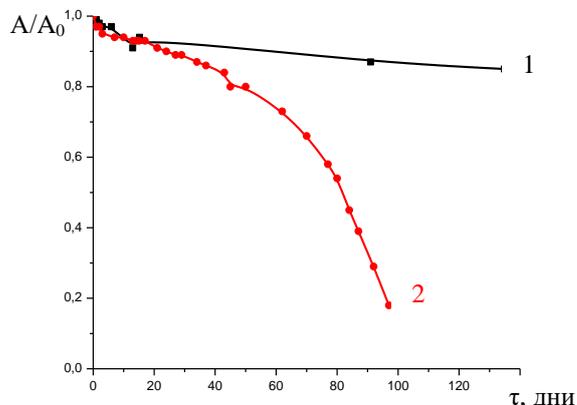


Рисунок 10. Зависимость A/A_0 от времени для растворов $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО (1) и в ацетоне (2) $C_{\text{Ir}} \sim 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda=503(1), 489(2)$

Состояние иридия в ацетоновых растворах, содержащих $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионы, зависит от катиона используемого соединения. В спектрах ацетоновых растворов $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Ir}} = n \cdot 10^{-3}$ и $n \cdot 10^{-4}$ моль/л) происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III). Восстановление проходит быстрее, чем в диметилсульфоксидном растворе (рисунок 10). При длительном выдерживании ацетонового раствора выделяются кристаллы $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, строение которых установлено методом РСА (пр.гр. P4/ncc).

Изменения в ЭСП ацетоновых растворов кислоты $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 11а,б) отличаются от наблюдаемых изменений в ЭСП диметилсульфоксидных растворов кислоты и от изменений в ЭСП растворов натриевой соли в ацетоне.

Разложение спектров на компоненты показало, что, наряду с $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в растворах присутствует форма, характеризующаяся ЭСП с максимумом поглощения при 460 нм (рисунок 11в, кривая 4б), которую мы, на основании сравнительного анализа, интерпретировали как $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

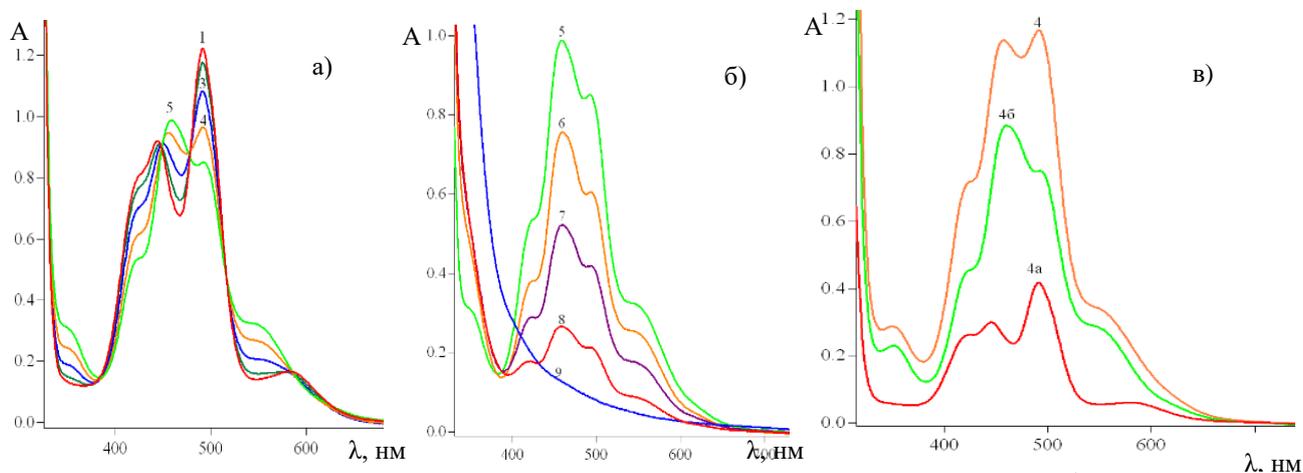


Рисунок 11. Изменение ЭСП раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ в ацетоне во времени. $C_{\text{Ir}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; а) $\tau = 2$ мин (1); 4 ч (2); 23 ч (3); 2 дня (4); 5 дней (5). б) $\tau = 5$ дней (5); 26 дней (6); 34 дня (7); 37 дней (8); 166 дней (9) в) Разложение кривой 4а на компоненты: 29% $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (4а), 71% $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (4б)

Степень образования моноацетонового комплекса увеличивается с ростом концентрации иридия (рисунок 12), для $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л период полупревращения составляет около 30 ч, а для $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л – примерно 6 ч.

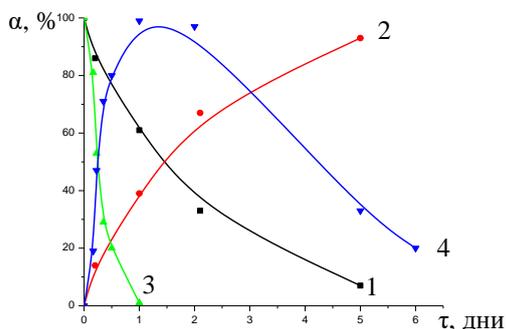


Рисунок 12. Изменение состава ацетонового раствора $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре
 $C_{\text{Ir}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривые 1 и 2)
 $C_{\text{Ir}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (кривые 3 и 4)
 содержание формы $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (кривые 1 и 3)
 содержание формы $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (кривые 2 и 4).

Спектры ЭПР ацетоновых растворов $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ подтвердили образование нового комплекса иридия(IV) в растворе (рисунок 13). Так, одиночная изотропная линия типична для исходного высоко симметричного $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -иона, в то время как дублет с анизотропными компонентами g_{\parallel} и g_{\perp} вполне может соответствовать ассиметричному фрагменту $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

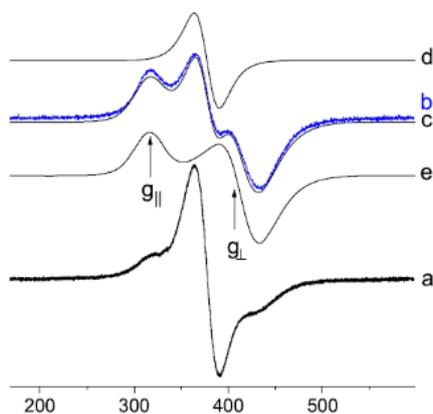


Рисунок 13. Экспериментальные (a, b) и смоделированные (c-e) спектры ЭПР (при 90 К) после 6 ч выдержки ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (a) и после 15 мин выдержки при 40°C (b). Спектр (c) представляет собой сумму синглета (d) и дублета (e).

Таким образом, среди изученных растворов комплексов иридия(IV) только в ацетоновых растворах $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит образование моносолеватных комплексов $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$, которые можно было бы использовать в качестве прекурсоров диметилсульфоксидных комплексов иридия(IV).

Изменения в ЭСП ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ также свидетельствуют об образовании через несколько часов выдержки $[\text{OsCl}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^-$ -ионов с максимумом поглощения 351 нм.

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(IV) И ИРИДИЯ(IV)

Синтез и спектральная идентификация $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ (M = Os, Ir)

Для синтеза диметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) и иридия(IV) применили следующую схему:



Ацетоновые растворы $\text{H}_2[\text{MCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Os, Ir) выдерживали в течение нескольких часов. За это время в них, по данным ЭСП, происходило практически количественное образование монозамещенной формы $[\text{MCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

Добавление к полученным растворам ДМСО, а затем эфира позволило выделить в индивидуальном состоянии соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) в виде жёлтых и красных игольчатых кристаллов, соответственно.

ИК спектры соединений $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO})]$ очень похожи, в них присутствуют полосы $\nu(\text{S}=\text{O})$ O-координированного ДМСО при 878 и 885 cm^{-1} , соответственно. Также наблюдаются полосы $\nu(\text{Os}-\text{O})$ и $\nu(\text{Ir}-\text{O})$ при 489 и 501 cm^{-1} и широкая полоса поглощения в области 550 – 850 cm^{-1} с максимумом при 717 cm^{-1} и 722 cm^{-1} , соответственно, характерная для валентных колебаний $\nu(\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{S})$ катиона.

ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO})]$ характеризуются интенсивными полосами поглощения в видимой области с максимумами 455 нм в воде и 446, 470 нм в ДМСО, а ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ полосами с максимумами в области 346-350 нм.

В спектре ПМР раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO})]$ в D_2O присутствует синглетный сигнал метильных протонов свободного ДМСО 2.65 м.д., следовательно, в водном растворе происходит диссоциация катиона. Сигнал координированного к иридию(IV) ДМСО не проявляется в спектре ПМР. Уже через 10 мин в спектре появляется сигнал 3.44 м.д., характерный для координированного через атом серы ДМСО в диамагнитном комплексе.

В ПМР спектрах растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ в ДМСО- d_6 , в дейтероацетоне и в тяжелой воде наблюдается по два достаточно узких синглетных сигнала протонов метильных групп молекул ДМСО (таблица 2). Соотношение интегральных интенсивностей составляет 1:2 для координированного ДМСО и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$.

Таблица 2

Химические сдвиги в спектрах ЯМР комплексов осмия(IV), м.д.

Соединение \ Растворитель	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$		$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	D_2O	Отнесение
	^1H	^{13}C	^1H	^1H	
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$	2.54	40.4	3.08	2.76	своб. ДМСО
	3.87	87.8	4.03	4.05	$[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ коорд. ДМСО
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$	2.54	40.4	2.97	2.75	своб. ДМСО $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$

Данные EXAFS/XANES спектроскопии свидетельствуют о сохранении строения комплексного аниона в растворах ДМСО и ацетона.

Гетероядерный корреляционный эксперимент HSQC позволил соотнести сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C и отнести сигналы с большим парамагнитным сдвигом (таблица 2).

Строение комплексов

Кристаллы обоих соединений кристаллизуются в ромбической сингонии, принадлежат к пр. гр. $Rca2_1$ и состоят из катионов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ и анионов $[\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]^-$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) (рисунок 14).

В катионах молекулы ДМСО и H^+ связаны прочной водородной связью $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.41(2) - 2.45(2) Å в Os, и 2.38- 2.46 Å в Ir). Все шесть независимых катионов в соединениях имеют *цис*-конфигурацию. Анионы

$[\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]^-$, в которых координация молекул ДМСО к металлу осуществляется через атом кислорода, имеют слегка искаженное октаэдрическое строение.

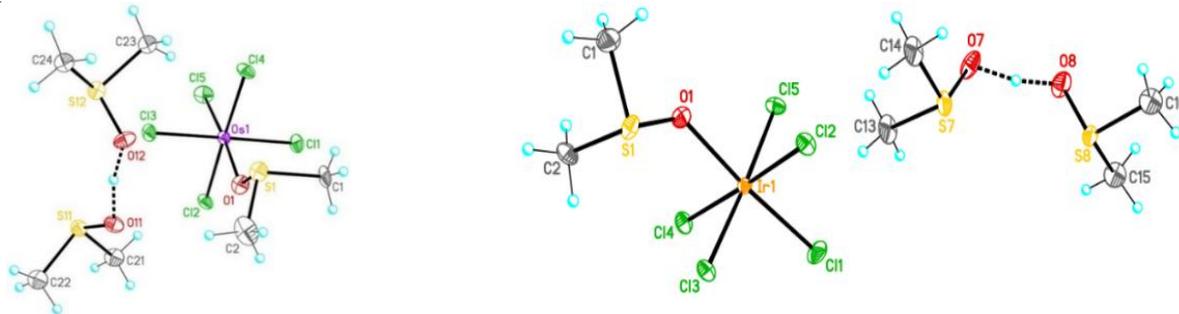


Рисунок 14. Строение $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ (слева) и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ (справа) (приведена только одна из шести кристаллографически независимых единиц для каждой структуры).

Как и следовало ожидать, исходя из донорно-акцепторных свойств ДМСО, связи между атомом металла и атомом галогена в *транс*-положении к координированному ДМСО ($2.306(4)_{\text{средн}} \text{ \AA}$ в Os, $2.323(5)_{\text{средн}} \text{ \AA}$ в Ir) короче связей $\text{M}-\text{Cl}$, составляющих экваториальную плоскость аниона ($2.371(5)_{\text{средн}} \text{ \AA}$ в Os, $2.342(3)_{\text{средн}} \text{ \AA}$ в Ir). Кроме того, анионы $[\text{MCl}_5(\text{dmsO})]^-$ являются конформационно нежесткими относительно взаимного расположения ДМСО и экваториальных хлоридных лигандов: исходя из пирамидальной конфигурации ДМСО возможны как заслоненная, так и скрещенная конформации. Следует отметить, что шесть кристаллографически независимых анионов в комплексах осмия и иридия представляют разные конформеры.

Синтезированные комплексы являются первыми структурно охарактеризованными хлоридодиметилсульфоксидными комплексами осмия(IV) и иридия(IV).

Поведение в растворах

В ЭСП водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\lambda_{\text{макс}}=455 \text{ нм}$) во времени происходит достаточно быстрое уменьшение интенсивности поглощения вследствие восстановления иридия. ЭСП раствора, выдержанного 1-3 месяца, содержит полосу с $\lambda_{\text{макс}} = 289 \text{ нм}$ и плечом 330 нм, характерную для $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})(\text{H}_2\text{O})]^-$. В диметилсульфоксидном растворе соединение также восстанавливается, но, по данным ЭСП, продукт – комплекс *trans*- $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^-$, т.е. происходит вхождение второй молекулы ДМСО во внутреннюю сферу, при этом ранее координированный ДМСО меняет способ координации.

Монодиметилсульфоксидный комплекс осмия(IV) устойчив в течение длительного времени в растворах ДМСО, ацетона и HCl (0.5 моль/л).

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III)

Синтез и идентификация

Моноклинные кристаллы (пр.гр. $P2_1/n$) $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ синтезировали реакцией выдержанного ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в котором иридий(IV) восстановился до иридия(III), с ДМСО. Кристаллы такого же состава, но триклинные (пр.гр. $P-1$), выделяются при синтезе $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. При этом синтезе также выделяются кристаллы

$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ ромбической сингонии, пр. гр. *Pccn*. При нагревании $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ с HCl целенаправленно нами получен неизвестный ранее комплекс $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ (пр.гр. *Ama2*). Кристаллы такого же состава и строения выделяются при выдерживании ацетонового раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$.

Синтез $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ осуществляли взаимодействием $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с ДМСО в водном растворе. При высушивании полученного осадка в эксикаторе получали порошок белого цвета безводного соединения; осадок, высушенный на воздухе, представлял собой кристаллы желтого цвета. Рентгеноструктурный анализ показал, что желтые кристаллы содержат кристаллогидраты $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-S})_2]\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$. По результатам ТГА было установлено, что основной компонент смеси – моногидрат. Длительное выдерживание водно-диметилсульфоксидного маточного раствора привело к образованию кристаллов бледно-жёлтого цвета, по данным РСА, представляющие собой комплекс *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$.

В ИК спектрах комплексов, содержащих $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ ионы, присутствуют интенсивные полосы координированного через атом серы ДМСО, $\nu(\text{S=O})$ в области $1100\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ir-S})$ при 420 см^{-1} .

ИК спектры $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ отличаются от спектров калийных солей наличием узкой полосы при 861 см^{-1} $\nu(\text{S=O})$ протонированного ДМСО в мономерном катионе и широкой интенсивной полосы $\nu(\text{S=O-H}\cdots\text{O=S})$ с максимумом при 720 см^{-1} димерного катиона.

Спектры ПМР и электронные спектры поглощения свежеприготовленных растворов $\text{A}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ ($\text{A} = \text{K}^+$, $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$, $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$) в D_2O соответствуют поглощению $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ -ионов (таблица 3).

Таблица 3

ЭСР водных растворов и спектры ПМР растворов в D_2O диметилсульфоксидных комплексов иридия(III)

Соединение	ЭСР	ПМР
	$\lambda_{\text{макс}} \text{ нм} (\epsilon)$	$\delta, \text{ м.д.}$
$\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	297(278), 340(175), 384 _{пл} (58), 466(35)	3.49
$[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$	294(255), 334(165), 384 _{пл} (57), 460(35)	2.67, 3.45
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$	294(283), 335(192), 383 _{пл} (60), 462(33)	2.70, 3.49

Строение диметилсульфоксидных комплексов иридия(III)

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что входящие в состав соединений анионы $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ имеют очень близкое строение (таблица 4). Длины связей S=O короче по сравнению с длиной связи в некоординированном ДМСО.

Таблица 4

Длины некоторых связей (Å) в анионах $\text{trans-}[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$

Соединение	$d(\text{Ir-Cl})_{\text{cp}}$	$d(\text{Ir-S})_{\text{cp}}$	$d(\text{S-O})_{\text{cp}}$
$[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ <i>Ama2</i>	2.361(4)	2.304(4)	1.476(3)
$[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ <i>Pccn</i>	2.3608(9)	2.3030(12)	1.444(4)
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ <i>P-1</i>	2.3574(10)	2.3106(9)	1.478(3)
$[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	2.3557(6)	2.3101(6)	1.474(10)

Кристаллы полиморфа $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ (пр.гр. $P\text{ccn}$) содержат характерный для ДМСО димерный катион $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ с прочными водородными связями $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.427(4), 2.438(4) Å).

Выделенные модификации $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ различаются способом связи катиона с анионом. В комплексе, кристаллизующемся в пр. гр. $P\text{ccn}$, атомы водорода ОН-групп катионов образуют Н-связи с атомами кислорода ДМСО аниона; в комплексе, относящемся к пр.гр. $\text{Ama}2$, - с атомами хлора аниона (рисунок 15).

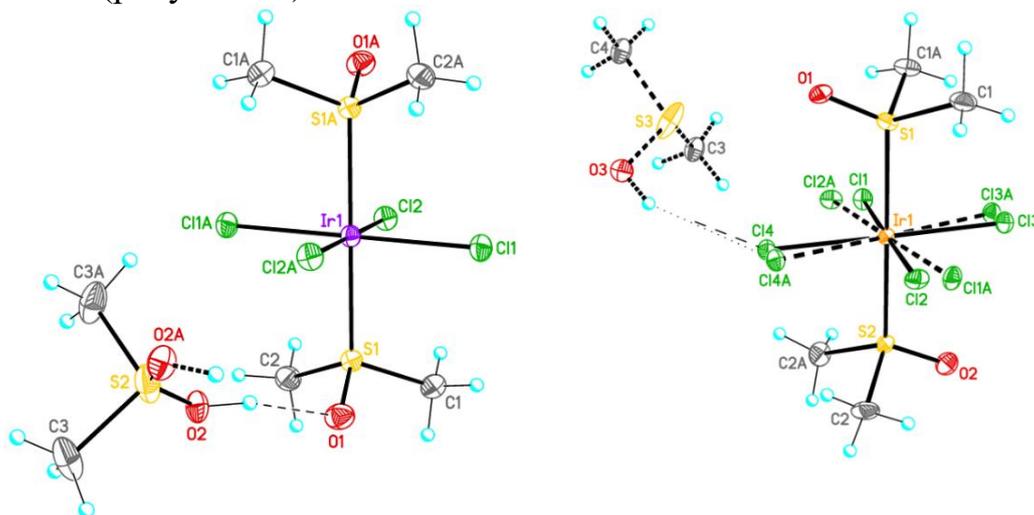


Рисунок 15. Строение $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, пр.гр. $P\text{ccn}$ (слева) и $\text{Ama}2$ (справа)

Это редкий случай полиморфных модификаций, являющихся внешнесферными изомерами, названных *H-bond acceptor structural isomers*.

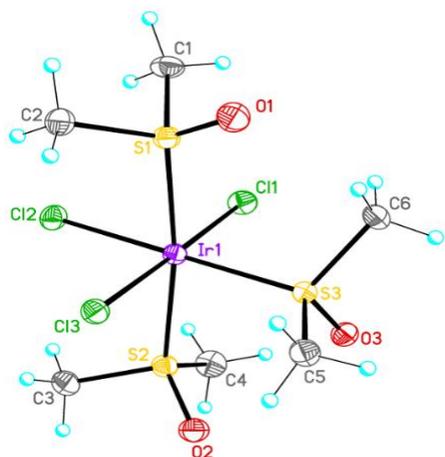


Рисунок 16. Строение $\text{mer-}[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$

Комплекс $\text{mer-}[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$. Комплекс имеет слегка искаженное тетрагонально-бипирамидальное строение (рисунок 16). ДМСО координирован через атомы серы. Вследствие *транс*-эффекта, связь $\text{Ir1}\leftarrow\text{S3}$ (2.2818(6) Å) короче связей $\text{Ir1}\leftarrow\text{S1}$ (2.3400(6) Å) и $\text{Ir1}\leftarrow\text{S2}$ (2.3375(6) Å).

Состояние диметилсульфоксидных комплексов иридия(III) в растворах

В спектре ПМР свежеприготовленного раствора $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ в D_2O присутствует один сигнал S-координированных ДМСО $\delta = 3.49$ м.д. Во времени появляются и растут сигналы свободного ДМСО 2.71 м.д. и новый сигнал координированного ДМСО 3.56 м.д., а интенсивность сигнала исходного комплекса уменьшается. Через 8 дней сигнал исходного

комплекса исчезает, в спектре наблюдаются сигналы 3.56 м.д. и 2.71 м.д. одинаковой интенсивности (рисунок 17).

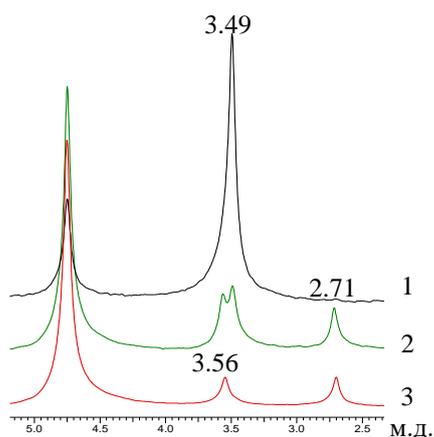


Рисунок 17. Спектры ПМР раствора $\mathbf{K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O}$ в $\mathbf{D_2O}$ свежеприготовленный (1); через 24 часа (2); через 8 дней (3)

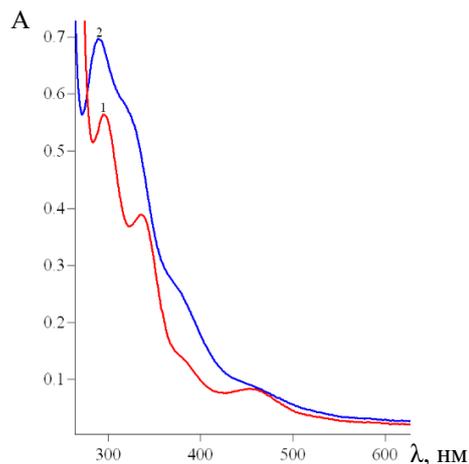
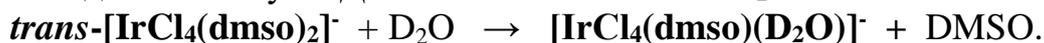


Рисунок 18. ЭСП водного раствора $\mathbf{K[trans-IrCl_4(dmsO)_2]}$. $C_{Ir} = 1.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. свежеприготовленный (1); спустя 5 дней (2).

Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах ПМР и ЭСП раствора $\mathbf{[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]}$.

Такие изменения в спектрах свидетельствуют о прохождении реакции замещения одной молекулы ДМСО в комплексах на $\mathbf{D_2O}$:



Выдержанные растворы $\mathbf{A[trans-IrCl_4(dmsO)_2]}$ ($\mathbf{A = K^+, [H(dmsO)_2]^+}$), имеют в ЭСП один максимум 290 нм ($\epsilon = 327$) и плечи при 330, 384 и 467 нм (рисунок 18).

Изменения в ЭСП раствора $\mathbf{K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O}$ в 10 моль/л \mathbf{HCl} , указывают на протекание двухстадийного процесса, заканчивающегося образованием $\mathbf{[IrCl_6]^{3-}}$ -ионов (355 ($\epsilon = 105$), 410 ($\epsilon = 89$) и 560 ($\epsilon = 22$) нм) (рисунок 19). Математическое разложение спектров первой стадии (рисунок 19в), показывает присутствие иридия в форме исходного $trans-[IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]^-$ -иона и первого продукта реакции, наиболее вероятно, неизвестного ранее $\mathbf{[IrCl_5(dmsO)]^{2-}}$.

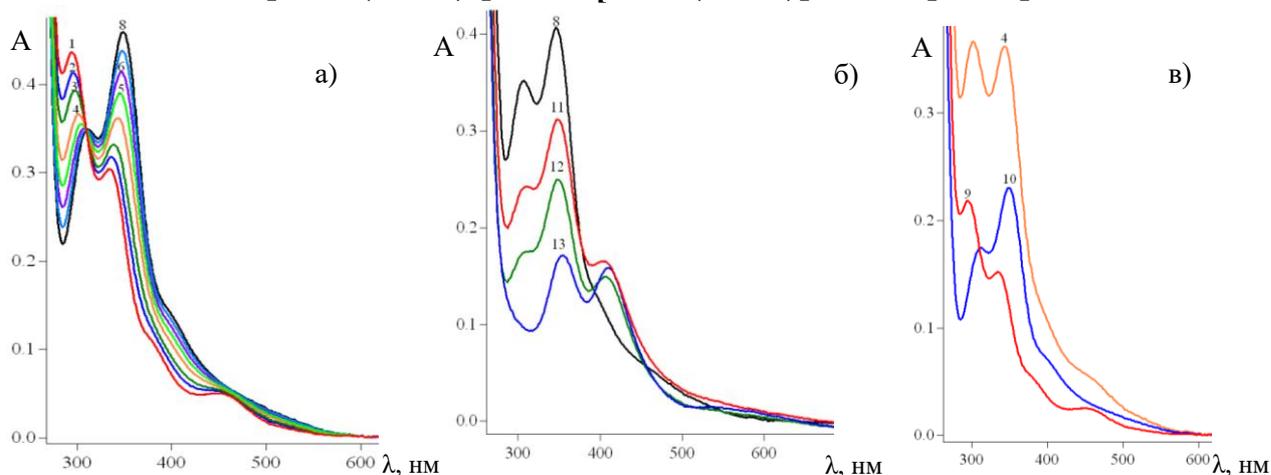


Рисунок 19. Изменение ЭСП раствора $\mathbf{K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O}$ в 10 моль/л \mathbf{HCl} : $C_{Ir} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; а) первая стадия, $\tau = 2$ мин (1); 1 ч (2); 2 ч (3); 4 ч (4); 6 ч (5); 9 ч (6); 12 ч (7); 21 ч (8) б) вторая стадия, $\tau = 21$ ч (8); 15 дней (11); 27 дней (12); 57 дней (13); в) разложение кривой 4 на компоненты: 50% $trans-[IrCl_4(dmsO)_2]^-$ (9) и 50% $\mathbf{[IrCl_5(dmsO)]^{2-}}$ (10);

ЭСП раствора $\mathbf{K[trans-IrCl_4(dmsO)_2]}$ в ДМСО при комнатной температуре в течение недели практически не меняется. При нагревании раствора при 120°C через 25 минут в ЭСП наблюдается образование максимума при 362 нм и плеча при 440 нм, интенсивность которых увеличивается во времени (рисунок 20а). После 50 мин нагревания спектр перестает меняться.

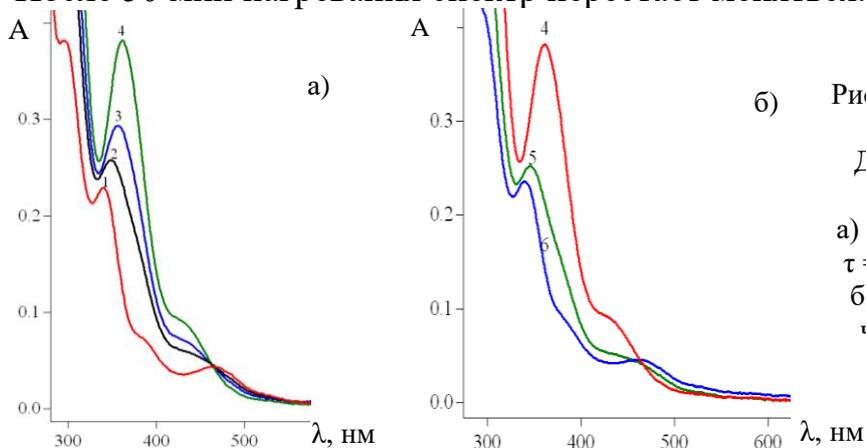
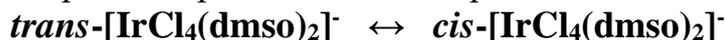


Рисунок 20. Изменение ЭСП раствора $\mathbf{K[trans-IrCl_4(dmsO-kS)_2] \cdot H_2O}$ в ДМСО при нагревании при 120°C , $C_{Ir} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $l = 1$ мм.
а) Свежеприготовленный раствор (1); $\tau = 15$ мин (2); 25 мин (3); 50 мин (4)
б) через 2 дня при комнатной t° (5); через 7 дней при комнатной t° (6)

Полученный ЭСП с максимумом поглощения при 362 ($\epsilon = 292$) нм и плечом при 436 ($\epsilon = 65$) нм соответствует $cis-[IrCl_4(dmsO-kS)_2]^-$. При охлаждении раствора происходит медленное возвращение соединения в транс-форму (рисунок 20б). Повторное нагревание снова переводит комплекс в цис-форму:



Таким образом, соединения $\mathbf{A[trans-IrCl_4(dmsO-kS)_2]}$ достаточно лабильны в растворах.

Термические превращения $[\mathbf{H(dmsO)_2}]_2[\mathbf{OsCl_6}]$ и $[\mathbf{H(dmsO)_2}][\mathbf{OsCl_5(dmsO)}]$

Ранее было показано, что при нагревании $[\mathbf{H(dmsO)_2}]_2[\mathbf{OsCl_6}]$ при 135°C или 110°C происходит дезоксигенирование диметилсульфоксида и образование диметилсульфидного комплекса осмия(IV) $[\mathbf{OsCl_4(dms)_2}]$. Термическая устойчивость комплексов осмия(IV), содержащих ДМСО во внешней и во внутренней сферах комплексов, ранее не исследовалась.

Для определения продуктов термолита и зависимости их состава и количества от условий взаимодействия навески $[\mathbf{H(dmsO)_2}][\mathbf{OsCl_5(dmsO)}]$ и $[\mathbf{H(dmsO)_2}]_2[\mathbf{OsCl_6}]$ выдерживали в термостатируемом шкафу, варьируя температуру (100° , 120° и 140°C) и время выдержки.

Образующиеся после термолита остатки обрабатывали этилацетатом. При хроматографировании полученных этилацетатных растворов получали от 2 до 4 фракций. Из первой фракции кристаллизовали основной продукт термолита – диметилсульфидный комплекс $[\mathbf{OsCl_4(dms)_2}]$. Наибольшие выходы $[\mathbf{OsCl_4(dms)_2}]$ получены при 120°C , при термолите $[\mathbf{H(dmsO)_2}]_2[\mathbf{OsCl_6}]$ 70%, $[\mathbf{H(dmsO)_2}][\mathbf{OsCl_5(dmsO)}]$ - 87%.

Полученные нами кристаллы являются новой полиморфной модификацией $trans-[OsCl_4(dms)_2]$. Относятся к ромбической сингонии, пр. гр. $Pbca$. Выделенные ранее кристаллы $trans-[OsCl_4(dms)_2]$ относились к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$.

(Доброхотова Е.В. Взаимодействие галогенокомплексов осмия(IV) с диметилсульфоксидом: дис. ... канд. хим. наук – М., 2014. 145 с.)

Окружение осмия составляют две *транс*-расположенных молекулы диметилсульфида и четыре атома галогена в экваториальной плоскости (рисунок 21). Молекулы полиморфов представляют разные конформеры относительно взаимного расположения диметилсульфидных и хлоридных лигандов – *скрещенный* (пр.гр. $Pbca$) и *заслоненный* (пр.гр. $P2_1/n$), соответственно. *Скрещенные* конформеры для подобных комплексов ранее не наблюдались.

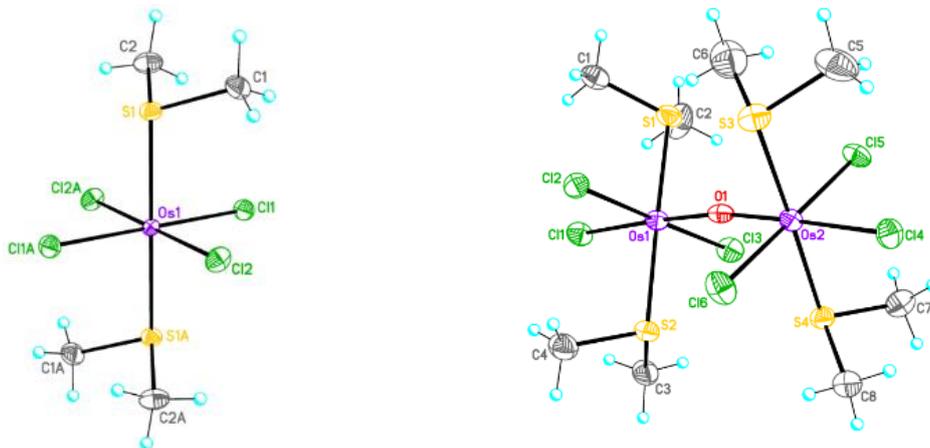


Рисунок 21. Строение комплексов *trans*-[OsCl₄(dms)₂] (слева), и [Os₂OCl₆(dms)₄] (справа).

Из второй хроматографической фракции выделен еще один диметилсульфидный комплекс осмия – [Os₂OCl₆(dms)₄].

[Os₂OCl₆(dms)₄] кристаллизуется в триклинной сингонии с четырьмя кристаллографически независимыми молекулами в элементарной ячейке. Комплекс биядерный, два атома осмия связаны кислородным мостиком. Окружение металла составляют два *транс*-расположенных атома серы молекул диметилсульфида, три атома хлора и атом кислорода (рисунок 21).

Среднее расстояние Os—S в [Os₂OCl₆(dms)₄] составляет 2.398(3) Å, тогда как аналогичное расстояние в соединении [OsCl₄(dms)₂] равно 2.412(7) Å. Расстояния Os—Cl в *транс*-положении к атому кислорода (2.316(3) и 2.317(3) Å) меньше, чем в *цис*-положении (2.358(3)-2.369(3) Å).

Состояние [OsCl₄(dms)₂] в растворах

Растворы [OsCl₄(dms)₂] в хлороформе и этилацетате устойчивы во времени. ЭСП диметилсульфоксидного раствора ($\lambda_{\text{max}} = 388$ нм) во времени меняется, реакция светочувствительная.

На первом этапе происходит замещение одной молекулы диметилсульфида (ДМС) на ДМСО, ЭСП смешанного комплекса характеризуется полосой с максимумом при 329 нм. Период полупревращения [OsCl₄(dms)₂] на свету в растворе с $C_{\text{Os}} = 2.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет 16.5 суток, $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л – 10.5 суток, $4.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л – 2.5 суток и $2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л – 1.5 суток.

На втором этапе происходит замещение второй молекулы ДМС с образованием *trans*-[OsCl₄(dmsо-κS)₂]⁻. Мониторинг процесса путем измерения спектров ЭПР показал, что в системе присутствует один парамагнитный комплекс *trans*-[Os^{III}Cl₄(dmsо-κS)₂]⁻ с параметрами $g_{\perp} = 2.54$, $g_{\parallel} = 1.31$. Смешанному комплексу приписана формула [Os^{IV}Cl₄(dms)(dmsо)].

Облучение излучением с длиной волны 329 нм практически не влияет на скорость реакции, в то время как излучение с длиной волны 389 нм значительно ускоряет процесс.

Таким образом, основным продуктом первой стадии термоллиза изученных соединений, диметилсульфидный комплекс осмия(IV) $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$, образуется при термоллизе как соединения, содержащего протонированный ДМСО во внешней сфере, так и соединения, содержащего не только внешнесферные, но и координированные к осмию молекулы ДМСО. В небольших количествах образуется биядерный комплекс $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ с кислородным мостиком.

Каталитическая активность синтезированных соединений

Проверка каталитической активности синтезированных соединений показала, что $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$, $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_5(\text{dmsO-кO})]$, $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$, $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-кS})_2]$, $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-кS})_2]$, $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ обладают каталитической активностью в процессах гидросилирования пропаргилового спирта триэтилсиланом, а соединения $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ - в реакции окисления спиртов *трет*-бутилгидропероксидом.

ВЫВОДЫ

1. Систематическое спектроскопическое (ЭСП, ЭПР) исследование состояния $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов в растворах выявило следующие закономерности:

- в растворах ДМСО не происходит образования диметилсульфоксидных комплексов иридия(IV), Ir(IV) восстанавливается до Ir(III);

- в этанольных и изопропанольных растворах $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и ацетоновых растворах $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит восстановление иридия(IV), сольватных комплексов иридия(IV) не обнаружено; из раствора натриевой соли выделяются кристаллы $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- в ацетоновых растворах $\text{H}_2[\text{MCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Os, Ir) происходит образование монотетрагидратных комплексов $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

2. С целью увеличения выхода целевых продуктов модифицированы методики синтеза соединений $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{MCl}_6]$ (M = Os, Ir). Доказано, что в водных, солянокислых и ацетоновых растворах иридий(IV) восстанавливается до иридия(III), а осмий сохраняет с.о. +4.

После кипячения $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{MCl}_6]$ (M = Os, Ir) в конц. HCl выделены новые соединения $[\text{H}(\text{dms})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-кS})_2]$, содержащие редко встречающуюся форму протонированного ДМСО.

Показано, что из ацетоновых растворов $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{MCl}_6]$ в твердую фазу выделяются неизвестные ранее $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{MCl}_6]$ (M = Os, Ir) и $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-кS})_2]$, содержащие продукт конденсации ДМСО и ацетона, и $[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-кS})_2]$.

3. С использованием результатов по образованию комплексов с ацетоном разработаны методики синтеза $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO-кO})]$ (M = Os, Ir) по схеме: $[\text{MCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{MCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^- \rightarrow [\text{MCl}_5(\text{dmsO-кO})]^-$

Соединения охарактеризованы методами ИК, ЭСП, ЭПР, ПМР спектроскопии, РФА, РСА. Комплекс осмия устойчив в растворах, из $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{dmsO-кO})]^-$ в водном растворе образуются $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{dmsO})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, в ДМСО - *trans*- $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-кS})_2]^-$.

$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) являются первыми структурно охарактеризованными хлоридодиметилсульфоксидными комплексами осмия(IV) и иридия(IV).

4. Установлено, что в растворах синтезированных по разработанным и литературным методикам соединений иридия(III) $\text{A}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ ($\text{A} = \text{K}^+, [\text{H}(\text{dmsO})]^+, [\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$) во внутренней сфере комплексов протекают следующие процессы:

- в водных растворах - замещение молекулы ДМСО на молекулу воды;
- в солянокислых растворах - двухступенчатое замещение ДМСО на хлорид-ионы; определены параметры ЭСП неизвестного ранее комплекса иридия(III) $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{dmsO})]^{2-}$;
- в диметилсульфоксидных растворах при нагревании - обратимая изомеризация $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^- \leftrightarrow \text{cis-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^-$.

5. Систематическое изучение продуктов термического разложения комплексов осмия(IV) $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ показало, что при 100-140°C основной продукт - диметилсульфидный комплекс $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$. С небольшим выходом выделен биядерный комплекс $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$. Определены оптимальные условия синтеза $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$. В растворе $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО происходит двухстадийное замещение ДМС на ДМСО с образованием $[\text{OsCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^-$.

6. Установлено молекулярное и кристаллическое строение 13 соединений, выявлены новые полиморфные модификации $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$. Две выделенные полиморфные модификации $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ являются редкими внешнесферными изомерами за счет разного вида Н-связи катиона с анионом.

7. Показана каталитическая активность ряда диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия в реакции гидросилилирования, а $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в реакции окисления алифатических и арилаллифатических спиртов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Терёшина Т.А., Попова А.С., Зубавичус Я.В., Хрусталеv В.Н. Кристаллическая структура $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ // Журн.структ. химии, 2019, 60(7), 1134-1138.
2. Rudnitskaya O.V., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Tereshina T.A., Trigub A.L., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N. Osmium(IV) Halide Complexes with Dimethyl Sulfoxide $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsX}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$, X=Cl, Br: Synthesis, Structure, and Properties // ChemistrySelect, 2020, 5(1), 330-334.
3. Rudnitskaya O.V., Tereshina T.A., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Novikov A.S., Tskhovrebov A.G., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N. Monoprotonated Dimethyl Sulfoxide, $[\text{HOSMe}_2]^+$: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Theoretical Studies of $[\text{HOSMe}_2]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // ChemistrySelect, 2021, 6(21), 5211-5217.
4. Rudnitskaya O.V., Tereshina T.A., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Yakushev I.A., Chumakova N.A., Kokorin A.I., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N. Chemical Evolution in Solutions of Ir Complex $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$. Structures of $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$, $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$, $[\text{Me}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$, $[\text{Me}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2[\text{IrCl}_6]$ and Its Os Analogue // Eur. J. Inorg. Chem., 2022, 33, e202200463.

5. Rudnitskaya O.V., Tereshina T.A., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Chumakova N.A., Kokorin A.I., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N. First Iridium(IV) Chloride–Dimethyl Sulfoxide Complex $[H(dmsO)_2][IrCl_5(dmsO-\kappa O)]$: Synthesis and Structure along with Novel Polymorph Modifications of $[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]$ and $[H(dmsO)][trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]$ // ACS Omega, 2023, 8(23), 20569-20578.
6. Терёшина Т.А., Рудницкая О.В., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Хрусталев В.Н. Поведение комплексов осмия и иридия, содержащих протонированный ДМСО, в ацетоне // Тез.докл. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021, 450.
7. Рудницкая О.В., Доброхотова Е.В., Терёшина Т.А., Култышкина Е.К., Пшеничный Д.С. Диметилсульфидные комплексы осмия(IV) - продукты термолитиза содержащих ДМСО соединений // Тез.докл. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021, 322.
8. Minnullina D.R., Tereshina T.A., Rudnitskaya O.V., Kultyshkina E.K., Dobrokhotova E.V. Chemical evolution of $[H(dmsO)_2]_2[IrCl_6]$ in hydrochloric acid // Тез.докл. VI Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 2022, 355.
9. Терёшина Т.А., Рудницкая О.В., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Хрусталев В.Н. Первый хлоридодиметилсульфоксидный комплекс иридия(IV) // Тез.докл. XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 2022, 56.
10. Рудницкая О.В., Терёшина Т.А., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Якушев И.А., Хрусталев В.Н. Строение и свойства $[H(dmsO)_2]_2[IrCl_6]$ // Тез.докл. XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 2022, 57.

Терёшина Татьяна Александровна (Россия)

**Хлоридодиметилсульфоксидные комплексы осмия и иридия:
синтез, строение и свойства**

Впервые проведено систематическое исследование поведения $H_2[MCl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Os, Ir$) в органических растворителях и найдены подходы к синтезу хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV). Определены условия образования и разработаны методики синтеза 6 координационных соединений осмия и иридия. Полученные соединения охарактеризованы различными спектральными методами. Изучено поведение синтезированных координационных соединений в растворах, установлено, что осмий(IV) сохраняет свою степень окисления, а комплексы иридия(IV) легко восстанавливаются до иридия(III). Выделены и идентифицированы методом РСА 12 новых соединений или новых полиморфных модификаций соединений осмия и иридия. Показана обратимая транс-цис изомеризация комплекса иридия(III) $K[IrCl_4(dmsO)_2]$ в диметилсульфоксидном растворе. Установлена каталитическая активность ряда диметилсульфоксидных комплексов осмия и иридия в реакции гидросилилирования, а $[OsCl_4(dms)_2]$ в реакции окисления алифатических и арилаллифатических спиртов.

Tereshina Tatiana Alexandrovna (Russia)

**Chloride dimethyl sulfoxide complexes of osmium and iridium:
synthesis, structure and properties**

For the first time, a systematic study of the behavior of $H_2[MCl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Os, Ir$) in organic solvents was conducted and approaches to the synthesis of iridium(IV) and osmium(IV) chloride dimethyl sulfoxide complexes were found. The conditions of formation have been determined and methods for the synthesis of 6 coordination compounds of osmium and iridium have been developed. The obtained compounds are characterized by various spectral methods. The behavior of synthesized coordination compounds in solutions was studied, it was found that osmium(IV) retains its oxidation state, and iridium(IV) complexes are easily reduced to iridium(III). 12 new compounds or new polymorphic modifications of osmium and iridium compounds were isolated and identified by the X-Ray method. Reversible trans-cis isomerization of the iridium(III) $K[IrCl_4(dms)_2]$ complex is shown in dimethyl sulfoxide solution. The catalytic activity of a number of dimethyl sulfoxide complexes of osmium and iridium in the hydrosilylation reaction has been established, and $[OsCl_4(dms)_2]$ in the oxidation reaction of aliphatic and arylphatic alcohols.