

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

На правах рукописи

Терёшина Татьяна Александровна

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

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата химических наук

1.4.1. Неорганическая химия
«Химические науки»

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Рудницкая О.В.

**Москва
2024**

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)	8
1.1.1. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)	8
1.1.2. СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)	11
1.1.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)	13
1.1.4. СОСТОЯНИЕ ХЛОРИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III) В РАСТВОРАХ	21
1.2. ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ	25
1.2.1. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ	25
1.2.2. СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ	27
1.2.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV)	30
1.2.4. СОСТОЯНИЕ ХЛОРИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV) В РАСТВОРАХ	34
1.3. ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД КАК ЛИГАНД	38
1.4. КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ	40
1.4.1. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ	40
1.4.2. СОСТОЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir(III) В РАСТВОРАХ	44
1.5. КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ	46
1.5.1. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ	46
1.5.2. СОСТОЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ В РАСТВОРАХ	49
1.5.3. ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В КОМПЛЕКСАХ ОСМИЯ	51
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПРЕПАРАТЫ	53
2.2. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ И ИРИДИЯ	55
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	62
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	66
3.1. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $[H(dmso)_2]_2[MCl_6]$ ($M = Ir, Os$)	66
3.1.1. СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ $[H(dmso)_2]_2[MCl_6]$ ($M = Ir, Os$)	66
3.1.2. СТРОЕНИЕ $[H(dmso)_2]_2[IrCl_6]$	68
3.1.3. СОСТОЯНИЕ $[H(dmso)_2]_2[MCl_6]$ ($M = Ir, Os$) В РАСТВОРАХ И ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	69
3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУТИ СИНТЕЗА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(IV)	88
3.2.1. ПОВЕДЕНИЕ $[OsCl_6]^{2-}$ И $[IrCl_6]^{2-}$ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ	88
3.2.2. ПОВЕДЕНИЕ $[OsCl_6]^{2-}$ И $[IrCl_6]^{2-}$ В АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ	90

3.3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$)	96
3.3.1. СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$)	96
3.3.2. СТРОЕНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$)	98
3.3.3. СОСТОЯНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ В РАСТВОРАХ	99
3.4. ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III)	104
3.4.1. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)	104
3.4.2. СТРОЕНИЕ $\text{A}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$, $\text{A} = [\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+$	107
3.4.3. СТРОЕНИЕ $\text{mer-}[\text{IrCl}_3(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_3]$	111
3.4.4. СОСТОЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) В РАСТВОРАХ	112
3.5. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	118
3.5.1. ТЕРМОЛИЗ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$	118
3.5.2. СТРОЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ	122
3.5.3. СОСТОЯНИЕ $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ В РАСТВОРАХ	125
3.6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ И ИРИДИЯ	130
ВЫВОДЫ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	136

ВВЕДЕНИЕ

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. Упоминая 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 хлориδοкомплексов 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 галогенидодиметилсульфоксидные комплексы, содержащие осмий(II), осмий(III) и осмий(IV), наиболее изученными являются комплексы осмия(II). Синтезированы галогенидодиметилсульфоксидные 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 арилалифатических 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 арилалифатических 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 $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$.

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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)

Галогенидокомплексы иридия известны уже более 200 лет, и в основном хорошо изучены для металла в степени окисления +4 и +3.

С.Теннант получал хлориδοкомплексы иридия уже в ходе открытия иридия. В 19 веке синтезировали и изучали галогенидокомплексы иридия Л.-Н. Воклен, Й.Я. Берцелиус, К.К. Клаус и другие выдающиеся химики своего времени [1,2], но, пожалуй, наиболее систематически развил химию галогенидокомплексов иридия в начале 20 века М. Делепин [3-5]. Его методики синтезов используются до сих пор.

1.1.1. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)

Моноядерные галогенидокомплексы

Одним из основных методов синтеза *хлориδοкомплексов иридия(IV)* является хлорирование смеси металлического иридия с соответствующим хлоридом щелочного металла при температуре 300° - 650°C, растворение продукта хлорирования в воде и кристаллизация из водного раствора. Таким способом получены соли $A_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$ ($A = Li^+, Na^+$) [2,5-8] и $K_2[IrCl_6]$ [9]. Наиболее часто используют хлорирование смеси иридия с хлоридом натрия и калия.

Иногда этот процесс разделяют на два этапа, вначале хлорируют металлический иридий, а затем в солянокислом растворе, в присутствии хлора, добавляют хлорид щелочного металла [2,5,10-12].

Еще одним методом синтеза хлориδοкомплексов иридия(IV) является процесс спекания металлического иридия с пероксидом бария, растворения продукта в HCl, фильтрация от выделившейся кремниевой кислоты и непрореагировавшего иридия, осаждения Ba^{2+} серной кислотой и отделения $BaSO_4$. Фильтрат представляет собой раствор гексахлоридоиридиевой кислоты $H_2[IrCl_6]$, при добавлении к которому галогенидов щелочных металлов получают соответствующие соли иридия(IV) [13]. При упаривании раствора получают гексахлоридоиридиевую кислоту $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$.

Кислоту можно получить также из растворов солей путем ионного обмена или разложением иона аммония в $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ царской водкой [14]; последующее добавление АХ дает соль $\text{A}_2[\text{IrCl}_6]$ [5,15].

Менее растворимые соли $\text{A}_2[\text{IrCl}_6]$ могут быть получены путем обмена натрия в $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и калия в $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ на другие катионы ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$) [3-5,9,16-20].

Растворимость солей, содержащих в своем составе $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ион, понижается при увеличении размера катиона: натриевая соль хорошо растворима в воде, напротив, цезиевая соль обладает низкой растворимостью и легко выделяется из растворов [5,13].

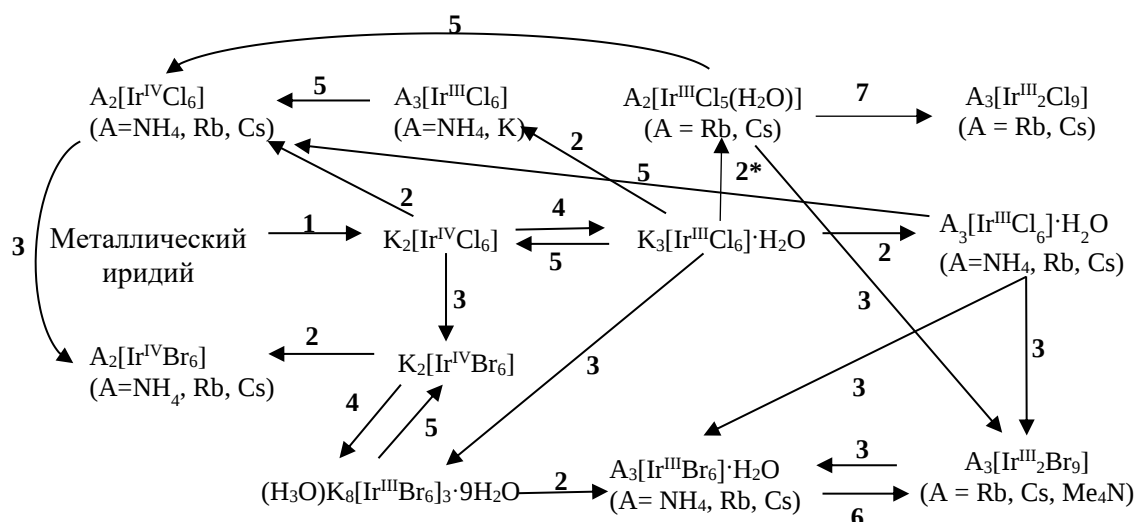
Гексахлориδοкомплексы иридия(III) $\text{A}_3[\text{IrCl}_6]$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{A}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$), $\text{A}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) получают восстановлением соответствующих гексахлориδοиридов(IV), используя $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [3,5,8,13], H_2 [5], NO_2^- [21] Fe^{2+} [22], аскорбиновую кислоту [23], гидразин [24]; взаимодействием полученной из $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ или $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ в результате ионного обмена кислоты $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$ с хлоридами $\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ [15,25] или замещением иона натрия в $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ на ион щелочного металла [18].

$\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ можно получить хлорированием смеси металлического иридия с NaCl при 800°C , нагреванием смеси $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ с NaCl при 600°C , IrCl_3 с NaCl при 500°C с последующим растворением продукта хлорирования в воде и кристаллизацией из водного раствора [2,17].

Восстановлением гексахлориδοиридов(IV), обычно щавелевой кислотой, сопровождающимся выдерживанием или кипячением растворов для протекания акватации, получены соли **пентахлориδοакваиридата(III)** состава $\text{A}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) [3,5,21,26]. Для очистки от примеси образующихся гексахлориδοиридов(III) предлагается перекристаллизация из водного раствора [5].

Другой путь получения $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ – акватация в результате длительного выдерживания водного раствора $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ [27].

Представленная ниже схема отображает основные этапы получения галогениδοкомплексов иридия [15].



Реакции: **1** (a) KCl/Cl₂, (b) HCl/H₂O; **2** (a) H⁺ обмен, (b) добавление AgCl; **2*** дать отстояться водному раствору перед добавлением AgCl; **3** HBr/H₂O/нагревание; **4** (a) C₂O₄²⁻/H₂O/80°, (b) HX/H₂O; **5** O₂/H₂O/HX; **6** H₂O/нагревание (для соли Rb); **7** вакуум/нагревание до 350°

Гексабромидокомплексы иридия(III) и иридия(IV) получают путем многократной обработки соответствующих хлориδοкомплексов раствором HBr [2,9,19,25,28]. Для сохранения с.о. Ir(IV) добавляют бром [29]. Обработка $A_2[IrCl_6]$ (A = K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺) HBr дает $A_2[IrBr_6]$ [2,9,19,25,28], а $K_3[IrCl_6] \cdot H_2O$ - $(H_3O)K_8[IrBr_6]_3 \cdot 9H_2O$ [15]. Бромидокомплексы иридия(III) получают также восстановлением бромидокомплексов иридия(IV), так при восстановлении $K_2[IrBr_6]$ оксалатом калия получен $(H_3O)K_8[IrBr_6]_3 \cdot 9H_2O$, а при восстановлении аскорбиновой кислотой - $K_3[IrBr_6]$ [23].

Биядерные галогенидокомплексы

Известны биядерные хлориδοкомплексы иридия(III) состава $A_3[Ir_2Cl_9]$ (A = K⁺, Rb⁺, Cs⁺) и $K_4[Ir_2Cl_{10}]$.

При нагревании аквахлориδοкомплекса $K_2[IrCl_5OH_2]$ при 280-290°C отщепляется молекула воды и образуется соединение, которому приписана формула $K_4[Ir_2Cl_{10}]$ [27].

Нагреванием аквахлориδοкомплексов $A_2[IrCl_5OH_2]$ (A = K⁺, Rb⁺, Cs⁺) в вакууме до 350°C получены не очень чистые комплексы $A_3[Ir_2Cl_9]$ [15].

В чистом виде биядерные комплексы $A_3[Ir_2X_9]$ ($A = K^+, Cs^+$, тетраалкиламмоний; $X = Cl^-, Br^-$) синтезируют в малополярном органическом растворителе. Восстановлением $(TBA)_2[Ir^{IV}X_6]$ в дихлорметане или растворением $(TBA)_3[Ir^{III}X_6]$ в дихлорметане получают $(TBA)_3[Ir_2^{III}X_9]$, при обработке которого спиртовым раствором CCl_3COOH ($A = K^+, Cs^+$) происходит замещение тетрабутиламмония на катион калия или цезия [30].

Бромидные биядерные комплексы $A_3[Ir_2Br_9]$ ($A = Rb^+, Cs^+$) также получают путём обработки соответствующих мооядерных хлоридных комплексов бромоводородной кислотой. Выделенный в твердую фазу продукт, зачастую, представляет собой смесь $A_3[Ir_2Br_9]$ и $A_3[IrBr_6] \cdot H_2O$ [15].

1.1.2. СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)

Большинство безводных гексагалогенидных комплексов иридия(IV) $A_2[IrX_6]$ ($X = Cl^-, A = NH_4^+, Cs^+, K^+$; $X = Br^-, A = H_3O^+, K^+, NH_4^+$) кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (таблица 1.1) и содержат правильные октаэдры $\{IrCl_6\}$, в то время как натриевая соль $Na_2[IrCl_6]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ и имеет искаженный октаэдр [17,31-36].

В кристаллогидратах $Na_2[IrCl_6] \cdot 2H_2O$ и $Na_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$ ионы натрия окружены молекулами воды, в результате чего образуются многогранники $\{NaCl_4O_2\}$ и $\{NaClO_5\}$, что приводит к значительному искажению октаэдров $\{IrCl_6\}$ по сравнению с безводной солью, а также удлинению соседних расстояний Ir-Ir (рисунок 1.1).

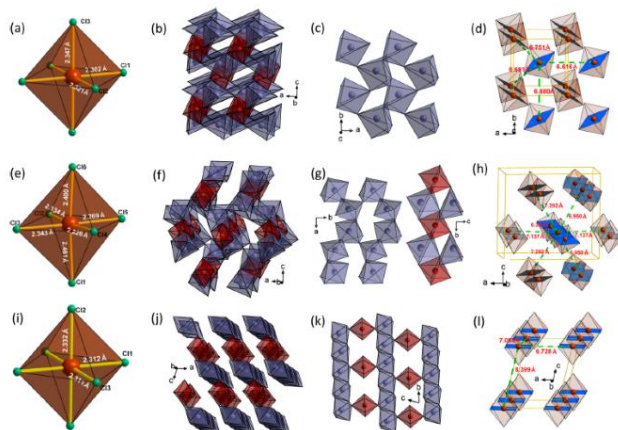


Рисунок 1.1. Проекция кристаллических структур $Na_2[IrCl_6] \cdot xH_2O$ ($x = 0, 2, 6$). Показаны координационное окружение атомов Ir, диаграммы упаковки, структуры слоев и расстояния $Ir \cdots Ir$ между соседними атомами Ir в соединениях $Na_2[IrCl_6]$ (a–d), $Na_2[IrCl_6] \cdot 2H_2O$ (e–h) и $Na_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$ (i–l) [31].

Кристаллографические данные для галогенидокомплексов иридия(IV) представлены в таблице 1.1.

Кристаллографические данные для гексагалогенидокомплексов иридия(IV)

Соединение	Пр.групп а	Параметры решетки (Å)	Ir–X (Å)	Лит-ра	
Na ₂ [IrCl ₆]	<i>P</i> 2 ₁ /n	a = 6.61595(19); b = 6.88012(19); c = 9.4657(3); β = 90.741(2)	2.302, 2.321, 2.347	[31]	
Na ₂ [IrCl ₆]·2H ₂ O	<i>Pca</i> 2 ₁	a = 13.5320(11); b = 6..3906(4); c = 12.1180(8);	2.13, 2.226, 2.269, 2.343, 2.440, 2.461	[31]	
Na ₂ [IrCl ₆]·6H ₂ O	<i>P</i> -1	a = 6.72772(15); b = 7.08849(16); c = 8.39915(19); α = 78.0414(19); β = 98.9526(19); γ = 72.2842(14)	2.311, 2.312, 2.332	[31]	
		a = 6.7339(6); b = 7.0946(6); c = 8.4016(6); α = 102.014(3); β = 98.830(3); γ = 107.726(3)		[32]	
(NH ₄) ₂ [IrCl ₆]	<i>Fm</i> $\bar{3}$ m	a = 9.87	2.467	[33]	
		a = 9.862		[17]	
		a = 9.8663(1)		[32]	
K ₂ [IrCl ₆]		a = 9.761		[17]	
		a = 9.77050(3) (300 K)	2.3164(10)	[34]	
		a = 9.7720(2) (комн. t°)		[32]	
		a = 9.66289(3) (20K)	2.3224(11)	[34]	
		a = 9.6634(1) (0.3 K)	2,320(1)	[32]	
Rb ₂ [IrCl ₆]		a = 9.916		[17]	
Cs ₂ [IrCl ₆]		a = 10.205		[17]	
		a = 10.2119(8) (22°C)	2.332(2)	[35]	
(H ₃ O) ₂ [IrBr ₆]		a = 10.274(2)	2.515(1)	[35]	
(NH ₄) ₂ [IrBr ₆]		a = 10.440(2)	2.549(3)	[35]	
K ₂ [IrBr ₆]			a = 10.3120(2) (комн. t°)		[32]
			a = 10.29266(2) (270 K)	2.466(2)	[36]
			a = 10.2670(2) (200 K)	2.461(2)	[32]
	<i>P</i> 4/mnc		a = b = 7.18558(8), c = 10.39521(14); (140 K)		[36]
	<i>P</i> 2 ₁ /n	a = b = 7.13121(10) c = 10.39521(14); β = 90.2857(5) (20 K)		[36]	
		a = 7.1158(2); b = 7.1248(2); c = 10.4641(2); β = 90.404(3) (1.5 K)	2.481(6), 2.488(6), 2.477(2)	[32]	

В то же время анионы иридия(III) $[\text{IrX}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) и в безводных солях, и в кристаллогидратах имеют далеко не идеальное октаэдрическое строение (таблица 1.2).

В анионах $[\text{IrCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ атом иридия смещается из плоскости, которую образуют 4 атома хлора, в сторону аксиального атома хлора. Связь Ir–Cl в *транс*-положении к молекуле воды короче, чем длины связей Ir–Cl, составляющих экваториальную плоскость [39, 40].

Кристаллографические данные для галогенидокомплексов иридия(III)

Соединение	Пр.группа	Параметры решетки (Å)	Ir–X (Å)	Лит-ра
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$	<i>P</i> -1	$a = 12.60(3); b = 7.23(2);$ $c = 7.50(2); \alpha = 119.2(5);$ $\beta = 91.6(5); \gamma = 106.7(5)$		[37,38]
$\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$	<i>P</i> ₂ /c	$a = 12.500(7); b = 7.423(5);$ $c = 11.833(1); \beta = 108.48(6)$	2.352(5), 2.352(4), 2.357(4), 2.373(4)	[39]
$\text{K}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>P</i> bcn	$a = 12.436(3); b = 15.682(3);$ $c = 12.072(2); (25^\circ\text{C})$	2.383(3), 2.358(3), 2.336(3), 2.387(3), 2.367(3), 2.378(3)	[37,38]
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>P</i> nma	$a = 12.229(2); b = 7.011(1);$ $c = 14.088(2); (24^\circ\text{C})$	2.354(2), 2.380(2), 2.365(2), 2.369(2)	[37,38]
$\text{Rb}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$a = 12.28(3); b = 7.02(2);$ $c = 14.16(3);$		[37,38]
$\text{Cs}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$a = 12.55(3); b = 7.20(2);$ $c = 14.83(3);$		[37,38]
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$a = 12.67(3); b = 7.39(2);$ $c = 14.95(3);$		[37,38]
$\text{Rb}_3[\text{IrBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$a = 12.768(2); b = 7.391(1);$ $c = 14.982(2); (25^\circ\text{C})$	2.497(5), 2.512(5), 2.510(4), 2.512(4)	[37,38]
$(\text{H}_3\text{O})\text{K}_8[\text{IrBr}_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<i>P</i> bam	$a = 15.26(3); b = 16.52(3);$ $c = 9.30(2)$		[37,38]
$\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{OH}_2)]$	<i>P</i> nma	$a = 13.613(3); b = 9.391(2);$ $c = 7.186(2);$	2.322(1), 2.347(1), 2.346(2), 2.360(2)	[40]
$\text{Rb}_2[\text{IrCl}_5(\text{OH}_2)]$		$a = 13.84(3); b = 9.67(2);$ $c = 7.23(2);$		[37]
$\text{Cs}_2[\text{IrCl}_5(\text{OH}_2)]$	<i>C</i> mcm	$a = 7.372(1); b = 17.283(3);$ $c = 8.014(2); (23^\circ\text{C})$	2.315(7), 2.350(4)	[39]

1.1.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III)

Колебательные спектры

Октаэдрические молекулы типа MX_6 имеют шесть нормальных колебаний. Колебания ν_1 , ν_2 и ν_5 активны в спектрах КР, а колебания ν_3 и ν_4 — в ИК спектрах. В ИК спектрах комплексов иридия(IV) состава $\text{A}_2[\text{IrX}_6]$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+$, K^+ , Cs^+ , Rb^+ ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) присутствуют по две интенсивные полосы в области 300-330 и 180-190 см^{-1} для $\text{X} = \text{Cl}^-$ и 220-230 и 120-125 см^{-1} для $\text{X} = \text{Br}^-$ (таблица 1.3). Увеличение массы галогенида в бромидокомплексах приводит к уменьшению частот колебаний по сравнению со спектрами хлориδοкомплексов. При замене внешнесферного катиона на БОЛЬШОЙ, наблюдается понижение частот колебаний.

Таблица 1.3.

Максимумы полос (см^{-1}) в ИК и КР спектрах
гексагалогенидоиридат(IV) (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	Т, К	КР			ИК		Лит-ра
		ν_1	ν_2	ν_5	ν_3	ν_4	
$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	300	352	—	188	333	182	[19]
$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$		—	—	—	327	192	[41]
$\text{Rb}_2[\text{IrCl}_6]$					330	183	[37]
$\text{Cs}_2[\text{IrCl}_6]$	300	341		177	321	182	[19]
$\text{Cs}_2[\text{IrCl}_6]^*$	80	342.3	294.2	175.0			[20]
$\text{Cs}_2[\text{IrCl}_6]^{**}$	80	330	307	162	296	177	[23]
$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	300	216	178	162	233	124	[19]
$\text{Rb}_2[\text{IrBr}_6]$	300	213	177		230	123	[19]
$\text{Cs}_2[\text{IrBr}_6]$	300	207	173	—	225	123	[19]

* в таблетке CsCl

** в полиэтиленовых пленках

Гексагалогенидокомплексы иридия(III) характеризуются более сложным видом ИК и КР спектров по сравнению со спектрами $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (таблица 1.4), что говорит о понижении симметрии координационного полиэдра.

Таблица 1.4.

Максимумы полос в ИК ($100\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и КР ($100\text{--}400\text{ см}^{-1}$) спектрах
гексагалогенидоиридат(III) (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	Т, К	КР			ИК		Лит-ра
		ν_1	ν_2	ν_5	ν_3	ν_4	
$\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$	300	323	303	161	309 (281)	200 (184)	[19]
$\text{K}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296	—	—	—	(310), 299, (285)	184	[5]
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$	296	322	290	—	302	200	[37,42]
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296	323	292	—	302, 292	197	[37,42]
$\text{Rb}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296				298	195, 180	[37]
	179				325, 309, 294	199, 182, 170	
$\text{Cs}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296				316, 290	190, 177	[37]
	179				320, 304, 292	194, 179, 171	[37]
$\text{K}_3[\text{IrBr}_6]$	300	200	184	—	219	140	[19]
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296				220	155	[37]
	179				220	168	[37]
$\text{Rb}_3[\text{IrBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296				216	132	[37]
	179				224, 196, 200, 190	145, 134	[37]
$\text{Cs}_3[\text{IrBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	296				226, 213	130	[37]
	179				228, 222, 193	123, 133	[37]

В спектрах кристаллогидратов наблюдаются полосы валентных в области $3300\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ и деформационных в области $1590\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ колебаний О-Н связей воды.

В ИК спектрах аквахлоридокомплекса иридия(III) $K_2[IrCl_5(OH_2)]$ присутствуют полосы поглощения связи Ir-Cl при 311 и 333 cm^{-1} (экваториальная и аксиальная) и Ir-O при 458 cm^{-1} . К деформационным колебаниям связей Ir-Cl-O и Cl-Ir-Cl отнесены полосы при 226 и 172 cm^{-1} , соответственно. Также наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний воды в области 3350 и 1628 cm^{-1} , соответственно [27]. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и в спектрах соединений $Rb_2[IrCl_5(OH_2)]$ и $Cs_2[IrCl_5(OH_2)]$ [37].

В спектрах биядерных соединений $A_3[Ir_2X_9]$ ($A = Rb^+, Cs^+$; $X = Cl^-, Br^-$) наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний Ir-X (концевые и мостиковые) для хлоридов 330-340 cm^{-1} и 260-270 cm^{-1} , а для бромидов при 220-240 cm^{-1} и 175-190 cm^{-1} , соответственно. Деформационные колебания связей X-Ir-X для хлорид- и бромид содержащих соединений находятся в области 100-180 cm^{-1} и 95-125, соответственно [37].

ИК спектр биядерного комплекса иридия $K_4[Ir_2Cl_{10}]$ содержит полосы валентных Ir-Cl_{конц.} (300-325 cm^{-1}) и деформационных Cl-Ir-Cl (172-185 cm^{-1}) колебаний. Поглощение мостиковых связей иридий-хлор проявляется в области 264-274 cm^{-1} [27].

Магнитные свойства

Октаэдрические галогенидные комплексы Ir(IV) имеют электронную конфигурацию ц.а. t_{2g}^5 , это парамагнитные молекулярные системы. Исследования магнитной восприимчивости показали, что соли иридия(IV) имеют эффективный магнитный момент, равный 1.6-1.8 μ_B (таблица 1.5), что соответствует значению для одного неспаренного электрона (1.73 μ_B) [9,12,26,31,32,34,36]. При диамагнитном разбавлении (твердые растворы $K_2[PtCl_6]/K_2[IrCl_6]$) магнитный момент увеличивается [12]. Аналогичный эффект наблюдается и в солянокислом растворе [26].

Октаэдрические комплексы иридия(III), t_{2g}^6 -конфигурация, являются диамагнитными [26].

В работе [43] было показано, что соли $K_2[IrCl_6]$ и $(NH_4)_2[IrCl_6]$ при температурах жидкого гелия являются антиферромагнетиками. Это заключение было подтверждено изучением ЭПР и ЯКР спектров [44,45].

Значения эффективных магнитных моментов
галогенидокомплексов иридия(IV)

Соединение	Эффективный магнитный момент, μ_B	Лит-ра
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	1.58 (порошок); 1.75 (в 1 моль/л HCl)	[26]
	1.67 (комнатная температура, порошок)	[31]
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.74 (комнатная температура, порошок)	[31]
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.57 (комнатная температура, порошок)	[31]
$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	1.65 (комнатная температура, порошок)	[9]
	1.72 (298 K); 1.71 (224 K); 1.44 (90 K)	[12]
	1.73 (порошок)	[34]
	1.59 (выше 100 K, порошок)	[32]
$(\text{NH}_4)_2[\text{IrBr}_6]$	1.77 (комнатная температура, порошок)	[9]
	1.57 (выше 100 K, порошок)	[32]
$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	1.68 (170 K, порошок)	[36]
	1.54 (выше 100 K, порошок)	[32]

Натриевые соли $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при низкой температуре являются антиферромагнетиками со «скошенной структурой» (ферримагнетиками) [31]. А вот гидратация иона натрия в $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вызывает структурные изменения не только в локальном окружении октаэдров $\{\text{IrCl}_6\}$ и расстояниях Ir–Ir, но и в магнитном поведении. $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 1.8 K является парамагнетиком [31].

В ранней работе [44] при рабочей частоте 24 ГГц не было зафиксировано резонансных сигналов кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ ни при комнатной температуре, ни в антиферромагнитном состоянии. В высоких полях (частота 363 ГГц) спектры ЭПР порошков $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ представляют собой единственную линию, характеризующуюся $g = 1.79(1)$ с ширинами 0.93 и 1.23 Т, соответственно [46].

Большинство работ по изучению спектров ЭПР гексагалогенидоиридов(IV) выполнено на монокристаллах диамагнитно разбавленных образцов, иридий вводился в изоструктурную соль платины [44,47,48] или $\text{Cs}_2[\text{HfCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{ZrCl}_6]$ [49]. В сильно разбавленных кристаллах, содержащих $[\text{Ir}, \text{PtX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; Ir:Pt = 1:200) кубические аммонийная и калийная соли характеризуются изотропными линиями, триклинные кристаллы гексагидратов натриевых солей – анизотропным сигналом с тремя g -факторами, $\text{K}_2[\text{Ir}, \text{PtBr}_6]$ – сигналом, характерным для аксиального искажения октаэдра (таблица 1.6) [47,48]. В спектрах наблюдается сверхтонкая

структура не только от ядра иридия, но и от ядер хлора, что свидетельствует о делокализации части электронной плотности на атомах хлора.

ЭПР спектры ионов Ir^{4+} , находящихся в монокристаллах $\text{Cs}_2[\text{HfCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{ZrCl}_6]$, представляют собой набор двух групп линий с относительной интенсивностью 2:3 и с четырьмя сверхтонкими линиями в каждой группе [49].

Спектр ЭПР замороженного раствора $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ в HCl представляет собой единственную линию, характеризующуюся значением $g = 1.802$ [50].

Таблица 1.6.

Значения g факторов в спектрах ЭПР галогенидокомплексов иридия(IV)

Соль	Значение g факторов	Лит-ра
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ir,PtCl}_6]$	1.775 ± 0.01 (Ir:Pt = 1:200)	[47]
	1.786 ± 0.004 (Ir:Pt = 1:200)	[48]
	1.79 ± 0.01 (Ir:Pt = 1:20)	[44]
$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$	$1.79(1)$ (порошок, 50 К)	[46]
$\text{Na}_2[\text{Ir,PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$g_x = 2.20 \pm 0.02; g_y = 2.07 \pm 0.02; g_z = 1.05 \pm 0.05; (\text{Ir:Pt} = 1:200)$	[47]
	$g_x = 2.168 \pm 0.005; g_y = 2.078 \pm 0.005; g_z = 1.050 \pm 0.003; (\text{Ir:Pt} = 1:200)$	[48]
$\text{K}_2[\text{Ir,PtCl}_6]$	1.79 ± 0.005 (Ir:Pt = 1:200)	[48]
	1.79 ± 0.01 (Ir:Pt = 1:20)	[44]
$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	$1.79(1)$ (порошок, 50 К)	[46]
$\text{Na}_2[\text{Ir,PtBr}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$g_x = 2.25 \pm 0.02; g_y = 2.21 \pm 0.02; g_z = 0.75 \pm 0.10; (\text{Ir:Pt} = 1:200)$	[47]
$\text{K}_2[\text{Ir,PtBr}_6]$	$g_x = g_y = 1.87 \pm 0.04; g_z = 1.60 \pm 0.10; (\text{Ir:Pt} = 1:200)$	[47]

Электронные спектры поглощения

Водные растворы

Первые ЭСП гексахлориридат-ионов были зарегистрированы А.В. Бабаевой [51,52]. Спектр водного раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ содержал в видимой области две интенсивные полосы поглощения при 424 и 490 нм. Позднее Инамюра и Кондо показали, что первая полоса является дублетом [53]. Спектры были интерпретированы Йоргенсенем в рамках теории поля лигандов [54-56]. Электронные спектры поглощения гексахлориридат(IV) ионов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ содержат полосы переноса заряда лиганд – металл (LMCT) в ультрафиолетовой и видимой областях и полосы d-d переходов (рисунок 1.2).

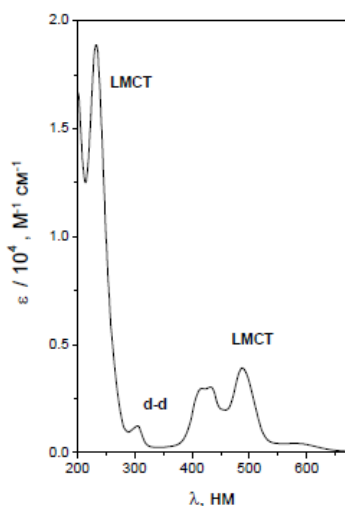


Рисунок 1.2. Электронный спектр поглощения $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в воде [57].

Параметры ЭСП $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов по форме и положению максимумов полос у разных авторов совпадают, однако в ряде случаев наблюдаются значительные различия в значениях молярных коэффициентов поглощения (таблица 1.7).

Таблица 1.7.

ЭСП свежеприготовленных растворов солей, содержащих гексагалогенидоиридаты(IV) и (III)

Ион	Соединение	Растворитель	λ_{max} , нм (ϵ , моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)	Лит-ра
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O подкисл.	490(4360), 424(3800),	[52]
	$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$	H_2O	488(3970), 434(2970), 418(2870)	[62]
	$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2-12 моль/л $\text{HCl} + \text{Cl}_2$	590(410), 434(2560), 306(1180), 487(3280), 410(2410), 232(21600)	[54]
		0-2.5 моль/л HClO_4 (или HCl) и 0-1.2 моль/л NaClO_4 (или NaCl) в р-ах насыщ. Cl_2	487(4050)	[21]
	$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	H_2O	487(4075)	[63]
	$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	H_2O	490(3920)	[64]
$[\text{IrBr}_6]^{2-}$	$\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$	0.1-1 моль/л HClO_4	696(2660), 676(1710), 547(1820), 584(3870), 512(2260)	[65]
		H_2O	730(2700), 690(3600), 676(3700), 583(5700), 543(2800), 510(3300)	[37]
$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$	H_2O	418(102), 359(85)	[52]
	$\text{K}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2O , 4 моль/л HCl	615(7,5), 560(10), 415(76), 356(64)	[58]
	$\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$	H_2O	419(83), 360(66)	[27]
$[\text{IrBr}_6]^{3-}$	$\text{Na}_3[\text{IrBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	H_2O	645(12), 585(16), 442(175), 380(145), 270(12000), 241(20000)	[66]
	$(\text{H}_3\text{O})\text{K}_8[\text{IrBr}_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	H_2O	435(210), 375(170)	[37]

Одноэлектронный окислитель $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, часто в форме натриевой соли, применяется для определения кинетики окисления органических и неорганических веществ. Исследователи обычно используют коммерческий препарат и контролируют его чистоту по полосе поглощения водного раствора при 488-489 нм. В большинстве случаев $\varepsilon = 4050\text{-}4075 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$.

Электронные спектры поглощения гексахлориридат(III) ионов $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ в видимой области содержат лишь малоинтенсивные полосы d-d переходов [21,27,52,58-61], их интенсивность в десятки раз меньше, чем для $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (таблица 1.7), и они практически не заметны на фоне ЭСП комплексов иридия(IV).

При замещении Cl^- в гексахлориокомплексе иридия(III) на H_2O происходит смещение максимумов поглощения в более коротковолновую область. В ЭСП водного раствора аквахлориокомплекса $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{OH}_2)]$ присутствуют полосы при 347 нм ($\varepsilon = 101$) и 405 нм ($\varepsilon = 99$) [27].

ЭСП водного раствора $\text{K}_4[\text{Ir}_2\text{Cl}_{10}]$ характеризуется сильным поглощением в области 280-300 нм и полосой поглощения с максимумом 410 нм ($\varepsilon = 172$). При хранении раствора происходит уменьшение интенсивности и смещение максимума в коротковолновую область, что, по-видимому, свидетельствует о протекании процесса аквафикации [27].

Соли, содержащие в своем составе биядерный анион $[\text{Ir}_2\text{X}_9]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ – зеленого цвета, Br – коричневого) неустойчивы даже в твердом состоянии. Имеются противоречивые данные по их ЭСП в поликристаллическом состоянии [30,37].

Растворы в органических растворителях

Соли гексагалогенидоиридат(III) щелочных металлов плохо растворимы во многих органических растворителях, поэтому чаще изучают растворы солей с органическими катионами. Одной из первых работ была работа Йоргенсена [67], в которой он исследовал зависимость смещения полос поглощения $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{IrX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) от природы растворителя.

Количественных данных по ЭСП $[\text{IrX}_6]^{2-}$ в органических растворителях мало, а для $[\text{IrX}_6]^{3-}$ нами не найдено. Охарактеризованы спектры $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в метаноле [68]

и ацетонитриле [69]. В остальных случаях либо дается только положение максимума наиболее интенсивной полосы, либо рисунок ЭСП [67,70-72].

Электронные спектры поглощения растворов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле и ДМСО отличаются по форме от спектров водных и спиртовых растворов, в них отсутствует расщепление полосы переноса заряда с максимумом при 435 нм и меняется соотношение интенсивностей полос (рисунок 1.3).

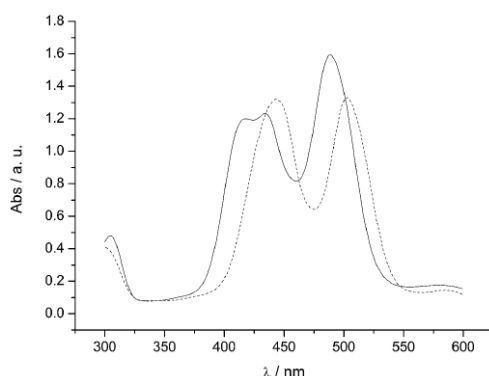


Рисунок 1.3. ЭСП $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в 1 моль/л HCl (-) и в ДМСО (---) [72].

Количественных ЭСП $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ в органических растворителях нами не найдено. Имеются рисунки спектров в ацетонитриле с максимумами полос поглощения [73,74] и в дихлорэтано [67] с отнесением полос, а также рисунок спектра в хлороформе [74].

1.1.4. СОСТОЯНИЕ ХЛОРИДОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) И ИРИДИЯ(III) В РАСТВОРАХ

Иридий(IV) – сильный окислитель и легко восстанавливается до иридия(III). В справочниках В. Латимера и Ю.Ю. Лурье для пары $[\text{IrCl}_6]^{2-}/[\text{IrCl}_6]^{3-}$ приводится стандартный электродный потенциал 1.017 В [75,76], взятый из ранних работ [14,77]. Однако, в большинстве работ приводятся меньшие значения (таблица 1.8). И в своем обзоре Голдберг и Хеплер [78] приводят как более вероятный потенциал из работы [79], равный 0.867 В. Повышенные значения потенциалов объясняют использованием растворов, в которых прошла частичная акватация [23,80].

Потенциал возрастает с увеличением ионной силы раствора [79].

Формальные окислительно-восстановительные потенциалы пары $[\text{IrCl}_6]^{2-}/[\text{IrCl}_6]^{3-}$

Среда	Температура	Потенциал, В	Лит-ра
1 моль/л NaCl	25°C	0.983-0.963	[8]
1 моль/л NaCl	25°C	0.933±0.004	[80]
1 моль/л HCl	25°C	0.932±0.002	[80]
1 моль/л HCl+0,04 моль/л CuSO ₄	25°C	0.931	[81]
1 моль/л (HClO ₄ + H ₂ SO ₄)	22°C	0.957	[82]
1 моль/л HCl+5 моль/л HClO ₄	50°C	0.946±0.004	[83]
6 моль/л HCl	50°C	0.946±0.004	[83]
0,1 моль/л NaClO ₄ или NaCl	25°C	0.899	[84]
0,1 моль/л NaClO ₄	25°C	0.892±0.002	[85]
0,1 моль/л Na ₂ SO ₄		0.908	[23]

В нейтральных и слабокислых растворах происходит медленное восстановление Ir(IV) до Ir(III) [21,86,87], предполагается [86], что оно проходит по реакции:

$$2 [\text{IrCl}_6]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 [\text{IrCl}_6]^{3-} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$$

Скорость восстановления увеличивается с ростом pH [87] и повышением температуры [88].

Показано, что восстановление $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ происходит и в 6 моль/л HCl [89]. По другим данным, растворение $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ в 6 моль/л HCl сопровождается полным окислением в $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ [90].

В очень кислых средах Ir(III) окисляется до Ir(IV). Например, через 5 дней выдержки в растворе $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ в 10 моль/л HCl фиксируется примерно 1% Ir(IV) [58]. При растворении $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ в конц. HClO₄ или HCl при комнатной температуре сразу происходит частичное окисление до $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, выдержка раствора или нагревание приводят к полному окислению [91].

Подвижность окислительно-восстановительного равновесия между хлориδοкомплексами Ir(III) и Ir(IV) оказывает значительное влияние на их поведение в растворах.

Кроме окислительно-восстановительных процессов, в растворах галогенидокомплексов иридия протекают реакции замещения во внутренней сфере, в первую очередь, на молекулы воды.

Поведение гексахлориδοкомплексов Ir(IV) и Ir(III) в водных растворах при комнатной температуре и при нагревании изучалось методами измерения

электропроводности [92,93], pH [94], потенциометрии [80,83,95,96], спектрофотометрии [21,58,59,88,97-99], ионного обмена [21,59,97,98], электрофореза [86,87,90,100], ЭПР [50], кинетическим методом [101]. Несмотря на большое число исследований, остается еще много непонятного и противоречивого [102].

В нейтральном водном растворе $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ион достаточно устойчив к замещению во внутренней сфере, но при нагревании при 80°C через 24 ч переходит в синий осадок [98], а при 170°C в течение часа в черный осадок [99].

Замещение во внутренней сфере значительно более характерно для $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Кинетика акваатации была исследована в кислотных растворах с разной ионной силой при 25°C и 50°C методами спектрофотометрии [21,59,97], потенциометрии [80,83,95,96], электрофореза [86,100]. При использовании электрофореза содержание форм иридия определяли методом нейтронной активации [86,100].

Продукты акваатации $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ получены при нагревании растворов с последующим ионообменным разделением смесей и химическим анализом фракций [59,97]. ЭСП аквахлориδοкомплексов иридия(III) $[\text{IrCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-n}$ ($3 \geq n \geq 0$) близки по форме и имеют низкие молярные коэффициенты поглощения в видимой области, поэтому для определения констант скорости акваатации комплексы иридия(III) окисляли хлором, получая при этом соответствующие аквахлориδοкомплексы иридия(IV) (рисунок 1.4., [21,59,97]).

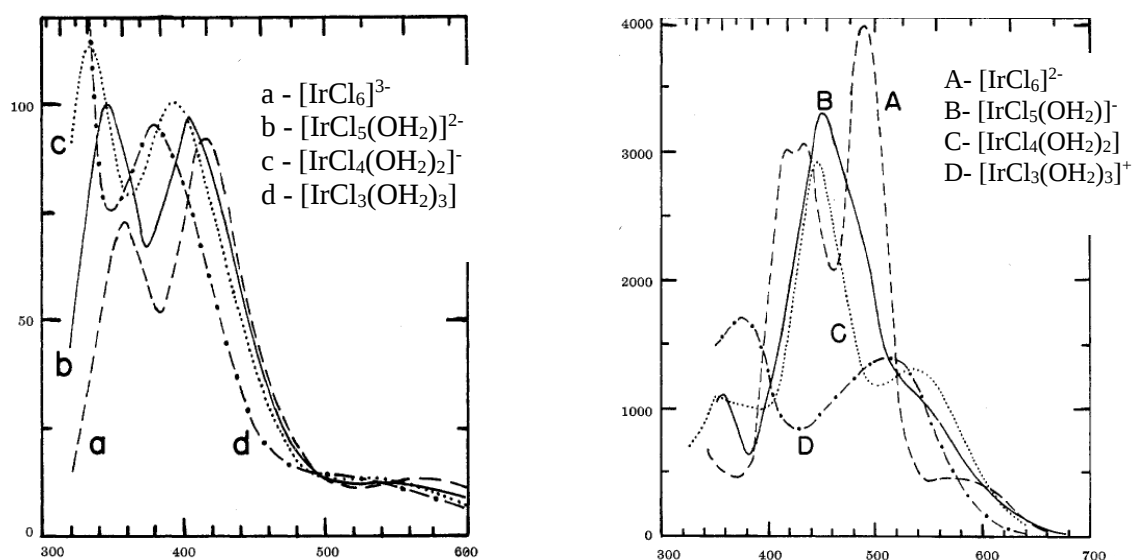
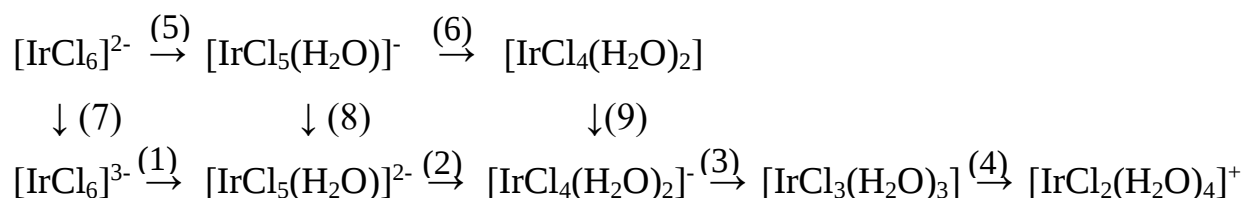


Рисунок 1.4. ЭСП аниона $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, (а) и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (б) и их аквазамещенных форм в смеси $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$ [59].

В твердую фазу выделены только соли, содержащие $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [3,5,21,26,27].

Изучение акватации $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ осложнено процессом восстановления, скорость которого, как правило, выше. Образующиеся в растворах $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ продукты разделялись, в основном, методом электрофореза. В работе [90] представлена следующая схема взаимодействия:



Состав продуктов реакции зависит от концентрации иридия, pH раствора, времени старения раствора и других факторов. Добавление Cl^- -ионов замедляет реакции (5) и (7), $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ устойчив в 2 моль/л HCl длительное время. В 1 моль/л H_2SO_4 единственными продуктами реакции являются аквакомплексы иридия(IV), медленно образующиеся по реакциям (5) и (6). В нейтральных растворах быстро протекают реакции восстановления (7)-(9), так что содержание аквакомплексов иридия(IV) очень низкое, продуктами реакции являются преимущественно аквахлориδοкомплексы иридия(III). При концентрировании растворов предполагается образование димерных комплексов.

В работе [87] методом капиллярного зонного электрофореза в солянокислых растворах IrCl_4 (C_{HCl} от 10^{-3} до 1 моль/л) обнаружено до 8 частиц, наибольшая доля приходится на моноаквакомплексы иридия(III) и (IV).

Процессы в растворах хлориδοкомплексов иридия протекают быстрее при УФ облучении. Однако данные о продуктах фотолиза противоречивы. Так, по данным [103], при облучении раствора $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в 6 моль/л образуются только аквахлориδοкомплексы Ir(IV) , по данным [61] - только $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. По данным [60], в воде проходят и фотоакватация, и фотовосстановление $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ с образованием $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, соответственно. Облучение лазером (308 нм) водного раствора $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ приводит к фотоакватации исходного комплекса в течение 20 нс [104].

В 12 моль/л HCl $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ окисляется до $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ с выделением водорода [61].

В неводных средах поведение хлориδοкомплексов иридия практически не изучено. Показано, что в спиртовых растворах $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ медленно восстанавливается в $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ [105].

Фотолиз $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в спиртовых растворах зависит от длины волны облучения, в метаноле образуется $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ при облучении при 308 нм и смесь $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})]^{2-}$ при 248 нм [105,106].

1.2. ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ

Известны галогенидокомплексы осмия в с.о. +3, +4, +5, +6 [107-109]. Наиболее устойчивыми и важными в практическом отношении являются галогенидокомплексы осмия(IV), имеющие электронную конфигурацию t_{2g}^4 .

Следует отметить, что гексагалогенидоосматы(IV) калия и аммония использовались Й.Я. Берцелиусом, К. Зейбертом и Р. Гилхристом для определения атомной массы осмия [110-112].

1.2.1. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ

Моноядерные галогенидокомплексы осмия(IV)

Исторически первым способом синтеза гексахлориδοкомплексов осмия было нагревание смеси порошка осмия и хлорида калия в токе хлора [110], способ, применявшийся и для других ПМ. В справочнике Брауэра [18] такая методика синтеза описана для натриевой соли.

В дальнейшем в качестве исходного вещества стали широко использовать легко образующийся тетраоксид осмия OsO_4 . Синтез можно проводить несколькими путями: а) восстановлением OsO_4 в галогеноводородной кислоте до осмия(IV) в форме $H_2[OsX_6]$ ($X = Cl^-, Br^-$) с последующим добавлением галогенида щелочного металла или аммония; в качестве восстановителя использовали этанол [112,113], аскорбиновую кислоту [114], соль Fe^{2+} [115,116]; б) получением на первом этапе из OsO_4 комплексов осмия(VI), например, нитрито- [117] или гидроксокомплексов [118,119], а затем обработка их HX . Первый способ, не требующий выделения промежуточного $H_2[OsX_6]$, вошел в справочники по синтезу [13,18,120,121].

Биядерные галогенидокомплексы осмия(IV)

Для осмия(IV) известны соли типа $A_4[Os_2OX_{10}]$, где $A = NH_4^+, K^+, Cs^+$; $X = Cl^-, Br^-$ [122-125], $A_2[Os_2X_{10}]$, где $A = NEt_4, NBu_4, PPh_4, Cs^+$, $X = Cl^-, Br^-$ [126-133] и $A[Os_2Br_9]$, где $A = NBu_4, PPh_4$ [130].

Первоначально комплексы $A_4[Os_2OX_{10}]$ формулировались как $A_2[OsX_5(OH)]$. Соединения такого состава были синтезированы Крауссом и Вилкеном при взаимодействии « $OsX_3(OH)$ » с AH . « $OsX_3(OH)$ » получался при реакции OsO_4 с

галогеноводородной кислотой [134]. Позже Дуайер и Хогарт получили соль состава $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_5(\text{OH})]$ из OsO_4 по методике, близкой к синтезу $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$. Соединение не являлось интермедиатом при образовании $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$, при кипячении в соляной кислоте в присутствии хлорида аммония оно не переходило в гексахлоридоосмат(IV) [115]. Исследования показали, что комплекс диамагнитный [135], а его ИК спектр не соответствует приписываемой формуле [136]. На основании подобия свойств осмиевого комплекса и рутениевого аналога, для которого была определена структура [137], ему была приписана формула $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{2-}$ с линейным мостиком Os-O-Os [122,136].

Рентгеноструктурные исследования цезиевой и аммонийной солей подтвердили биядерное строение аниона с линейным мостиком Os-O-Os [124,125].

Нагревание растворов $(\text{NBu}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ или $(\text{PPh}_4)_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в трифторуксусной кислоте приводит к конденсации октаэдров $[\text{OsX}_6]^{2-}$ с образованием биядерных структур с галогенидными мостиками [127,130,132,133]. При нагревании при 40°C образуются соединения, содержащие анионы $[\text{Os}_2\text{X}_{10}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) с двумя галогенидными мостиками [127,132]. При кипячении в трифторуксусной кислоте (72°C) $(\text{NBu}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ и $(\text{NBu}_4)_2[\text{Os}_2\text{Br}_{10}]$ превращаются в $(\text{NBu}_4)[\text{Os}_2^{\text{IV}}\text{Br}_9]$ с тремя Br^- -мостиками [130].

Другими способами синтеза соединений, содержащих $[\text{Os}_2\text{X}_{10}]^{2-}$, были нагревание хлоридного комплекса осмия(V) $(\text{NEt}_4)[\text{Os}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$ [126], карбонильного комплекса $(\text{NEt}_4)[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5\text{CO}]$ [128] или обработка X_2 биядерного комплекса $(\text{NBu}_4)_2[\text{Os}_2\text{X}_8]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) в дихлорметане [131].

Галогенидокомплексы осмия(III)

Гексагалогенидокомплексы осмия(III) $[\text{OsX}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) получают в растворах восстановлением комплексов осмия(IV) $[\text{OsX}_6]^{2-}$ порошком серебра [50,54]. В кристаллическом виде выделены $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Os}^{\text{III}}\text{X}_6]$ [138]. Гексагалогенидоосматы(III) значительно менее устойчивы по сравнению с гексагалогенидными комплексами осмия(IV).

Из димерных галогенидокомплексов осмия(III) известны соединения, содержащие $[\text{Os}_2\text{X}_8]^{2-}$ -анионы ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), с органическими катионами

[139-143] и $A_3[Os_2Br_9]$, где $A = NBu_4, PPh_4, Rb$ [130,144]. Последние содержат три бромидных мостика [144].

Ионы $[Os_2X_8]^{2-}$ ($X = Cl^-, Br^-$), состоят из двух OsX_4 -фрагментов, связанных тройной связью $Os \equiv Os$. Синтезируют эти соединения из димерных карбоксилатных комплексов осмия взаимодействием с HX ($X = Cl^-, Br^-$) в безводном этаноле [139-141] или реакцией $H_2[OsBr_6]$ с C_5Me_5H или $C_5Me_4H_2$ в растворе HBr [142,143].

1.2.2. СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ

Гексагалогенидные комплексы осмия(IV) $A_2[OsX_6]$ ($A = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ и $X = Cl^-, Br^-$), как и соответствующие комплексы иридия(IV), кристаллизуются в кубической сингонии [145-151] и содержат изолированные октаэдры $\{OsX_6\}$, разделенные катионами щелочных металлов или аммония (таблица 1.9).

Таблица 1.9.

Кристаллографические данные для гексагалогенидокомплексов осмия(IV)

Соединение	Пр.группа	Параметры решетки (Å)	Os–X (Å)	Лит-ра
K ₂ [OsCl ₆]	Fm $\bar{3}$ m	9.729	2.36	[145]
		9.82		[146]
		9.76		[147]
		9.780		[148]
		9.78 (298 K)	2.326	[149]
		9.78977(3) комн (300 K)	2.3207(7)	[150]
	9.7195(8) (120 K)	2.3337(9)	[151]	
I4/m	9.69(4.6 K)	2.332	[149]	
(NH ₄) ₂ [OsCl ₆]	Fm $\bar{3}$ m	9.889		[148]
Rb ₂ [OsCl ₆]		9.95		[147]
		9.976		[148]
Cs ₂ [OsCl ₆]		10.21		[147]
		10.230		[148]
Na ₂ [OsBr ₆]	P2 ₁ /n	a = 6.97887(3); b = 7.26733(3); c = 10.05055(4); β = 90.665(2) (480 K)		[150]
Na ₂ [OsBr ₆]·6H ₂ O	P-1	a = 7.051419(20); b = 7.287631(21); c = 8.581013(24); β = 72.56320 (335 K)	2.4707(19) – 2.5001(19)	[150]
K ₂ [OsBr ₆]	Fm $\bar{3}$ m	10.30	2.51	[145]
		10.37		[146]
		10.30		[147]
		10.348		[148]
		10.32961(2) комн (300 K)	2.4620(6) (300 K)	[150]
	P4/mnc (187 K)			[150]
P2 ₁ /n (90 K)		2.457 – 2.487	[150]	
(NH ₄) ₂ [OsBr ₆]	Fm $\bar{3}$ m	10.395		[148]
Rb ₂ [OsBr ₆]		10.39		[147]
		10.434		[148]
Cs ₂ [OsBr ₆]		10.63		[147]
		10.662		[148]

В диапазоне температур от 90 до 300 К $K_2[OsCl_6]$ сохраняет кубическую симметрию [150]. При охлаждении до ~ 4.6 К $K_2[OsCl_6]$ претерпевает фазовый переход с понижением симметрии от кубической до тетрагональной (пр.гр. $I4/m$) [149].

Гексабромидоосмат(IV) калия при комнатной температуре имеет ту же кубическую симметрию, что и $K_2[OsCl_6]$. При охлаждении ниже 200 К происходит понижение симметрии сначала до тетрагональной (пр.гр. $P4/mnc$), а затем до моноклинной (пр.гр. $P2_1/n$) [150].

Гексабромидоосмат(IV) натрия кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура стабильна в диапазоне от 80 до 480 К. Гексагидрат натриевой соли кристаллизуется в триклинной сингонии, соединение изоструктурно $Na_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$ [150].

Как было показано выше, для осмия(IV) и осмия(III) также известны биядерные галогенидокомплексы.

Рентгеноструктурный анализ солей $(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$ и $Cs_4[Os_2OCl_{10}]$ показал, что они состоят из $[\mu O(OsCl_5)_2]^{4-}$ (рисунок 1.5) и соответствующих катионов. Координационный полиэдр атома осмия состоит из атома кислорода и пяти атомов хлора, четыре из которых, экваториальных, лежат в одной плоскости, атом осмия выходит из этой плоскости в сторону атома кислорода.

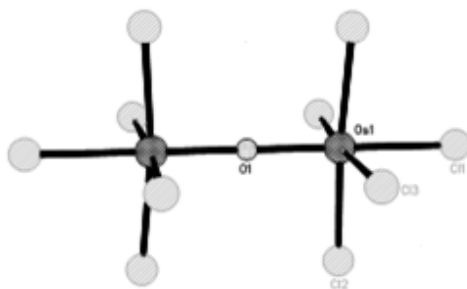


Рисунок 1.5. Строение $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ [124].

Другие биядерные галогенидокомплексы осмия(IV) содержат в своем составе $[Os_2X_{10}]^{2-}$ -анионы, которые состоят из двух октаэдров, соединенных ребрами. Концевые связи Os-X вполне сопоставимы со связями $[OsX_6]$, в то время как мостиковые Os-X ($X = Cl^-, Br^-$) длиннее примерно на $0.1 \text{ \AA}$ [126,127].

Галогенидокомплексы осмия(III) содержат ионы $[\text{Os}_2\text{X}_8]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), которые состоят из двух OsX_4 -фрагментов, связанных тройной связью $\text{Os}\equiv\text{Os}$, а также органические катионы (таблица 1.10).

Таблица 1.10.

Кристаллографические данные для биядерных галогенидокомплексов
осмия(IV) и осмия(III)

Соединение	Пр.гр.	Параметры решетки (Å)	Os-X (Å)	Лит-ра
Os(IV)				
$\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$	<i>Pcab</i>	$a = 12.521$; $b = 13.994$; $c = 11.798$	$\text{Os}-\text{Cl}_{\text{акс}} = 2.433$ $\text{Os}-\text{Cl}_{\text{эKB}} = 2.367-2.378$ $\text{Os}-\text{O} = 1.778$	[124]
$(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$	<i>I4/mmm</i>	$a = 7.292(1)$; $c = 17.157(3)$	$\text{Os}-\text{Cl}_{\text{акс}} = 2.335$ $\text{Os}-\text{Cl}_{\text{эKB}} = 2.3743$ $\text{Os}-\text{O} = 1.8242(5)$	[125]
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2(\text{Os}_2\text{Cl}_{10})$	<i>Pbca</i>	$a = 15.496(2)$; $b = 15.965(3)$; $c = 19.431(3)$	$\text{Os}-(\mu\text{-Cl}) = 2.411$ $\text{Os}-\text{Cl} = 2.307$ $\text{Os}-\text{Os} = 3.626(1)$	[126]
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Os}_2\text{Br}_{10}]$	<i>P2₁/n</i>	$a = 12.186(4)$; $b = 16.528(4)$; $c = 12.908(4)$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 103.02(2)^\circ$	$\text{Os}-(\mu\text{-Br}) = 2.544$ $\text{Os}-\text{Br} = 2.454$ $\text{Os}-\text{Os} = 3.788(3)$	[127]
Os(III)				
$\text{Rb}_3[\text{Os}_2\text{Br}_9]$	<i>P6₃/m</i>	$a = 7.401(1)$; $c = 18.098(4)$	$\text{Os}-(\mu\text{-Br}) = 2.532$ $\text{Os}-\text{Br} = 2.499$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.779(1)$	[144]
$(\text{PPN})_2\text{Os}_2\text{Cl}_8$	<i>P2₁/c</i>	$a = 23.142(5)$; $b = 13.552(3)$; $c = 23.201(3)$ $\beta = 107.61(1)^\circ$	$\text{Os}-\text{Cl} = 2.178-2.357$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.195(2)$	[139]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Os}_2\text{Cl}_8]$	<i>P-1</i>	$a = 11.797(2)$; $b = 18.650(4)$; $c = 11.506(2)$ $\alpha = 104.73^\circ$; $\beta = 103.06^\circ$; $\gamma = 100.00^\circ$	$\text{Os}-\text{Cl}_{\text{cp}} = 2.322$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.182(1)$	[140]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Os}_2\text{Br}_8]$		$a = 12.143(3)$; $b = 18.687(6)$; $c = 11.765(3)$ $\alpha = 103.58^\circ$; $\beta = 105.06^\circ$; $\gamma = 99.81^\circ$	$\text{Os}-\text{Br}_{\text{cp}} = 2.444$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.196(1)$	
$(\text{PPN})_2[\text{Os}_2\text{Cl}_8]$ зел.	<i>P2₁/c</i>	$a = 23.167(4)$; $b = 13.423(4)$; $c = 22.867(5)$; $\beta = 107.80(3)^\circ$	$\text{Os}-\text{Cl}_{\text{cp}} = 2.313$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.206$	[141]
$(\text{PPN})_2[\text{Os}_2\text{Cl}_8]$ кор.	<i>C2/c</i>	$a = 33.415(6)$; $b = 13.692(2)$; $c = 21.634(4)$; $\beta = 136.62(1)^\circ$	$\text{Os}-\text{Cl}_{\text{cp}} = 2.333$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.212(1)$	
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{OsH}]_2[\text{Os}_2\text{Br}_8]$	<i>P-3</i>	$a = b = 20.732(4)$; $c = 9.780(2)$; $\gamma = 120^\circ$	$\text{Os}-\text{Br}_{\text{cp}} = 2.458$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.220$	[142]
$[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{OsBr}]_2[\text{Os}_2\text{Br}_8]$	<i>P-1</i>	$a = 8.931(3)$; $b = 11.096(4)$; $c = 14.316(5)$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 96.360(7)$	$\text{Os}-\text{Br}_{\text{cp}} = 2.465$ $\text{Os}-\text{Os} = 2.224$	[143]

1.2.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОГЕНИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV)

Колебательные спектры

Как и другие октаэдрические комплексы, комплексы осмия(IV) имеют шесть нормальных колебаний, два активны в ИК спектрах, три – в КР.

Имеется достаточно много работ по изучению колебательных спектров $A_2[OsX_6]$ (A = ион щелочного металла или аммония, $X = Cl^-, Br^-$) [19,41,147,148,152-155], большинство работ посвящено спектрам $K_2[OsCl_6]$. Некоторые соединения охарактеризованы только значениями ν_3 в ИК спектрах.

В ИК спектрах гексагалогенидоосматов(IV) присутствуют по две интенсивные полосы в области $314-328$ и $175-187\text{ см}^{-1}$ для $X = Cl^-$ и $216-227$ и 122 см^{-1} для $X = Br^-$ (таблица 1.11), причем частота валентных колебаний связей осмий-галоген ν_3 имеет тенденцию к уменьшению с увеличением размера катиона.

Таблица 1.11.

Максимумы полос (см^{-1}) в ИК и КР спектрах гексагалогенидоосматов(IV)
(суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	КР			ИК		Лит-ра
	ν_1	ν_2	ν_5	ν_3	ν_4	
$K_2[OsCl_6]$	—	—	—	328	176	[41]
	345	(274)	165	314	177	[152]
	352	(274)	177	326	176	[19]
	354	269	171	325	178	[153]
$(NH_4)_2[OsCl_6]$	347	273	—	318	187	[154]
$Rb_2[OsCl_6]$	353	—	179	321	175	[154]
$Cs_2[OsCl_6]$	342	—	176	313	179	[154]
	346	—	165	314	177	[155]
$K_2[OsBr_6]$	218	162	—	227	122	[19]
				224		[147]
$(NH_4)_2[OsBr_6]$				224		[148]
$Rb_2[OsBr_6]$				221		[147]
				219		[148]
$Cs_2[OsBr_6]$				216		[147]
				218		[148]

В ИК спектрах и спектрах КР $[Os_2X_{10}]^{2-}$ ионов ($X = Cl^-, Br^-$) наблюдаются полосы колебаний в трёх областях: валентные колебания с концевыми лигандами в области $365-280\text{ см}^{-1}$ для $\nu(OsCl)$ и $235-195\text{ см}^{-1}$ для $\nu(OsBr)$; валентные колебания

с мостиковыми лигандами в области 270-240 см^{-1} для $\nu(\text{OsCl})$ и 175-165 см^{-1} для $\nu(\text{OsBr})$; полосы деформационных колебаний наблюдаются ниже 180 см^{-1} для хлоридных и ниже 130 см^{-1} для бромидных комплексов [129,156].

В колебательных спектрах соединений $\text{A}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) к полосам валентных колебаний связей Os-O-Os отнесены полосы в спектрах КР при 224-229 см^{-1} и в ИК спектрах при 821-852 см^{-1} [123,136,157].

Магнитные свойства

Гексагалогенидные комплексы осмия(IV) (d^4 -конфигурация) относятся к «низкоспиновым», на t_{2g} орбиталях располагаются четыре электрона, в том числе два неспаренных. С учетом сильного спин-орбитального взаимодействия магнитный момент отличается от чисто спинового значения (таблица 1.12). При диамагнитном разбавлении магнитный момент увеличивается [113,158].

Таблица 1.12.

Значения эффективных магнитных моментов галогенидокомплексов осмия(IV)

Соединение	$\mu_{\text{в}}$, М.Б.	Лит-ра
$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$	1.44 (294 K)	[159]
	1.50 (300 K)	[160]
	1.44 (298K); 1.16 (195 K); 0.79 (90 K)	[158]
	1.51 (300K)	[161]
	1.49	[162]
	1.36 (300 K)	[150]
$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$	1.44 (290 K)	[159]
$\text{Cs}_2[\text{OsCl}_6]$	1.66 (300 K)	[160]
	1.66 (300 K)	[158]
	1.67 (300 K)	[161]
$\text{Na}_2[\text{OsBr}_6]$	1.33 (300 K)	[150]
$\text{Na}_2[\text{OsBr}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.31 (300 K)	[150]
$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$	1.20 (300 K)	[160]
	1.55(300 K); 1.24 (195 K); 0.84 (90 K)	[158]
	1.21(300 K)	[161]
	1.29 (300 K)	[150]
$(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$	1.49 (291 K)	[159]
	1.49 (293-93 K)	[163]
$\text{Cs}_2[\text{OsBr}_6]$	1.74 (300 K)	[160]
	1.76 (300 K)	[161]

Электронные спектры поглощения

Водные растворы, содержащие $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -ионы, имеют желтовато-зеленоватый цвет и характеризуются интенсивными полосами поглощения в области 330-335 и 370 нм [164].

Параметры ЭСП $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ - ионов по форме и положению максимумов полос поглощения у разных авторов близки (таблица 1.13), и в ряде случаев спектры представлены только в виде рисунков [116,165-167].

Таблица 1.13.

Электронные спектры поглощения $[\text{OsCl}_6]^{2-}$

Соединение	Раст-ль	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)					Лит-ра
Не указано	Не указан	213пл(20000); 341пл(7700);	255(2000); 370(7300);	278пл(700); 418(1000)	301пл(1000); 333(7900);		[54]
$\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$	HCl 1.5 моль/л	340пл(9300); 574(3.4);	254(2330); 369(8650); 580(6.7);	275пл(965); 415пл(1220); 849(4.4);	302пл(1270); 567(4.9); 924(5.3);	333(9380); 569(2.1); 1166(1.1)	[113]
$\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$	H_2O	209(18500); 342(7900);	255(2000); 370(7900)	278(700); 405- 418пл(900)	301(1000); 335(7850);		[168]
		218(10600) 344(7240)	255(2470) 370(7470)	278пл(1350) 418пл(1300)	302пл(1470) 333пл(6890)		[169]
	HCl 5 моль/л	214(17900) 341(7770)	255пл(3000) 371(8500)	276пл(1620) 418пл(1500)	310пл(1600)		[169]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	210(20000); 347(7140);	372(6700)		341(7090);		[170]
$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$	HClO_4 0.1-4.0 моль/л		255пл(2400); 370(7700);	420пл(1400)	335(8200);		[171]
	H_2SO_4		370(7500)		335(8200);		[172]
	ДМСО		378(7300)	280пл(700) 420(870)	305(700) 346(9520)		[173]
			380(8000);	420(1200)	346(11200);		[174]
$\text{Rb}_2[\text{OsCl}_6]$	H_2O	209(25230); 340пл(10390);	253(2460); 367(9810);	412(1240)	329(10390);		[175]

Полосы при 209, 333, 342, 370 и 420 нм отнесены к полосам переноса заряда лиганд – металл, а полосы при 255, 270, 301 нм - к d-d переходам [54,168], последние частично перекрываются с полосами переноса заряда. Кроме них присутствуют еще полосы при 580, 855, 926 нм, обусловленные d-d переходами, обладающие колебательной структурой [114].

Соли гексагалогенидоосматов щелочных металлов, как и соответствующие соли иридия, плохо растворимы во многих органических растворителях, и поэтому данные по ЭСП в органических растворителях весьма ограничены (таблица 1.13). ЭСП $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ иона в этаноле близок со спектром в воде, максимумы полос смещены на несколько нм в длинноволновую область [168]. В диметилсульфоксидном растворе длинноволновой сдвиг больше, увеличивается интенсивность полос и меняется их соотношение, полоса при 346 нм не расщепленная [173,174].

В ЭСП свежеприготовленных красно-бурых растворов, содержащих $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионы, наблюдается большее число полос по сравнению со спектрами $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ ионов (таблица 1.14).

Положение максимумов полос поглощения и их интенсивность в ЭСП растворов $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ в ДМСО и ДМФА практически идентичны, а по сравнению со спектрами растворов в воде и HBr, этаноле и ацетоне наблюдается небольшой батохромный сдвиг и увеличение интенсивности [174].

Таблица 1.14.

Электронные спектры поглощения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ в растворах

Соединение	Раст-ль	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)					Лит-ра
Не указано	Не указан	245(15000); 445(7500);	280(10000); 489,5(5600);	350(2500); 506пл(4500);	399(5800); 528пл(3200);	423(5300); 579пл(1600)	[54]
$\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$	HBr 1.5 моль/л	442(8530);	277(12200); 490(6220); 880(25.9);	348(1070); 950(20.6);	398(5370); 1170(2.0)	422пл(5030); 565пл(1344);	[113]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	450(9300);	282(10700); 493(7450)	349(1430);	406(5880);	423(6120);	[176]
	ацетон	453(9700);	496(7980);	351(1780); 511пл(5890);	403пл(5050); 532пл(3380);	427(6580); 572пл(1470)	[176]
$\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$	H_2O	444(8490) 618пл(4300)	279(10100); 489(6430);	346(960);	398(5570); 522пл(3100);	419(5190); 573(1040);	[118, 119]
	HBr 4 моль/л	444(8550); 617пл(390)	277(11800); 488(6360);		398(5660); 523пл(3100);	420(5160); 572(1080);	[118, 119]
	H_2SO_4 1 моль/л	240(23600) 444(8500);	272(11200); 489(6350)		399(5600);	420(5100);	[177]
	ДМСО	458(12000);	501(7700);	353(1100); 535пл(3900);	410(6000); 561пл(6000);	425(7400); 578(1000)	[174]
$\text{Rb}_2[\text{OsBr}_6]$	H_2O	243(19620); 442(8850);	278(9850); 486(6350);		395(5490); 520пл(2800)	416(5270); 563(1120)	[175]

Следует отметить удивительную близость формы спектров гексагалогенидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV), спектры иридия батохромно смещены относительно ЭСП комплексов осмия [54].

ЭСП биядерного комплекса осмия(IV) $(\text{NH}_4)_2[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ в водных и солянокислых растворах близки между собой и характеризуются максимумами поглощения при 303-304 и 395-400 нм [122,125,165,178]. Важно отметить, что в свежеприготовленных растворах анион сохраняет свое строение [165], хотя авторы работы [122] считали, что соединение $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ неустойчиво в растворах и сразу же распадается на мооядерные фрагменты.

Известны ЭСП комплексов осмия(III) $[\text{OsX}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) [54], которые получены в растворе восстановлением $[\text{OsX}_6]^{2-}$ серебряным порошком. Бледно-жёлтый $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ и жёлтый $[\text{OsBr}_6]^{3-}$ снова быстро окисляются до жёлтого $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и красного $[\text{OsBr}_6]^{2-}$.

1.2.4. СОСТОЯНИЕ ХЛОРИДОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV) В РАСТВОРАХ

Степень окисления +4 является устойчивой для осмия, однако галогенидокомплексы осмия(IV) могут окисляться до OsO_4 ($E^0(\text{OsO}_4/[\text{OsCl}_6]^{2-}) = 1.0 \text{ В}$) и восстанавливаться до осмия(III) ($E^0([\text{OsCl}_6]^{2-}/[\text{OsCl}_6]^{3-}) = 0.85 \text{ В}$) [75,76].

В зависимости от растворителя в растворах одновременно могут протекать процессы замещения во внутренней сфере (акватация, анионирование, гидролиз в водных растворах). Еще в 1950 г. отмечалась вероятность гидролиза при перекристаллизации $(\text{NH}_4)_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) из растворов HX [179].

Исследование поведения хлоридных комплексов осмия(IV) в растворах затруднено, как и в случае гексахлоридных комплексов иридия(IV), их кинетической инертностью [164,166,180].

Поведение $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в растворах

В водном растворе $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ при комн. температуре через сутки наблюдается образование серого осадка [169]. При нагревании до 100°C гексахлори́доосмат(IV) калия полностью гидролизуется в течение часа [181].

Путем ионофореза выдержанного водного раствора $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ выделена моноакваформа $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($\lambda_{\text{макс}} = 350 \text{ нм}$) [182].

Фотолиз водного раствора $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ ($\lambda = 308 \text{ нм}$) приводит к фотоакватации с образованием $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($\lambda_{\text{макс}} = 347 \text{ нм}$) и $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$) [167], дальнейшее более тщательное изучение процесса привело авторов к выводу, что

при фотолизе ($\lambda = 408$ нм) в изначально нейтральном растворе образуется гидроксокомплекс $[\text{OsCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ [168].

Солянокислые растворы. При 90-95°C изменения ЭСП растворов $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ в 1.5 моль/л HCl происходят через 1-2 ч [113].

Ионообменной хроматографией выделены два продукта акватации гексахлоридаосмата(IV) в растворе 1.3 моль/л HCl : $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 344$ нм, $\varepsilon \approx 7200$) и продукт с соотношением $\text{Os}:\text{Cl} = 1:4$ ($\lambda_{\text{max}} = 377$ нм, $\varepsilon \approx 11200$), отнесенный к биядерному комплексу $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{OsOOsCl}_4(\text{OH}_2)]^{2-}$ [165].

На свету равновесие в солянокислых растворах $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ ($C_{\text{Os}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при комн. температуре устанавливается от двух недель ($C_{\text{HCl}} = 9-11$ моль/л) до 9-10 месяцев ($C_{\text{HCl}} = 0.1-0.5$ моль/л) [171]. В равновесных растворах 3.3–10.9 моль/л HCl присутствуют $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 344$ нм, $\varepsilon = 7000$). Последняя форма доминирует в 1.1–3.3 моль/л HCl . В более разбавленных растворах фиксируются $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм) [171].

В темноте растворы $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ в 0.01-11 моль/л HCl устойчивы при комн. температуре в течение 6-7 месяцев. При нагревании протекают реакции акватации, гидролиза и восстановление до Os(III) [171].

Экстракционно-хроматографическое разделение с использованием радиоактивных индикаторов ^{185}Os и ^{191}Os позволило определить скорости акватации и рассчитать содержание форм в 0.1-3 моль/л HCl при нагревании в темноте [183] (рисунок 1.6). Не выявлено восстановления осмия(IV).

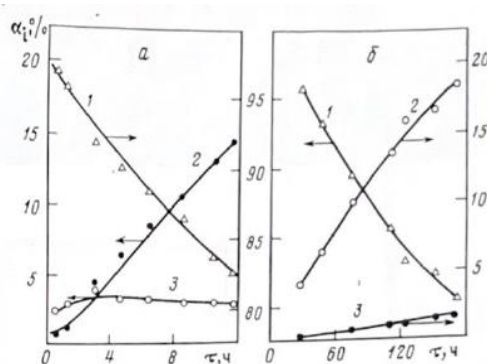


Рисунок 1.6. Зависимость от времени относительного содержания комплексных форм осмия(IV) в 0.1 моль/л HCl при 81.7°C (а) и в 1 моль/л HCl при 63.5°C (б) (где 1- $\alpha(\text{OsCl}_6^{2-})$, 2- $\alpha(\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-)$, 3- $\alpha(\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^0)$) [183]

Сернокислые растворы. После нагревания растворов $K_2[OsCl_6]$ в 1-3 моль/л серной кислоте и хроматографии выделены $[OsCl_5(H_2O)]^-$ и еще 8 продуктов гидролиза, отнесенных к мономерным аквагидроксокомплексам осмия(IV) и димерным комплексам с оксо- и гидроксомостиками [172].

Фотолиз растворов $K_2[OsCl_6]$ в 1 моль/л серной кислоте (λ в диапазоне 313-405 нм) приводит к образованию $[OsCl_5(H_2O)]^-$ [184].

Азотнокислые растворы. В растворах азотной кислоты гексахлоридоосмат(IV) ион устойчив в течение 1 недели при 50°C, но через 56 дней наблюдается значительное снижение интенсивности полос поглощения, форма и положение полос остаются неизменными [116].

При нагревании растворов $[OsCl_6]^{2-}$ в $10^{-4} - 1.3$ моль/л HNO_3 происходит окисление осмия до тетраоксида, скорость окисления увеличивается при уменьшении $C(HNO_3)$, т.е. окисляются продукты акватации $[OsCl_6]^{2-}$ [165].

В перхлоратных растворах $K_2[OsCl_6]$ с концентрацией $HClO_4$ 1-4 моль/л при нагревании наблюдаются окислительно-восстановительные превращения $[OsCl_6]^{2-} \rightarrow [OsO_2Cl_4]^{2-} \rightarrow OsO_4$, которые смещаются в сторону $Os(VIII)$ при увеличении концентрации $HClO_4$ и времени нагревания [171].

Облучение светом **метанольного** раствора $Na_2[OsCl_6]$ на первой стадии приводит к образованию $[OsCl_5(CH_3OH)]^-$, $\lambda_{\text{макс}} = 351$ нм ($\epsilon \approx 7000$) [167].

Авторы работы [170] пришли к выводу, что первая стадия фотолиза **этанольного** раствора $Na_2[OsCl_6]$ – образование $[OsCl_5(C_2H_5OH)]^-$, спектр которого похож на спектр $[OsCl_6]^{2-}$ и содержит полосы с двумя и с одним максимумами при 337, 346 нм и 373 нм, соответственно. Затем происходит восстановление осмия и дальнейшая фотосольватация. Следует отметить, что для выделенного ранее соединения $[AsPh_4][OsCl_5(EtOH)] \cdot EtOH$ определена структура и известен ЭСП: 351 нм ($\epsilon = 7.0 \cdot 10^3$) [185], не совпадающий с приведенным в работе [170].

Облучение $K_2[OsCl_6]$ в **ацетонитриле** (λ в диапазоне 313-405 нм) приводит к образованию $[OsCl_5(CH_3CN)]^-$, ЭСП в ацетонитриле 430 нм ($\epsilon = 1700$), 390 нм (5520), 365 нм (10000). Комплекс выделен в форме $A[OsCl_5(CH_3CN)]$ ($A = K^+, Cs^+, Bu_4N$) [184].

В диметилсульфоксидных растворах $K_2[OsCl_6]$ при комн. температуре происходит очень медленное замещение хлорид-ионов в $[OsCl_6]^{2-}$ на молекулы ДМСО и восстановление осмия(IV) до осмия(III) и затем до осмия(II). Полного восстановления до осмия(II) за 2 года выдержки растворов не было достигнуто (рисунок 1.7). В растворах с $C_{Os} > 10^{-3}$ моль/л образуется и выделяется в твердую фазу в небольшом количестве комплекс осмия(II) $trans-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$. При $125^\circ C$ процесс ускоряется и восстановление осмия до с.о.+2 занимает часы. На последней стадии образуется $cis, fac-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_3(dmsO-\kappa O)]$ [173,174,176].

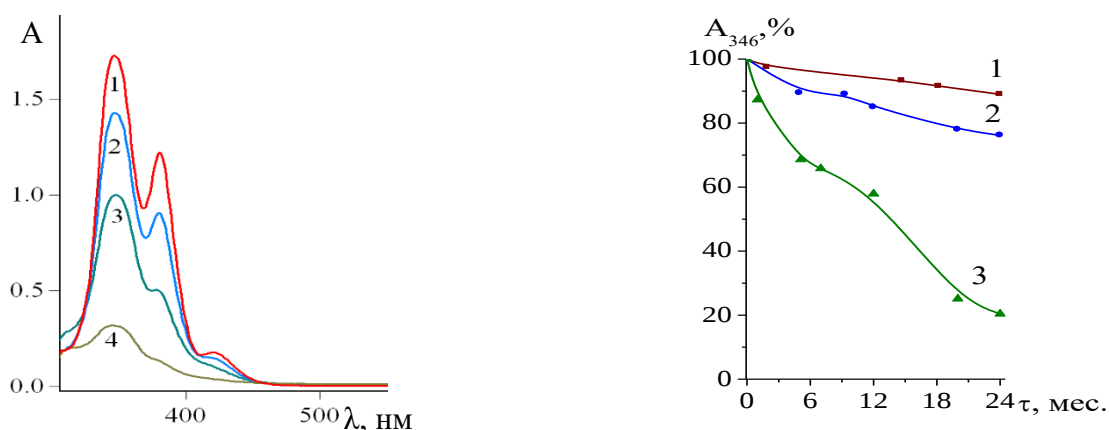


Рисунок 1.7. а) Изменение ЭСП раствора $K_2[OsCl_6]$ в ДМСО во времени.
 $C_{Os} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\tau = 4$ мин (1); 2 мес. (2); 1 год (3); 2 года (4);
 б) Изменение оптической плотности ($\lambda = 346$ нм) растворов $K_2[OsCl_6]$ в ДМСО.
 $C_{Os} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ (1); $1.5 \cdot 10^{-3}$ (2); $1.5 \cdot 10^{-4}$ (3) моль/л

Поведение $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ в растворах

По данным [122], **в водном растворе** комплекс $(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$ показывает парамагнетизм, соответствующий 4 неспаренным электронам, что интерпретировано как быстрое расщепление биядерного комплекса с образованием $[OsCl_5(OH)]^{2-}$ и последующий гидролиз до дигидроксокомплекса.

В водном растворе $(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$ при комнатной температуре через две недели наблюдается образование осадка, предположительно, $OsO_2 \cdot nH_2O$ [125].

В 1 моль/л HCl комплекс значительно более устойчив, происходит медленное замещение Cl^- - ионов на молекулы воды с сохранением биядерной структуры. В 6 моль/л HCl постепенно происходит расщепления биядерного комплекса с образованием $[OsCl_6]^{2-}$ -иона [125].

1.3. ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД КАК ЛИГАНД

Начало синтезу и широкому изучению диметилсульфоксидных комплексных соединений было положено в 1960 г. одновременно двумя группами американских ученых, возглавляемых Ф.А. Коттоном и Р.С. Драго [186-188].

Чуть позже, в 1966 году, изучение диметилсульфоксидных комплексов платиновых металлов началось и в нашей стране. Основоположником этих исследований стал Ю.Н. Кукушкин [189].

ДМСО – амбидентатный лиганд, способный координироваться как через атом кислорода, так и серы. Причем координация через серу осуществляется в основном к ионам платиновых металлов.

Способ координации ДМСО легко идентифицируется по ИК спектру, в котором наблюдается характерная полоса валентных колебаний связи S=O. В свободном ДМСО $\nu(\text{S=O}) = 1055 \text{ см}^{-1}$. Понижение $\nu(\text{S=O})$ до 950 см^{-1} указывает на координацию молекулы ДМСО через атом кислорода, а координация через атом серы сопровождается повышением $\nu(\text{S=O})$ до 1100 см^{-1} и более (рисунок 1.8). Метод позволил исследовать связевые изомеры [190].

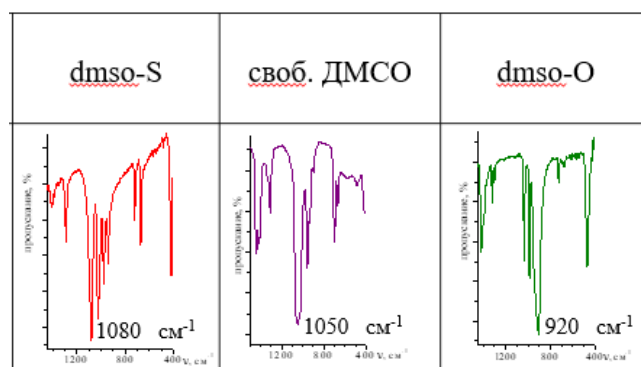


Рисунок 1.8. Определение координации ДМСО по ИК спектрам

Для определения координации ДМСО в растворах широкое применение нашёл метод ЯМР. Сигнал метильных протонов свободного диметилсульфоксида наблюдается при 2.53 м.д. В случае диамагнитных комплексов при координации через атом кислорода в большинстве случаев происходит увеличение значения $\delta(\text{CH}_3)$, но не более чем на 0.5 м.д. При координации диметилсульфоксида через атом серы происходит увеличение химического сдвига больше, чем на 1 м.д. [190].

Спектры ЯМР ^{13}C позволяют также определять координацию диметилсульфоксида, сигналы для *S*- и *O*-координированных молекул ДМСО (47.7-44.4 м.д. и 38.9-36.2 м.д., соответственно) смещаются в противоположные стороны относительно сигнала свободного ДМСО (40.32 м.д.) [191].

Данных по спектрам ЯМР парамагнитных диметилсульфоксидных комплексов пока немного. В ПМР спектрах растворов комплексов рутения(III) *S*-координированные молекулы ДМСО дают широкий сигнал в области около -14 м.д., а *O*-координированные молекулы – более узкий сигнал в области 10 м.д. [192]. В комплексах осмия(III) сигналы ПМР координированных через атом серы молекул ДМСО наблюдали в области -15--20 м.д. [193,194].

Для диметилсульфоксида не свойственно проявление кислотных свойств, его рКа равен всего 35 [195], это типичный апротонный растворитель.

Напротив, ДМСО является достаточно сильным основанием, взаимодействуя с кислотами, он протонируется по атому кислорода с образованием димерного катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdots\text{H}\cdots\text{OS}(\text{CH}_3)_2]^+$ [196-198]. Синтезирован и структурно охарактеризован ряд комплексов, в основном, платиновых металлов, содержащих $[\text{H}(\text{dms})_2]^+$ -катионы: $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{MCl}_6]$ $\text{M} = \text{Pt}, \text{Os}, \text{Te}$; $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{MCl}_4(\text{dms})_2]$ $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Os}$; $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsNOCl}_4(\text{dms})]$, $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{RuCOCl}_4(\text{dms})]$ [199], где dms – молекула диметилсульфоксида.

Одним из интересных свойств как свободного, так и координированного диметилсульфоксида является его способность к дезоксигенированию с образованием диметилсульфида под действием различных восстановителей или температуры [189,200,201]. Дезоксигенирование координированного диметилсульфоксида до диметилсульфида (ДМС, dms, Me_2S) было показано в 1968 г. на примере реакции $[\text{PtCl}_2(\text{dms})_2]$ с соляной кислотой, в результате которой с небольшим выходом образовывался $[\text{PtCl}_4(\text{dms})_2]$ [202]. Большая часть выполненных затем работ по дезоксигенированию диметилсульфоксидных комплексов платиновых металлов была проделана на комплексах платины [200,201].

Диметилсульфоксидные комплексы известны практически для всех металлов, включая платиновые (ПМ) [192,203,204].

1.4. КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Первые хлоридодиметилсульфоксидные комплексы иридия были описаны 50 лет назад [205]. На сегодняшний день известны анионные *trans*- и *cis*- $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{X}_4(\text{dmsO})_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) и нейтральные $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dmsO})_3]$, $[\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dmsO})_3]$, $[\text{Ir}_2^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{dmsO})_4]$ галогенидодиметилсульфоксидные комплексы иридия(III) и (I) [205-212].

1.4.1. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Диметилсульфоксидные комплексы иридия(I) синтезируют, исходя из соединений иридия(I) [209], комплексы иридия(III) – из хлоридов или галогенидокомплексов иридия(III) или иридия(IV) [205-208, 210-212].

Уже в первой работе были выделены все известные к настоящему времени типы комплексов иридия(III) с ДМСО. При восстановлении гексахлоридоиридиевой кислоты изопропанолом при 55°C и последующей обработкой диметилсульфоксидом при 20°C с высоким выходом получается $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ оранжево-розового цвета. Желтые кристаллы $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{cis-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ в смеси с нейтральным комплексом $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ получены при нагревании $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ в водном растворе диметилсульфоксида при 95°C в течение 24 часов. Этот же комплекс синтезирован нагреванием тетрахлорида иридия в ДМСО [205]. Комплекс $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$ был выделен из продуктов, образующихся при нагревании IrCl_4 в смеси ДМСО-циклопропанол [205]. Способ координации ДМСО и тип изомера были определены на основании анализа ИК и ПМР спектров.

Авторы работы [207] в качестве прекурсоров использовали растворы хлоридов иридия в HCl ; $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нагревали в разб. HCl , затем добавляли ДМСО, получали смесь $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{cis-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ и $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$, последний экстрагировали дихлорметаном. Для синтеза $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ IrCl_4 восстанавливали в смеси конц. HCl -изопропанол, затем добавляли ДМСО. Спектральные характеристики соединений в работах [205,207] аналогичны, но для $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$

приводятся разные температуры плавления (таблица 1.15) Такое различие объясняют различными кристаллическими структурами [207].

РСА *желтых* кристаллов с температурой плавления 127°C, синтезированных из $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, показал, что это $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ [208]. Структура *оранжевых* кристаллов, полученных в работе [210] по методике [205] для *транс*-изомера, оказалась такой же (температура плавления не приведена). Растворы желтых и оранжевых кристаллов в работах [208,210] имеют одинаковые ЭСП.

Таблица 1.15.

Данные для $[\text{H}(\text{dmsO-}O)_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$

Цвет	Темп. плав.	Методы	Отнесение	Лит-ра
оранжево-розовый	171.5-172	ПМР (D_2O): 3.48; 2.69	транс	[205]
оранжевый	152-154	ПМР(D_2O): 3.50; 2.71	транс	[207]
желтый	127±2	ПМР (D_2O): 3.50; 2.72; РСА	транс	[208]
оранжевый	-	ПМР(D_2O): 3.54; 2.68; РСА	транс	[209]
желтый	120-122	ПМР (D_2O): 3.52; 2.69	цис	[205]
желтый	-	ПМР(D_2O): 3.52; 2.71	цис	[207]

В качестве исходных соединений в работе [206] использовались галогенидокомплексы иридия(III) $\text{K}_3[\text{IrX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). Нагреванием этих солей с ДМСО и последующим высаливанием ацетоном получены $\text{K}[\text{cis-IrX}_4(\text{dmsO-S})_2]$, а из водно-диметилсульфоксидных растворов выделены $\text{K}[\text{trans-IrX}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). Способ координации ДМСО и тип изомера также определены на основании анализа ИК и ПМР спектров, кроме того, приведены ЭСП синтезированных соединений.

При использовании раствора калийной соли $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ в ДМСО с добавлением бутиламина была получена смесь, из которой выбраны кристаллы и определена структура трех диметилсульфоксидных комплексов, $\text{K}[\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BuNH}_3[\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, все они содержат *транс*- $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ [212].

Получен ряд других соединений, содержащих *транс*- $[\text{IrX}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ -анион с крупными катионами, для которых выполнен РСА [213-216].

В работе [212] показано, что при нагревании монокристалла $K[trans-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2] \cdot H_2O$ происходит твердофазная изомеризация с образованием $K[cis-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2]$, строение которого установлено методом РСА (таблица 1.16). К сожалению, опыт не удалось воспроизвести.

Таблица 1.16.

Кристаллографические данные для некоторых хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(I) и иридия(III)

Соединение	Пр.гр.	Параметры решетки (Å)	$d_{\text{сред}}(Ir-X)$, Å	Лит-ра
$[Ir^I Cl(dmsO-\kappa S)_3]$	$P2_1/c$	$a = 5.7410(11); b = 15.920(3);$ $c = 14.340(3); \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 90.84(3)^\circ$	$Ir-S = 2.2455(9)$ $Ir-Cl = 2.3566(10)$	[209]
$K[trans-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2] \cdot H_2O$	$P2_1/c$	$a = 12.1963(2); b = 7.4652(2);$ $c = 16.4793(4); \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 96.055(1)^\circ$	$S-Ir = 2.3112(11)$ $Cl-Ir = 2.3564(12)$	[212]
$K[trans-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2] \cdot 0,25H_2O$	$P2_1/c$	$a = 8.9902(18); b = 15.199(3);$ $c = 10.757(2); \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 91.42(3)^\circ$	$S-Ir = 2.313(2)$ $Ir-Cl = 2.361(2)$	[212]
$K[cis-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2]$	$P2_1/n$	$a = 12.7530(4); b = 7.8356(2);$ $c = 15.3277(5); \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 111.581(2)^\circ$	$S-Ir = 2.252(6)$ $Ir-Cl = 2.358(6)$	[212]
$[H(dmsO)_2][trans-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2]$	$P2/c$	$a = 9.204(2); b = 16.52(1);$ $c = 15.27(7); \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 115.43(1)^\circ$	$S-Ir = 2.340(1)$ $Ir-Cl = 2.355(2)$	[208]
	$P2/n$	$a = 9.189(2); b = 16.511(4);$ $c = 14.028(3); \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 100.82(2)^\circ$	$S(1)-Ir(1) = 2.310(6)$ $Ir-Cl = 2.339(7)$	[210]
$mer-[IrCl_3(dmsO-\kappa S)_2(dmsO-\kappa O)]$	$P-1$	$a = 8.910(6); b = 9.749(6);$ $c = 10.239(7); \alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 116.47(4)^\circ$	$S-Ir = 2.263(4)$ $Ir-Cl = 2.311(5)$ $Ir-O = 1.982(6)$	[211]

Как показано выше, авторами работы [205] выделено два соединения состава $[IrCl_3(dmsO)_3]$. В работе [211] приводятся данные рентгеноструктурного исследования ярко-желтых кристаллов $mer-[IrCl_3(dmsO-\kappa S)_2(dmsO-\kappa O)]$ (таблица 1.16). Комплекс получен восстановлением гексахлориоиридиевой кислоты изопропанолом при 75-80°C и последующей обработкой ДМСО при 15°C. Непонятно, один ли и тот же комплекс $[IrCl_3(dmsO-\kappa S)_2(dmsO-\kappa O)]$ описан в работах [205] и [211], т.к. невозможно сравнить полученные в работе [205] кристаллы бледно-желтого цвета с ярко-желтыми кристаллами в работе [211], для которых отсутствуют спектральные характеристики.

Как отмечено в работе [208], для идентификации комплексов важен не столько цвет кристаллов, сколько ЭСП раствора комплекса. К сожалению, далеко не все диметилсульфоксидные комплексы иридия охарактеризованы ЭСП.

Известен спектр $trans-[Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2]^-$ -иона, приведены количественные характеристики: $\lambda_{\text{макс}}$ нм (ϵ) 295.0(232.5); 335.4(153.0); 377.0(44.1); 453.0(21.2) и его графическое изображение (рисунок 1.9) [208].

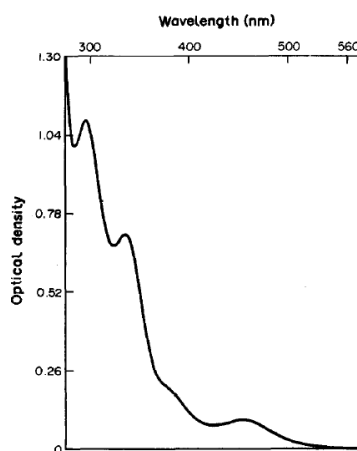


Рисунок 1.9. ЭСП $[H(dmsO)_2][trans-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2]$ в воде [208].

Такой же ЭСП имеют комплексы $A[trans-Ir^{III}Cl_4(dmsO-\kappa S)_2]$, где $A = K^+$ [206], $[H(dmsO)_2]^+$ [210], $[H-(nicotine)]$ [213]. Также приведены рисунки спектров растворов $K[cis-Ir^{III}X_4(dmsO)_2]$ ($X = Cl^-, Br^-$) и $K[trans-Ir^{III}Br_4(dmsO-\kappa S)_2]$ [206].

Электронные спектры поглощения характеризуются полосами поглощения с невысокой интенсивностью, которые интерпретируются как d-d переходы.

Полные ИК спектры с отнесением полос представлены только для $K[IrX_4(dmsO)_2]$ [206].

В средней ИК области самыми интенсивными являются полосы, обусловленные валентными колебаниями $\nu(S=O)$ S-координированных молекул ДМСО, лежащие в диапазоне $1100-1200\text{ см}^{-1}$ (таблица 1.17), а также деформационные и валентные колебания метильных групп ДМСО в областях $900-1400\text{ см}^{-1}$ и $2900-3000\text{ см}^{-1}$, соответственно.

В длинноволновой области ИК спектров полосы в диапазоне $232-342\text{ см}^{-1}$ и $190-296\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям $Ir-X$, ($X = Cl^-, Br^-$), соответственно (таблица 1.17), отнесение в ряде случаев не аргументировано. Удивляет отнесение к $\nu(Ir-Br)$ полосы при 296 см^{-1} в спектре $K[trans-IrBr_4(dmsO)_2]$, в то время как полоса при 215 см^{-1} осталась не отнесенной [206].

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения
в ИК спектрах диметилсульфоксидных комплексов иридия

с.о.	Комплексное соединение	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{Ir-S})$	$\nu(\text{Ir-Hal})$	Лит-ра
3	$[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$	1150с		278сл; 306с; 332с	[205]
	$[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$	925с 1140с		232; 320; 342	
	$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{cis-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	1140с		260ср; 282ср; 294ср; 325с	
	$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	1125с		244сл; 280ср; 315с; 335ср	[205]
		1127с		326с; 335ср	[207]
		1115с	425с	288ср; 320с; 335с	[208]
	$\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	1120оч.с.	425с	320ср; 333с	[206]
	$\text{K}[\text{cis-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	1120оч.с. 1150оч.с.	430с 450ср	285ср; 297ср; 322с	
	$\text{K}[\text{trans-IrBr}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	1116оч.с.	427с	296с	
	$\text{K}[\text{cis-IrBr}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$	1112оч.с. 1140оч.с.	427с 445ср	190с; 268с 283с	

1.4.2. СОСТОЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ir(III) В РАСТВОРАХ

Уже в работе [205] отмечается изомеризация $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ ионов. Констатируется, что соединение $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{cis-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ переходит в *trans*-конфигурацию при нагревании в метаноле. А при нагревании в водно-диметилсульфоксидном растворе $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ изомеризуется в более полярную *cis*-конфигурацию. Результаты идентификации образующихся форм в работе не приведены.

В работе [206] методами ЭСП и ПМР изучались водные растворы изомерных комплексов $\text{K}[\text{IrX}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$. *Цис*-изомеры устойчивы в водных растворах. Напротив, в растворах *trans*-изомеров наблюдались изменения, отнесенные к изомеризации, через 7-10 дней ЭСП приближались к наблюдаемым для *цис*-изомеров. А в спектре протонного магнитного резонанса $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ появлялся новый сигнал в более слабом поле, отнесенный

к *cis*-изомеру. Странно, что сигнал метильных протонов ДМСО наблюдали в нехарактерной для координированного ДМСО области 2.4 м.д.

Нагревание водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ при 65°C в течение 15 мин сопровождалось появлением и ростом нового сигнала в спектре ПМР при 3.58 м.д., отнесенного к аквакомплексу $[\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Спектр *cis*-изомера в тех же условиях практически не менялся [207].

По данным [210] ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ в воде и физиологическом фосфатном буфере не менялись в течение нескольких дней при комнатной температуре и 24 ч при 70°C. Изменения в спектрах ПМР раствора в физиологическом фосфатном буфере происходили через длительный период (месяцы).

Таким образом, информация о состоянии и поведении диметилсульфоксидных комплексов иридия в растворах весьма ограничена и противоречива.

1.5. КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

1.5.1. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Первое сообщение о диметилсульфоксидных координационных соединениях осмия появилось в 1978 г. [217], и к настоящему времени синтезированы комплексы осмия(II), (III) и (IV) [192]. Из диметилсульфоксидных комплексов ПМ только среди комплексов осмия можно найти такое разнообразие степеней окисления центрального атома.

Чаще всего в качестве исходных соединений для синтеза галогенидодиметилсульфоксидных комплексов осмия используют хорошо растворимые $H_2[OsX_6] \cdot nH_2O$ ($X = Cl^-, Br^-$), значительно реже калийные или другие соли (таблица 1.18).

Таблица 1.18.

Способы синтеза координационных соединений осмия с ДМСО

СО	Исходное соединение	Условия реакции	Продукт реакции	Лит-ра
II	$H_2[OsCl_6]$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$; нагревание	$trans-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$	[218]
		$SnCl_2 \cdot H_2O$; 90°C (1ч)		[219]
	$K_2[OsCl_6]$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$		[220]
	$H_2[OsCl_6]$	$SnCl_2 \cdot H_2O$; 150°C (1ч)	$cis-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$	[219]
	$trans-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$	150°C (1ч)		[219]
	$H_2[OsCl_6]$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$; нагревание; охлаждение	$cis, fac-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_3(dmsO-\kappa O)]$	[218]
				[221]
	$[Bu_4N]_2[OsBr_6]$	50°C (2 недели); охлаждение (-20°C)	$trans-[OsBr_2(dmsO-\kappa S)_4]$	[222]
	$K_2[OsBr_6]$	$SnBr_2$; 100°C (1ч)		[223]
III	$H_2[OsCl_6]$	Нагревание на водяной бане (2ч) в этаноле	$[OsCl_3(dmsO)_3]$	[217]
		Нагревание (не доводя до кипения)		
	$H_2[OsCl_6] \cdot nH_2O$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$; 87°C (1ч)	$[H(dmsO)_2][trans-OsCl_4(dmsO)_2]$	[193]
	$H_2[OsBr_6] \cdot nH_2O$	Этанол; 60°C (2ч)	$[H(dmsO)_2][trans-OsBr_4(dmsO)_2]$	[194]
IV	$H_2[OsCl_6]$	Ацетон (или этанол)	$[H(dmsO)_2]_2[OsCl_6]$	[173]
	$[H(dmsO)_2]_2[OsCl_6]$	Этанол; нагревание на водяной бане (3ч); изопропанол	$[H(dmsO)_2][OsCl_5(dmsO)]$	[173]
	$H_2[OsBr_6] \cdot nH_2O$	Ацетон	$[H(dmsO)_2]_2[OsBr_6]$	[224]
	$H_2[OsBr_6] \cdot nH_2O$	Ацетон, выдерживание раствора 6ч.	$[H(dmsO)_2][OsBr_5(dmsO-\kappa O)]$	[176]

Галогенидоосматы(IV) кинетически инертны, поэтому при взаимодействии $H_2[OsX_6]$ ($X = Cl^-, Br^-$) с ДМСО в первую очередь выделяются комплексы

$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsX}_6]$, содержащие во внешней сфере протонированные по атомам кислорода молекулы ДМСО [173,224,225]. Дальнейшее взаимодействие приводит к вхождению ДМСО во внутреннюю сферу.

Реакцией $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ с ДМСО в этаноле был получен комплекс осмия(IV) – $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ [173]. Бромидный аналог синтезирован при взаимодействии $\text{H}_2[\text{OsBr}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне с последующим добавлением ДМСО [176]. Координационные соединения осмия(III) и осмия(II) получают при нагревании, используя классический восстановитель SnX_2 (таблица 1.18).

Большинство синтезированных диметилсульфоксидных комплексов осмия охарактеризованы методом РСА (таблица 1.19).

Таблица 1.19.

Кристаллографические данные для некоторых
галогенидодиметилсульфоксидных комплексов осмия

Соединение	Пр.гр.	Параметры решетки (Å)	$d_{\text{сред}}(\text{Os}-\text{X})$, Å	Лит-ра
<i>trans</i> - $[\text{OsCl}_2^{\text{II}}(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$	<i>I4/m</i>	$a = 9.092(2)$; $c = 11.212(3)$	$\text{Os}-\text{S} = 2.342(2)$ $\text{Os}-\text{Cl} = 2.414(2)$	[226]
<i>cis</i> - $[\text{OsCl}_2^{\text{II}}(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$	<i>P-1</i>	$a = 8.193(2)$; $b = 8.941(3)$; $c = 13.837(3)$; $\alpha = 79.77(2)^\circ$; $\beta = 79.91(2)^\circ$; $\gamma = 65.03(2)^\circ$	$\text{Os}-\text{S} = 2.426(1)$ $\text{Os}-\text{Cl} = 2.314(1)$	[226]
<i>cis,fac</i> - $[\text{Os}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_3(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	<i>P2₁/n</i>	$a = 8.430(2)$; $b = 27.769(4)$; $c = 8.599(2)$; $\beta = 116.61(2)^\circ$	$\text{Os}-\text{S} = 2.262(2)$ $\text{Os}-\text{O} = 2.159(5)$ $\text{Os}-\text{Cl} = 2.431(2)$	[221]
<i>trans</i> - $[\text{Os}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$	<i>I4/m</i>	$a = 9.178(2)$; $c = 11.126(2)$	$\text{Os}-\text{S} = 2.351(2)$ $\text{Os}-\text{Br} = 2.555(1)$	[222]
<i>cis,fac</i> - $[\text{Os}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	<i>P2₁/n</i>	$a = 8.4711(5)$; $b = 27.7876(15)$; $c = 8.5569(5)$; $\beta = 115.7110(10)^\circ$	$\text{Os}-\text{S} = 2.2662(11)$ $\text{Os}-\text{O} = 2.157(3)$ $\text{Os}-\text{Br} = 2.5687(5)$	[223]
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$	<i>P-1</i>	$a = 9.1652(4)$; $b = 13.8866(14)$; $c = 16.4116(8)$; $\alpha = 90.201(5)^\circ$; $\beta = 90.130(2)^\circ$; $\gamma = 100.651(1)^\circ$	$\text{Os}-\text{S} = 2.3328(10)$ $\text{Os}-\text{Cl} = 2.3617(9)$	[193]
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$	<i>P-1</i>	$a = 8.5942(3)$; $b = 8.7621(3)$; $c = 16.0193(6)$; $\alpha = 76.3740(10)^\circ$; $\beta = 75.6060(10)^\circ$; $\gamma = 68.3790(10)^\circ$	$\text{Os}-\text{S} = 2.3490(10)$ $\text{Os}-\text{Br} = 2.5060(4)$	[227]
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$	<i>P-1</i>	$a = 7.7732(2)$; $b = 8.9209(3)$; $c = 9.8176(3)$; $\alpha = 69.0120(10)^\circ$; $\beta = 72.2170(10)^\circ$; $\gamma = 67.4330(10)^\circ$	$\text{Os}-\text{Cl} = 2.3451(4)$	[224]
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]$	<i>P-1</i>	$a = 7.9241(4)$; $b = 9.1701(5)$; $c = 10.2644(5)$; $\alpha = 67.5250(10)^\circ$; $\beta = 71.0670(10)^\circ$; $\gamma = 66.5990(10)^\circ$	$\text{Os}-\text{Br} = 2.4935(3)$	[224]
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	<i>Cmcm</i>	$a = 12.3253(4)$; $b = 10.3302(3)$; $c = 15.2837(5)$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{Os}-\text{O} = 2.078(9)$ $\text{Os}-\text{Br} = 2.4588(9)$	[176]

Большая часть этих соединений осмия кристаллизуются в триклинной сингонии. Координационное число осмия 6, координационный полиэдр –

искаженный октаэдр. Координация диметилсульфоксида к атому осмия осуществляется как через атом серы, так и через атом кислорода.

Спектральные характеристики

Синтезированные соединения охарактеризованы различными спектральными методами: ЭСП, ИК, ЯМР, ЭПР.

Все диметилсульфоксидные комплексы осмия окрашены и характеризуются полосами поглощения в видимой области и ближнем УФ, интенсивность которых понижается с уменьшением с.о. осмия (таблица 1.20).

Таблица 1.20.

Электронные спектры галогенидодиметилсульфоксидных комплексов осмия в растворе ДМСО

СО	Комплексное соединение	Цвет	$\lambda_{\text{макс}}$ (ε)	Лит-ра
+4	$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	желтый	346(8120), 370 _{пл} (6190)	[173]
	$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsBr}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	красно-коричневый	289 _{пл} (7200), 327(2600), 356(2370), 400(2740), 433(7800), 452(7760), 498(5450), 534 _{пл} (3130), 586 _{пл} (790)	[176]
+3	$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-OsCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$	желтый	257 (1174), 300 _{пл} (757), 344 (6162), 374 _{пл} (2516), 410 _{пл} (666)	[193]*
	$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-OsBr}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$	красно-коричневый	309 _{пл} (1170), 402 _{пл} (2200), 443 _{пл} (4820), 467 (6600), 537 (760)	[194]
+2	$\text{cis, fac-}[\text{OsCl}_2(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	желтый	294	[221]
		желтый	292(1050)	[176]
	$\text{trans-}[\text{OsCl}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$	желтый	360	[221]
		желтый	250(2320), 265 _{пл} (1520), 357(117)	[176]
	$\text{trans-}[\text{OsBr}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$	бледно-желтый	379, 440 _{пл}	[223]
	$\text{cis-}[\text{OsBr}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_3(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$	светло-бежевый	305(1040)	[223]

* водный раствор

ИК спектры в средней области содержат интенсивные полосы поглощения валентных колебаний S=O группы в области 880-930 см⁻¹ для O-координированных и 1080-1120 см⁻¹ для S-координированных молекул ДМСО. В длинноволновой области наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний Os-X (X = Cl⁻, Br⁻) в области 290-315 см⁻¹ (X = Cl⁻) и 205-216 см⁻¹ (X = Br⁻) [173,176,193,194,217,218,220,223].

Парамагнитный комплекс осмия(III) $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{dmsO})_2]$ в растворах ДМСО и HBr дает спектры ЭПР, характерные для форм аксиальной симметрии с небольшим ромбическим искажением [194].

Диамангнитные комплексы осмия(II) охарактеризованы спектрами ЯМР. Соединения с *O*-координированными ДМСО дают сигналы ^1H ЯМР в диапазоне 2.74-2.76 м.д, ^{13}C ЯМР – 37.4-38.6 м.д. *S*-координированные молекулы ДМСО в областях 3.25-3.75 м.д и 44.1-45.7 м.д., соответственно [176,218,219,221,223,226].

Интересно, что раствор комплекса осмия(IV) (d^4 - конфигурация) $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ в ДМСО- d_6 дает сигнал в спектре ПМР при 2.54 и 3.49 м.д. [176].

В спектре ПМР парамагнитного комплекса $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{dmsO})_2]$ в ДМСО- d_6 присутствуют синглетный сигнал метильных протонов свободного ДМСО при 2.60 м.д. и очень широкий сигнал в сильном поле при -14.7 м.д. характерный для *S*-координированных молекул ДМСО. В спектрах ЯМР ^{13}C фиксируется сигнал свободного ДМСО при 40.7 м.д. [194].

1.5.2. СОСТОЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ В РАСТВОРАХ

Состояние растворов диметилсульфоксидных комплексов осмия и взаимодействие с растворителями исследованы мало и в основном для бромидных производных.

Водные растворы

В водных растворах диметилсульфоксидные координационные соединения осмия подвергаются аквафикации.

Замещение *O*-координированного ДМСО в $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]^-$ с образованием аквакомплекса $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ происходит уже при растворении $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsBr}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. Моноаквакомплекс в течение первых суток является доминирующей формой в растворе. Параллельно наблюдается образование мелкодисперсного осадка [176].

ЭСП и масс-спектры водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})]$ меняются достаточно быстро. В первые часы после растворения в растворе находятся две формы: $[\text{OsBr}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^-$ и $[\text{OsBr}_4(\text{dmsO})(\text{H}_2\text{O})]^-$. При дальнейшей выдержке раствора в растворе фиксируется новая поглощающая форма, скорее всего, $[\text{OsBr}_3(\text{dmsO})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ [194].

Показано, что в спектрах ПМР раствора *trans*-[Os^{II}Cl₂(dmsO-κS)₄] медленно в течение дней происходит уменьшение интенсивности сигнала, координированного ДМСО и соответствующий рост интенсивности сигнала свободного ДМСО [221].

Растворы кислот

Поведение бромидодиметилсульфоксидных комплексов осмия изучалось в 4 моль/л HBr, где они переходят в [Os^{IV}Br₆]²⁻ [176,194].

Переход [Os^{IV}Br₅(dmsO-κO)]⁻ → [OsBr₆]²⁻ занимает не более двух суток, при этом промежуточной формой является быстро образующийся в растворе аквакомплекс [Os^{IV}Br₅(H₂O)]⁻, затем относительно медленно переходящий в [OsBr₆]²⁻ [176].

При взаимодействии [H(dmsO)₂][*trans*-Os^{III}Br₄(dmsO-κS)₂] с 4 моль/л HBr происходит последовательное замещение молекул ДМСО во внутренней сфере на Br⁻-ионы, заканчивающееся количественным образованием [OsBr₆]²⁻-ионов через 45 дней [194].

Изменения в ЭСП раствора *cis, fac*-[Os^{II}Br₂(dmsO-κS)₃(dmsO-κO)] в 4 моль/л HBr начинаются довольно быстро, но идентифицировать образующиеся формы не удалось. На третьи сутки в спектре раствора четко проявляются полосы поглощения [OsBr₆]²⁻-ионов. Процесс образования [OsBr₆]²⁻-ионов медленный; через 2 мес. выдержки только 85 % осмия присутствует в этой форме [176].

Диметилсульфоксидные растворы

[H(dmsO)₂][Os^{IV}Cl₅(dmsO-κO)] достаточно устойчив в ДМСО, нагревание 10 ч при 75°C приводит к уменьшению интенсивности полос примерно на 3% [173].

Бромидодиметилсульфоксидные координационные соединения осмия(IV) и осмия(III) в растворах ДМСО, как и K₂[OsBr₆], при комнатной температуре медленно и последовательно восстанавливаются до комплексов осмия(II).

Замещение галогена на молекулу растворителя в [Os^{IV}Br₅(dmsO-κO)]⁻ ионе происходит в течение месяца и приводит к образованию *trans*-[Os^{III}Br₄(dmsO-κS)₂]⁻. В ходе взаимодействия осмий понижает степень окисления, а ДМСО меняет способ координации [176].

В ЭСП раствора [H(dmsO)₂][*trans*-Os^{III}Br₄(dmsO-κS)₂] в ДМСО во времени происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, при этом в осадок

выделяется малорастворимый желтый $trans-[Os^{II}Br_2(dmsO-\kappa S)_4]$. Период полупревращения $trans-[OsBr_4(dmsO-\kappa S)_2]^-$ составляет примерно 8 месяцев [194].

Изомеризация диметилсульфоксидных комплексов осмия

Для комплексов осмия(II) состава $[OsX_2(dmsO)_4]$ ($X = Cl^-, Br^-$) известно по три изомера [221-223,226]. Все они, кроме $cis-[OsBr_2(dmsO-S)_4]$, структурно охарактеризованы (таблица 1.19).

Комплексы $cis, fac-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_3(dmsO-\kappa O)]$ и $cis-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$ являются чисто связевыми изомерами, это пожалуй, единственный пример структурно определенных связевых изомеров среди комплексов ПМ [221,226]. Следует отметить, что, хотя кристаллическая структура $cis-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$ установлена и известен его спектр ПМР [226], других характеристик в литературе нет, не указан даже цвет соединения.

Методом ЯМР установлено, что в хлороформном и диметилсульфоксидном растворах происходит изомеризация $cis, fac-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_3(dmsO-\kappa O)]$ в $cis-[OsCl_2(dmsO-\kappa S)_4]$, в отсутствии света равновесие между изомерами устанавливается через 8 дней [219,221]. В растворах $cis, fac-[OsBr_2(dmsO-\kappa S)_3(dmsO-\kappa O)]$ в ДМСО- d_6 и $CDCl_3$ происходит аналогичная $cis, fac \rightarrow cis$ изомеризация [223].

Связевая изомерия сопровождается геометрической. Изомеры $trans-[OsX_2(dmsO-\kappa S)_4]$ ($X = Cl^-, Br^-$) при нагревании в растворе ДМСО переходят в $cis, fac-[OsX_2(dmsO-\kappa S)_3(dmsO-\kappa O)]$, это превращение является одним из методов синтеза комплексов цис-строения [223,226]. При этом происходит изменение способа координации одной из молекул ДМСО с $dmsO-S$ на $dmsO-O$ и изменение пространственного расположения лигандов вокруг центрального атома. Под действием света происходит обратная изомеризация в транс-изомеры [221,223].

1.5.3. ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

В КОМПЛЕКСАХ ОСМИЯ

Установлено дезоксигенирование ДМСО в комплексах осмия при нагревании и при обработке HCl , PCl_3 , $N_2H_4 \cdot 2HCl$ [176,220,225,228,229].

При воздействии повышенной температуры ($135^\circ C$) на соединение осмия $[H(dmsO)_2]_2[OsCl_6]$ получен комплекс $[OsCl_4(dms)_2]$ [225]. Позднее установлено, что

образование этого комплекса осмия(IV) происходит и при более низкой температуре (110°C) [176]. Нагревание $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsBr}_6]$ при 80°C, как и в случае аналогичного хлориδοкомплекса, приводит к образованию диметилсульфидного комплекса $[\text{OsBr}_4(\text{dms})_2]$ [176].

Методом РСА установлено, что соединения $[\text{OsX}_4(\text{dms})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) изоструктурны и имеют транс-конфигурацию [176].

$[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ образуется и при кипячении $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]$ в конц. HCl , при этом происходит окисление осмия $\text{Os}^{\text{II}} \rightarrow \text{Os}^{\text{IV}}$ [229]. При 140-150°C диметилсульфоксидные лиганды в комплексах осмия(II) диспропорционируют с образованием диметилсульфидных и меркаптидных лигандов и свободного диметилсульфона. Из $\text{trans}-[\text{OsCl}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$ образуется $[\text{Os}_2(\mu\text{-dms})_2(\text{dms})_2\text{Cl}_4]$, а из $\text{cis}, \text{fac}-[\text{OsCl}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_3(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ – $[\text{Os}_2(\mu\text{-dms})_2(\text{dms})(\text{dmsO})\text{Cl}_4] \cdot \text{dmsO}$ [228].

При взаимодействии $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]$ с PCl_3 наряду с дезоксигенированием ДМСО происходит вхождение PCl_3 во внутреннюю сферу с образованием $[\text{OsCl}_2(\text{dms})_2(\text{PCl}_3)_2]$ [229]. При обработке $\text{trans}-[\text{OsCl}_2(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_4]$ водным раствором $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ образуется $\text{mer}-[\text{OsCl}_3(\text{NH}_3)_2(\text{dms})]$, т.е. происходит окисление осмия, дезоксигенирование ДМСО, диспропорционирование гидразина и вхождение NH_3 во внутреннюю сферу комплекса [220].

По результатам проведенного литературного обзора была сформулирована цель работы – 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) $[\text{MCl}_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) 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.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПРЕПАРАТЫ

В качестве исходного препарата осмия использовали тетраоксид осмия OsO_4 (Carl Roth).

Гексахлоридоосмиевую кислоту получали путем длительного выдерживания тетраоксида осмия в концентрированной хлороводородной кислоте в присутствии этанола [230]. Далее реакцию смесь упаривали на водяной бане и высушивали в эксикаторе над KOH . Полученная кислота $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гигроскопичные, быстро расплывающиеся на воздухе красно-коричневые кристаллы.

В электронном спектре раствора $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в $\text{HCl}_{\text{конц}}$ наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 330, 380 и плечом при 420 нм, соответствующие поглощению $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ –ионов [54,173,224,230].

При длительном хранении кристаллов в эксикаторе наблюдается их потемнение и образование массы, похожей на смолу, очевидно, происходит процесс, приводящий к полимеризации $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2.1, кривая 1), поэтому перед работой массу растворяли в небольшом количестве $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и повторно упаривали, контролируя процесс превращения в $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ по ЭСП (рисунок 2.1, кривые 2, 3).

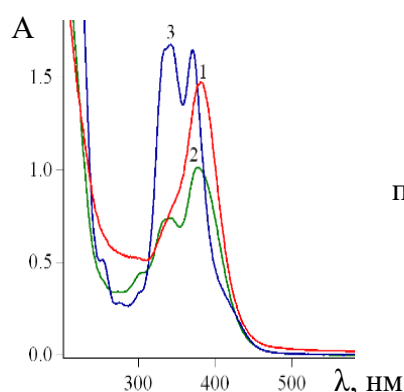


Рисунок 2.1. ЭСП растворов $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ в $\text{HCl}_{\text{конц}}$ после длительного хранения в эксикаторе (до нагревания) (1); в процессе упаривания в $\text{HCl}_{\text{конц}}$ (2, 3).

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).

Другие вещества:

ДМСО $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ квалификации «ХЧ»,

ацетон квалификации «ОСЧ»,

диэтиловый эфир квалификации «ЧДА»,

этанол,

изопропанол «ХЧ»,

хлороводородная кислота квалификации «ХЧ»,

этилацетат квалификации «ХЧ»,

гексан квалификации «ХЧ»,

силикагель Acros Organics (0,040-0,063 мм, 60Å).

Дейтерированные растворители:

тяжелая вода (атомная доля D 99.8%, Solvex-D);

диметилсульфоксид- d_6 (атомная доля D 99.8% Solvex-D);

ацетон- d_6 (атомная доля D 99%, Acros Organics).

2.2. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ И ИРИДИЯ

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ осуществляли взаимодействием $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ДМСО в ацетоне по методике [224]. Полученный жёлтый осадок идентифицировали методами химического анализа, ЭСП, ИК и ЯМР-спектроскопии. Полученные характеристики совпадают с приведенными в литературе [173,224].

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)): в ацетоне – 335пл(7420), 350(7950), 373(6790), 415(1500); в ДМСО – 346(10580), 380(7660), 420пл(1180); в кристалле – 396, 430пл.

ИК спектр НПВО (ν , см $^{-1}$): 167, 294, 220, 325, 364, 468, 675, 719, 733, 811, 921, 943, 960, 997, 1028, 1404, 1663, 2999, 2915.

ЯМР ^1H , δ , м.д.: DMSO- d_6 – 2.54; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ – 2.97; D_2O – 2.75.

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Навеску $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ массой 0.10 г кипятили несколько часов в 20 мл $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, поддерживая постоянный объем раствора, затем упаривали до минимального объема и высушивали в эксикаторе над КОН. Регистрировали ИК спектр остатка. Если в спектре оставалась широкая полоса валентных колебаний катиона $\nu(\text{S}=\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}=\text{S})$ в области 550 – 900 см $^{-1}$ с максимумом при 811 см $^{-1}$, кипячение в HCl повторяли до исчезновения данной полосы и наличия только более узкой полосы при 878 см $^{-1}$. Среднее время кипячения составляет ~15 ч. Масса жёлто-оранжевого осадка 0.065 г.

Для $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: найдено Os 31,9 %, вычислено Os 31,96 %

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)): в 0,5 моль/л HCl – 333(7900), 370(7220), 421(1105); в H_2O – 274(1180), 254(2230), 300пл(1320), 334(7620), 370(6940), 417(1083); в поликристаллическом состоянии – 347, 385, 434.

ИК спектр НПВО (ν , см $^{-1}$): 166, 295, 365, 470, 556, 575, 682, 728, 777, 878, 929, 954, 986, 1045, 1140, 1210, 1330, 1398, 1597, 1712, 2910, 3006, 3400, 3480.

ЯМР ^1H , δ , м.д.: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ – 3.45. ^{13}C (HSQC), δ , м.д.: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ – 46.8.

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошка $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монокристалла (рисунок 2.2).

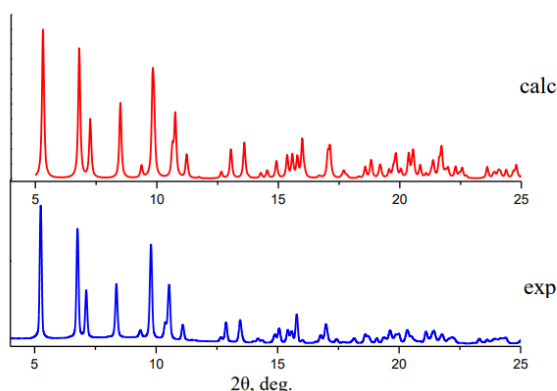


Рисунок 2.2. Дифрактограммы монокристалла $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (calc) и порошка (exp)

Синтез $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$. Навеску $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0.050 г растворяли в 30 мл $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ и добавляли 0.0050 г NaCl , растворенный в минимальном объеме H_2O ($\text{Os}:\text{Na}=1:1$). Полученный раствор кипятили ~12-15 ч, поддерживая постоянный объем раствора. Затем упаривали до минимального объема и отфильтровывали образовавшийся красный осадок, промывали небольшим количеством HCl для удаления избытка $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$, высушивали в эксикаторе над KOH . Масса осадка 0.018 г.

Для $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$: вычислено Os 42,38%, найдено Os 42,3%

ИК спектр НПВО (ν , cm^{-1}): 174, 314.

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$)): в H_2O – 254(2390), 334(8940), 370(8230), 422(1060); в ДМСО – 307пл(1560), 346(11600), 381(8200), 423пл(1400).

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. Навеску $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массой 0.10 г растворяли в 15 мл ацетона и выдерживали в течение 5 ч, затем добавляли 0.2 мл ДМСО. Через 1 ч добавляли 20 мл диэтилового эфира. Через 30 мин отфильтровывали образовавшийся жёлтый осадок, промывали смесью ацетона и эфира (1:3). Масса осадка 0.086 г (выход ~87% по осмию).

Для $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$: найдено Os 31.5%, вычислено Os 31.55%

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$)): в 0.5 моль/л HCl – 248пл(2420), 350(6960); в ацетоне – 349(7910), 377пл(4750), 399пл(2770); в ДМСО – 285пл(1640), 346(7250), 400пл(3140); в поликристаллическом состоянии – 364, 408.

ИК спектр НПВО (ν , cm^{-1}): 163, 303, 346, 367, 489, 682, 720, 890, 946, 1003, 1036, 1320, 1406, 2913, 3004.

ЯМР ^1H , δ , м.д: $\text{DMSO}-d_6$ – 2.54, 3.87; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ – 3.08, 4.05; D_2O – 2.76, 4.05.

^{13}C , δ , м.д: $\text{DMSO}-d_6$ – 40.4, 87.8; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ – 42.3, 89.0.

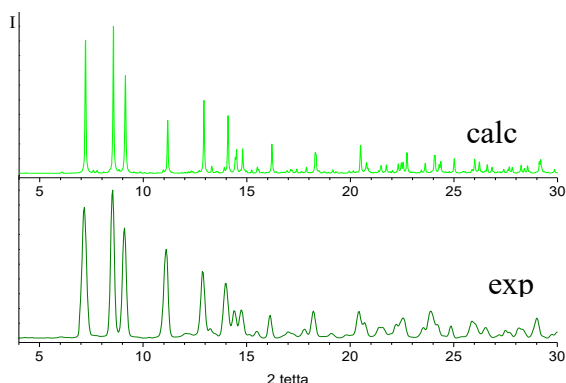


Рисунок 2.3. Диффрактограммы
монокристалла $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$
(calc) и порошка (exp)

РФА показал идентичность рентгенодиффрактограмм порошка $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и монокристалла (рисунок 2.3).

Синтез $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ и $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$. Навеску $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ массой 0.10 г выдерживали в термостатируемом шкафу при 120°C до постоянной массы в течение 14.5 ч, потеря массы составила ~20%. Образовавшуюся массу обрабатывали этилацетатом до бесцветных промывных вод, неполное растворение (~20% не растворилось). Полученный оранжевый раствор хроматографировали на колонке с силикагелем. Первую фракцию элюировали смесью этилацетат:гексан = 1:2. Элюат отгоняли на ротаторном испарителе и высушивали остаток в эксикаторе над КОН. Кристаллы $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ представляют собой красные пластинки. Масса осадка $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ 0.059 г. (выход ~75% по осмию). Вторую фракцию элюировали этилацетатом. Полученный раствор отгоняли на ротаторном испарителе и высушивали остаток в эксикаторе над КОН. Кристаллы $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ представляют собой жёлтые пластинки. Масса осадка $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ 0.007 г.

$[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$:

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$)): в ДМСО – 389(7550), 521(1100); в поликристаллическом состоянии – 360, 400, 563.

ИК спектр НПВО (ν , см^{-1}): 166, 208, 253, 280, 326, 677, 954, 975, 1034, 1318, 1417, 2848, 2917, 3004.

ЯМР ^1H , δ , м.д.: CDCl_3 – 5.82.

$[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$:

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$)) в ДМСО – 353(3200), 410(2800); в этилацетате – 350, 395, 433.

ИК спектр НПВО (ν , см^{-1}): 165, 317, 474, 721, 980, 1036, 1415, 1460, 1740, 2850, 2920.

Синтез $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ и $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
осуществляли взаимодействием $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с ДМСО в воде по методике [206]. Вещество идентифицировали ЭСП, ИК и ЯМР-спектроскопии. При высушивании в эксикаторе над КОН получен безводный белый порошок. Спектральные характеристики совпадают с приведенными в литературе [206]. Высушивание на воздухе дает кристаллы желтого цвета, содержащие, по данным термогравиметрического анализа, одну молекулу воды. Длительное хранение водно-диметилсульфоксидного маточного раствора приводит к образованию осадка бледно-жёлтого цвета, по данным РСА, полученное соединение представляет собой *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_3]$.

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$. 0.10 г $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 80 мл ацетона и добавляли 0.8 мл ДМСО, практически сразу начинал образовываться осадок в виде мелких красных кристаллов. Через 30 минут осадок отфильтровывали, промывали смесью ацетона с эфиром (1:1). Масса полученного красного осадка 0.082 г (выход по иридию примерно 55%). При добавлении в реакционную смесь эфира выход продукта увеличивается до 75-80%.

ЭСП (λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): H_2O - 589(420), 488(3840), 434(3000), 416(2920), 304(1500); ацетон - 584(660), 493(4390), 444(3380), 423пл(3070); ДМСО - 584(520), 503(4650), 444(4700), 304пл(1570); в поликристаллическом состоянии – 520, 450.

ИК спектр НПВО (ν , см^{-1}): 175, 215, 285, 302, 325, 364, 463, 683, 718, 815, 921, 998, 1027, 1290, 1403, 1672, 2914, 2998.

ЯМР ^1H , δ , м.д: D_2O – 2.67.

pH свежеприготовленного водного раствора ($C_{\text{Ir}} = 6.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) равен 3.21, через сутки уменьшается до 2.84.

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошка $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ и монокристалла (рисунок 2.4).

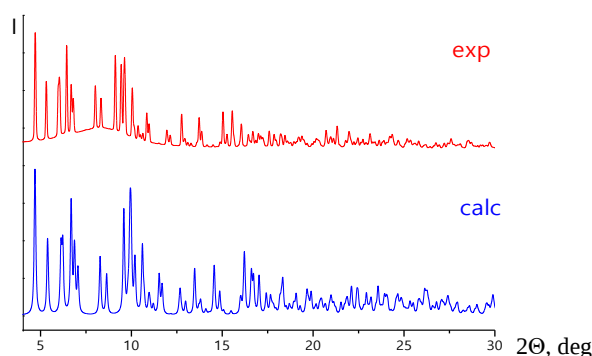


Рисунок 2.4. Дифрактограммы
монокристалла $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (calc)
и порошка (exp)

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. А. 0.10 г $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл ацетона, выдерживали ~24 ч до перехода в $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (контроль по ЭСП), добавляли 0.30 мл ДМСО, затем 75 мл диэтилового эфира. Отфильтровывали небольшое количество выпавшего сразу тёмно-красного осадка $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (идентифицировали по ЭСП и ИК). Через сутки отфильтровывали образовавшийся осадок, представлявший собой смесь красных пластинок и жёлтых игольчатых кристаллов. Полученную смесь обрабатывали ацетоном для растворения красных кристаллов (при этом жёлтые не растворялись). После испарения ацетона к полученному маслу добавляли ~2 мл диэтилового эфира, образовывался мелкокристаллический красный осадок. Масса полученного осадка 0.043 г (выход по иридию 37%).

В. 0.14 г $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 75 мл ацетона, нагревали 20 минут при 46°C до перехода в $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (контроль по ЭСП), добавляли 0.30 мл ДМСО. Отфильтровывали небольшое количество тёмно-красного осадка $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (идентифицировали по ЭСП и ИК). В маточник добавляли 30 мл диэтилового эфира, и через сутки отфильтровывали смесь красных пластинок и жёлтых игольчатых кристаллов. Дальнейшую обработку проводили как описано в методике А. Масса полученного осадка 0.044 г. (выход по иридию 26%).

Вещество растворимо в воде, ацетоне, ДМСО с образованием растворов красного цвета.

ЭСП (λ_{max} , нм): ДМСО – 392нм, 446, 470, 552нм; вода – 297, 412нм, 452, 550нм; в поликристаллическом состоянии – 480, 560.

ИК спектр НПВО (ν , cm^{-1}): 420, 501, 682, 717, 885, 946, 984, 1015, 1320, 1400, 2912, 3004.

ЯМР ^1H , δ , м.д: D_2O – 2.65

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошка $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ и монокристалла (рисунок 2.5).

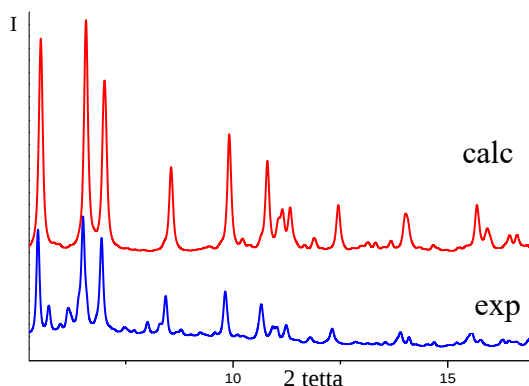


Рисунок 2.5. Дифрактограммы монокристалла $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ (calc) и порошка (exp)

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$. Навеску $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ массой 0.090 г кипятили несколько часов в 20 мл $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, поддерживая постоянный объем раствора, затем упаривали до минимального объема и высушивали в эксикаторе над КОН. Регистрировали ИК спектр остатка. Кипячение повторяли до появления более узкой полосы при 861 см^{-1} . Среднее время кипячения составляет ~ 10 ч. Полученный осадок представляет собой желтые пластинки. Масса осадка 0.077 г.

ЭСП (λ_{max} , нм): вода – 294(255), 334(165), 460(35).

ИК спектр НПВО (ν , см^{-1}): 420, 683, 861, 927, 977, 1015, 1130, 1193, 1400, 1633, 2915, 3013

ЯМР ^1H , δ , м.д: D_2O – 2.63, 3.41 (интегральные интенсивности 1:2)

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошка $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ и монокристалла (рисунок 2.6).

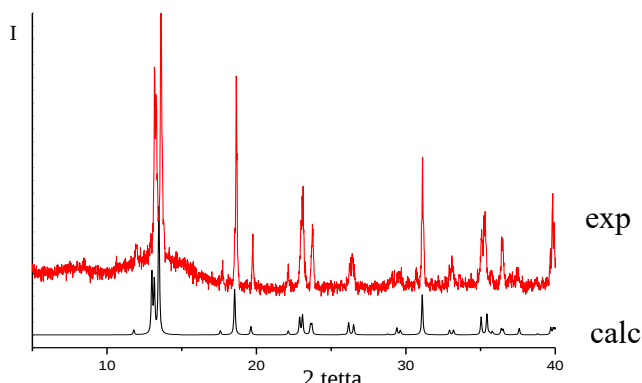


Рисунок 2.6. Дифрактограммы монокристалла $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ (calc) и порошка (exp)

Синтез $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$. 0.12 г $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл ацетона, выдерживали ~2 недели, добавляли 0.65 мл ДМСО, затем 75 мл диэтилового эфира. После частичного испарения растворителя выпал осадок, который отфильтровывали, промыли небольшим количеством смеси ацетон-эфир. Получили 0.097 г жёлтых игольчатых кристаллов.

ЭСП (λ_{max} , нм): вода – 294(260), 334(180).

ИК спектр НПВО (ν , cm^{-1}): 418, 484, 720, 986, 1016, 1121, 1298, 1300, 2905, 2925, 2997, 3009

ЯМР ^1H , δ , м.д: D_2O – 2.70, 3.49 (интегральные интенсивности 1:1).

2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ на осмий проводили спектрофотометрическим методом, используя реакцию с тиокарбамидом в кислой среде, в результате которой образуется комплекс $[\text{OsThio}_6]^{3+}$ [231]. Электронный спектр поглощения $[\text{OsThio}_6]^{3+}$ -ионов в 0.5 моль/л HCl характеризуется интенсивной полосой с $\lambda_{\text{max}} = 479$ нм, $\epsilon = 4.43 \cdot 10^3$ моль⁻¹·л·см⁻¹.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре VARIAN CARY 50 в диапазоне длин волн 200-800 нм в кварцевых кюветах толщиной от 0.1 до 1.0 см. Обработка полученных спектров проводилась методом математического разложения на компоненты, основанном на законе аддитивности величины оптической плотности и материальном балансе.

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 100-4000 см⁻¹.

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

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker «AMX-400» с рабочей частотой 400 МГц для ядер ¹H и HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, к.х.н. Новиков Р.А.). ¹H спектры регистрировали на приборе Spinsolve 90 Carbon с рабочей частотой 90 МГц (ОИХИ РУДН). Растворы готовили в (CD₃)₂SO, (CD₃)₂CO и D₂O. Сигналы идентифицировали относительно остаточных сигналов, соответствующих не дейтерированных растворителей 2.50; 2.05 и 4.75 м.д., соответственно.

Спектры ЭПР регистрировались с помощью спектрометра Bruker AMX 500 Plus с системой контроля температуры Bruker (МГУ, д.х.н. Чумакова Н.А.). Был использован высокочувствительный резонатор Bruker ER 4119 HS. Спектры комплексов иридия в растворах ДМСО и ацетона регистрировали в стеклянных пробирках с внутренним диаметром 1.5 мм. Поликристаллические образцы измельчали до размера порошка; контролировали отсутствие угловой зависимости спектров ЭПР порошковых образцов. Мощность СВЧ была выбрана таким образом, чтобы избежать насыщения сигналов ЭПР. Соответствующие значения составляли 1 МВт для образцов растворов при комнатной температуре и 0.5 МВт для замороженных при 90 К растворов и порошков.

Спектры EXAFS/XANES регистрировали на синхротронной станции «EXAFS-D» НИЦ «Курчатовский институт» (к.ф.-м.н. Тригуб А.Л.) (размер пучка на образце 0,2x1 мм).

Термогравиграммы записывали на термоанализаторе SDT Q600 (США) в атмосфере воздуха в Q-режиме со скоростью нагрева 1 град/мин в платиновом тигле (к.х.н., доц. Фортальнова Е.А.).

Хроматографическое разделение продуктов термоллиза 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», при использовании двухкоординатный детектор Rayonix SX165, на трехкружном дифрактометре Bruker D8 Quest, оснащенный двухкоординатным детектором PHOTON-III, на трехкружном дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенный двухкоординатным детектором PHOTON-II и на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенный двухкоординатным гибридным детектором HyPix6000HE. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ *iMOSFLM*, входящую в комплекс программ CCP4 [232], *SAINT* [233] и *CrysAlisPro* [234]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программам *Scala*, *SADABS* и *CrysAlisPro*. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны из геометрических соображений и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения [$U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$]. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $CuK\alpha$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 50^\circ$ с шагом сканирования 1.33° . Съемка проводилась в кюветах из оргстекла (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 арилаллифатических 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).

Таблица 2.1

Кристаллоструктурные данные и параметры уточнения для структур
 $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$, $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{OsCl}_6]$, $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$, $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$

Брутто формула	$\text{C}_4\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{O}_4\text{OsS}_2$	$\text{Cl}_6\text{Na}_2\text{Os}$	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Cl}_5\text{O}_3\text{OsS}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{OsS}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{OsS}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{OOs}_2\text{S}_4$
Молекулярная масса	597.23	448.91	602.84	641.29	456.29	857.67
Длина волны, λ	0.80246	0.78790	0.96990	0.96990	0.71073	0.80241
Прибор	Курчатовский институт	Курчатовский институт	Курчатовский институт	Курчатовский институт	Bruker D8 Quest	Курчатовский институт
Сингония	Моноклинная	Кубическая	Ромбическая	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$Fm\bar{3}m$	$Pca2_1$	$P2_1/n$	$Pbca$	$P-1$
a, Å	9.6083(19)	9.7461(11)	24.405(5)	8.0289(3)	10.8053(4)	16.6650(12)
b, Å	9.2866(19)	9.7461(11)	23.055(5)	10.7951(5)	8.5486(4)	16.8451(10)
c, Å	10.915(2)	9.7461(11)	19.923(4)	11.6510(5)	12.8116(5)	18.619(2)
α°	90	90	90	90	90	92.90(3)
β°	116.17(3)	90	90	92.559(1)	90	93.90(3)
γ°	90	90	90	90	90	119.49(3)
V, Å ³	874.1(4)	925.8(3)	11209(4)	1008.82(7)	1183.41(8)	4517.8(16)
Z	2	4	24	2	4	8
R1	0.0480	0.029	0.0722	0.0557	0.0242	0.0622
wR2	0.1269	0.070	0.1640	0.1578	0.0675	0.1470
d _{выч} , г/см ³	2.269	3.221	2.143	2.111	2.561	2.522
μ , мм ⁻¹	11.51	20.1532	15.577	7.321	11.975	16.756
F(000)	568	800	6912	616	848	3184
2 θ_{max} , °	28.782	31.069	35.998	26.996	32.68	31.205
Число измеренных отражений	11850	3722	71791	29619	20455	82628
Число независимых отражений	1830 [R(int) = 0.0905]	76 [R _{int} = 0.118]	19882 [R(int) = 0.0870]	2135 [R(int) = 0.0690]	2172 [R(int) = 0.054]	20166 [R(int) = 0.0580]
GOOF	1.053	1.087	1.013	1.018	1.077	1.041
Остаточная электронная плотность, e ⁻ Å ⁻³ (d _{min} /d _{max})	3.459 / -4.367	1.325 / -1.455	1.924 / -1.997	1.892 / -1.974	3.206 / -1.191	3.969 / -3.596

Таблица 2.2.

Кристаллоструктурные данные и параметры уточнения для структур $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{IrCl}_6]$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$, $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, $\text{mer-}[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$

Брутто формула	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{IrO}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{IrO}_2\text{S}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{IrO}_3\text{S}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{IrO}_3\text{S}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{IrO}_3\text{S}_3$	$\text{Cl}_6\text{H}_4\text{IrNa}_3\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Cl}_5\text{IrO}_3\text{S}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{IrO}_4\text{S}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{IrO}_3\text{S}_3$
Молекулярная масса	719.43	643.32	609.47	569.41	569.41	509.92	604.86	647.54	532.93
Длина волны, λ	0.71073	0.71073	0.74500	0.74500	0.74500	0.74500	0.74500	0.74500	0.71073
Прибор	Bruker D8 Vertuse	Rigaku	Bruker D8 Quest	Bruker D8 Quest	Bruker D8 Quest	Bruker D8 Quest	Bruker D8 Quest	Bruker D8 Quest	Bruker D8 Vertuse
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Тетрагональная	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>A</i> ma2	<i>P</i> ccn	<i>P</i> 4/ncc	<i>P</i> ca2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> ca2 ₁
<i>a</i> , Å	7.7354(6)	7.9999(2)	16.6424(4)	13.6099(3)	9.0390(16)	10.5638(3)	24.293(2)	9.1060(13)	11.3446(10)
<i>b</i> , Å	8.8646(7)	10.7898(3)	15.8938(4)	13.4410(3)	13.440(2)	10.5638(3)	22.848(2)	13.8940(16)	8.7157(8)
<i>c</i> , Å	9.7670(8)	11.6369(3)	15.9698(4)	9.0379(2)	13.619(2)	20.1299(6)	19.8370(17)	16.419(2)	15.4490(14)
α , °	69.597(3)	90	90	90	90	90	90	90.834(12)	90
β , °	72.458(3)	92.477(2)	113.999(1)	90	90	90	90	90.540(11)	93.141(3)
γ , °	67.637(3)	90	90	90	90	90	90	100.687(14)	90
<i>V</i> , Å ³	569.40(8)	1003.53(5)	3859.02(17)	1653.31(6)	1654.5(5)	2246.37(14)	11010.5(16)	2040.9(5)	1525.2(2)
<i>Z</i>	1	2	8	4	4	8	24	4	4
<i>d</i> , g/cm ³	2.098	2.129	2.098	2.288	2.286	3.016	2.189	2.108	2.321
μ , mm ⁻¹	6.943	7.658	7.8	9.094	10.226	13.385	9.387	8.421	9.679
<i>F</i> (000)	349	618	2352	1088	1088	1856	6936	1256	1016
θ_{max} , °	30.593	35.454	25.242	32.599	26.551	32.609	26.000	31.08	30.630
Число измеренных отражений	9730	19778	108831	23180	16946	24931	68416	44304	67905
Число независимых отражений, <i>R</i> _{int}	3482, 0.0666	4139, 0.0475	18736, 0.0517	3085, 0.0294	2282, 0.0306]	2060, 0.0592	18651, 0.0709	11014, 0.0356	4694, 0.0497
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0424	0.0246	0.0326	0.0131	0.0295	0.0241	0.0591	0.0324	0.0173
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0637	0.0495	0.0653	0.0292	0.0767	0.0510	0.1196	0.0837	0.0431
GOOF	0.997	1.072	1.038	1.073	1.021	1.106	1.003	1.024	1.176
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, eÅ ³	1.416 / -1.936	1.442 / -1.342	1.491 / -2.081	0.708 / -1.040	0.996 / -1.636	0.983 / -1.652	5.323 / -2.273	4.231 / -2.103	1.374 / -1.347

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}$)

Гексагалогенидокомплексы $\text{Pt}(\text{IV})$, $\text{Ir}(\text{IV})$, $\text{Os}(\text{IV})$ кинетически инертные, поэтому вхождение ДМСО во внутреннюю сферу с образованием диметилсульфоксидных комплексов проходит достаточно медленно. В то же время, ДМСО, являясь достаточно сильным основанием, в кислой среде протонируется по атому кислорода с образованием димерного катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}\cdots\text{OS}(\text{CH}_3)_2]^+$, и на первой стадии взаимодействия $\text{H}_2[\text{MX}_6]$ с ДМСО образуются соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Os}, \text{Ir}$) [173,206,224,225,235].

Иридиевый комплекс, сформулированный как $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 4\text{ДМСО}$, описан в работе [206]. На основании анализа ИК спектров авторами было предположено, что соединение содержит димерные $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OS}(\text{CH}_3)_2]$ катионы, однако, его строение до сих пор не было установлено.

С целью получения пригодных для РСА кристаллов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ мы использовали для синтеза ацетоновый раствор $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ с не очень высокой концентрацией иридия ($n \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Осмиевый комплекс $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ был получен ранее [173,224,225], мы синтезировали его по методике [224].

3.1.1. СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}$)

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

Действительно, ЭСП соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в различных растворителях по форме и положению полос поглощения (раздел 2.2) соответствуют поглощению $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -иона [54,56,62,72], а ЭСП $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ –поглощению $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона [173,224].

В средней ИК области спектры НПВО $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ практически идентичны (рисунок 3.1а).

В ИК спектрах НПВО наблюдается широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{S})$ катиона в области $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с максимумом при $815\text{--}830\text{ см}^{-1}$.

В длинноволновой области ИК спектров НПВО $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ [224] и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ присутствуют полосы валентных колебаний связи М-Cl (М = Os, Ir) при 294 см^{-1} и 302 см^{-1} и деформационных $\delta(\text{Cl-M-Cl})$ при 167 см^{-1} и 175 см^{-1} , соответственно (рисунок 3.1б).

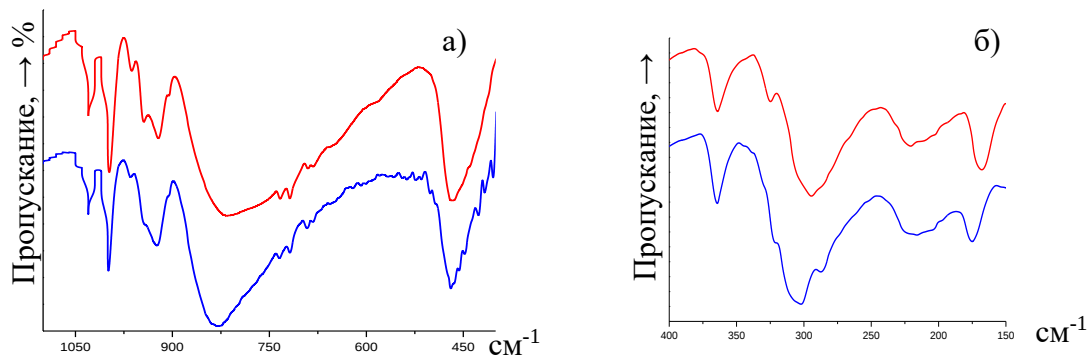


Рисунок 3.1. ИК спектры НПВО соединений $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (красный) и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (синий) в средней (а) и длинноволновой (б) областях

Очень близкие ИК спектры поглощения описаны для этих соединений в таблетках KBr и в вазелиновом масле в работах [173,206,224].

Спектр ЭПР поликристаллического образца $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ при 298К (рисунок 3.2, кривая а) представляет собой асимметричную одиночную широкую линию, характеризующуюся значением $g = 1.75 \pm 0.01$ и шириной линии $\Delta B \approx 71 \pm 2\text{ мТ}$.

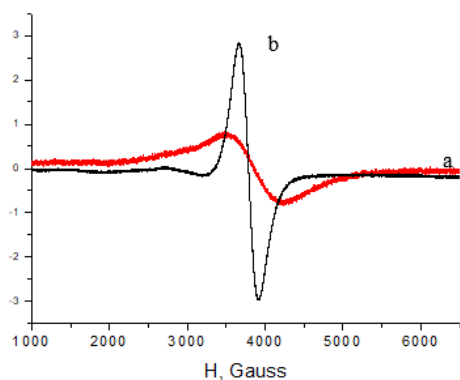


Рисунок 3.2. Спектры ЭПР $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в виде кристаллического порошка при 298 К (а) и замороженных растворов ДМСО при 90 К (б)

Спектр ЭПР того же образца, растворенного в ДМСО и зарегистрированного при 90 К, представляет собой довольно узкий синглет с $g = 1.780 \pm 0.005$ и $\Delta B = 25.0 \pm 1\text{ мТ}$ (рисунок 3.2, б) Этот сигнал можно отнести к низкоспиновым ионам Ir(IV) с $5d^5$, $S = 1/2$ основного состояния. Для $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ наблюдаются аналогичные спектры, в замороженном растворе HCl они имеют единственную линию, характеризующуюся значением $g = 1.802$ [50].

3.1.2. СТРОЕНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$

РСА подтвердил строение соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$, состоящего из комплексных анионов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и катионов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ (рисунок 3.3).

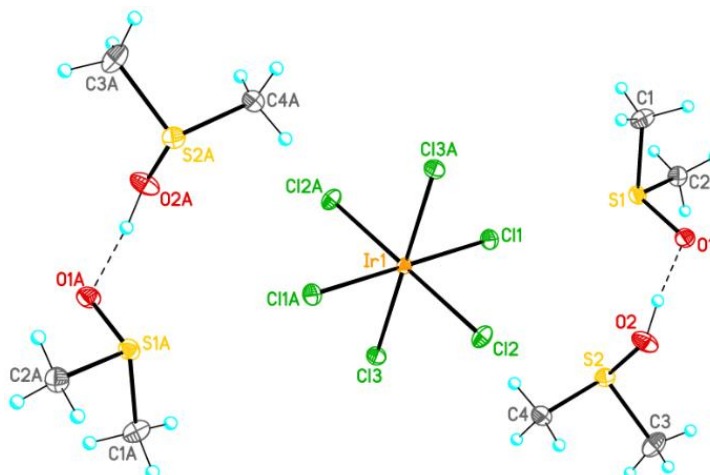


Рисунок 3.3. Структура комплекса $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Штриховыми линиями показаны водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

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) Å). Связи $\text{S}=\text{O}$ в катионах (1.5711(18), 1.5408(17) Å) удлинены по сравнению с таковыми для свободного ДМСО (1.495 Å [203,204]); при этом в протонированном ДМСО эта связь существенно длиннее. Катионы принимают *гош*-цисoidную конформацию (торсионные углы $>\text{S}=\text{O}\cdots\text{O}=\text{S}<$ равны 48.10(12)°).

Анион $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ имеет несколько искаженное октаэдрическое строение с расстояниями $\text{Ir}-\text{Cl}$ 2.3264(9)-2.3388(8) Å. Такие длины связей характерны и для $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов в других соединениях: в $[\text{HNH}(\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2[\text{IrCl}_6]$ – 2.3112(13)-2.3319(14) Å [236]); $(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ – 2.3205(3)-2.3370(3) Å [237]); $(\text{NBu}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ – 2.321(1)-2.333(1) Å [238]); в $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ – 2.302(4)-2.347(4) Å [31]).

Кристаллы соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ изоструктурны $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ и ранее изученным комплексам $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Te}$) [224,235,239,240].

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошка $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ и монокристалла (рисунок 2.4).

3.1.3. СОСТОЯНИЕ $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}$) В РАСТВОРАХ И ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}$) медленно меняются во времени.

Водные растворы

В ЭСП водных растворов $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 304, 416, 434, 488, 590 \text{ нм}$) во времени происходит медленное монотонное уменьшение интенсивности полос поглощения, при этом форма спектров и соотношение интенсивностей полос долго остаются постоянными, т.е. изменений во внутренней сфере иридия(IV) не происходит. Уменьшение интенсивности полос (рисунок 3.4) свидетельствует о восстановлении иридия до с.о. +3, поскольку интенсивность полос поглощения галогенидо- и аквагалогенидокомплексов иридия(III) в видимой области (d-d переходы) [60,89,241] в десятки раз меньше, чем $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, и они не заметны на фоне полос последнего.

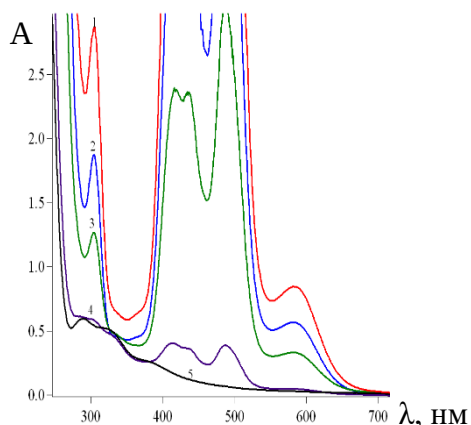


Рисунок 3.4. Изменение ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в D_2O во времени.

$C_{\text{Ir}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $l = 1 \text{ мм}$
 $\tau = 3 \text{ мин}$ (1), 22 дня (2), 44 дня (3),
 71 день (4), 90 дней (5).

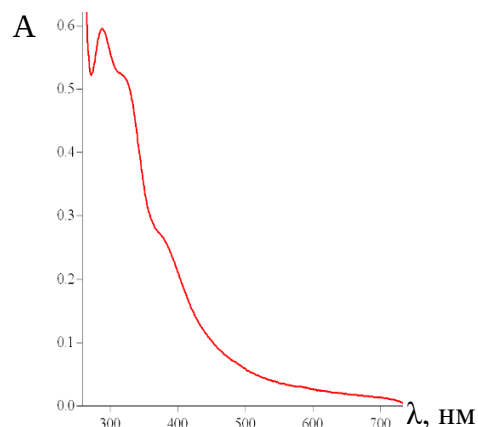


Рисунок 3.5. ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в D_2O , выдержанного в течение 3 месяцев,
 $C_{\text{Ir}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $l = 1 \text{ см}$

ЭСП выдержанного водного раствора $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ имеет полосу с максимумом при 288 нм ($\epsilon = 280$) и плечами при 320, 390 нм (рисунок 3.5). Спектр отличается от спектров аквахлориδοкомплексов иридия(III) [59]. Такой же спектр имеет выдержанный водный раствор $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$. По-видимому, восстановление иридия(IV) в водном растворе сопровождается вхождением ДМСО во внутреннюю сферу иридия(III).

Степень превращения иридия(IV) в иридий(III) оценивали по изменению интенсивности поглощения в ЭСП на длине волны 490 нм для растворов с $C(\text{Ir}) \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} моль/л, а в случае $C(\text{Ir}) = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рисунок 3.4) – на длине волны 304 нм.

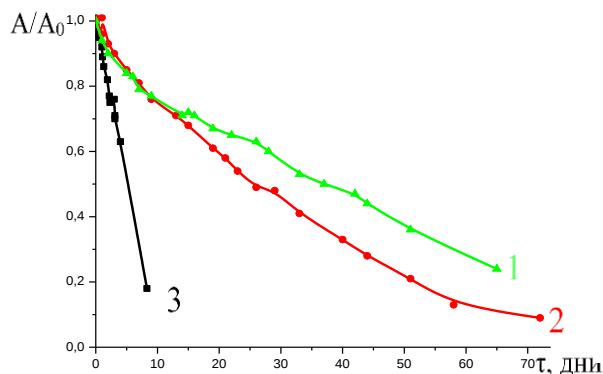


Рисунок 3.6. Зависимость A/A_0 от времени для водных растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$
 $C_{\text{Ir}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (кривая 1);
 $2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3)
 Длина волны 304 нм (1), 490 нм (2,3)

В водных растворах степень превращения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ зависит от концентрации иридия, с увеличением которой она уменьшается (рисунок 3.6), так при $C(\text{Ir}) = 2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\tau_{1/2}$ равен примерно 5 суток, при $C(\text{Ir}) = 2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л – 25 суток, а при $C(\text{Ir}) = 2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л – 38 суток.

В ПМР спектрах свежеприготовленных растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в D_2O присутствуют синглетные сигналы метильных протонов свободного ДМСО при 2.74 м.д. и 2.67 м.д., соответственно. Следовательно, в водном растворе происходит диссоциация катиона.

Этот вывод подтверждается измерениями рН водных растворов соединений, так концентрация ионов водорода в свежеприготовленном водном растворе $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ ($C_{\text{Ir}} = 6.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) равна $6.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, через сутки увеличиваясь до $1.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ ($C_{\text{Os}} = 3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $3.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, через полтора дня увеличиваясь до $6.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л); полученные данные для комплекса осмия хорошо согласуются с приведенными в работе [224].

Хранение раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в D_2O приводит к постепенному уменьшению интенсивности сигнала ПМР свободного ДМСО, по-видимому, за счет дейтерирования ДМСО. Спектр ПМР выдержанного раствора (рисунок 3.7) содержит сильно уменьшенный по интенсивности сигнал свободного ДМСО и очень слабые сигналы координированного через серу ДМСО при 3.06 и 3.49 м.д.

Суммарная интенсивность сигналов значительно меньше, чем в спектре свежеприготовленного раствора.

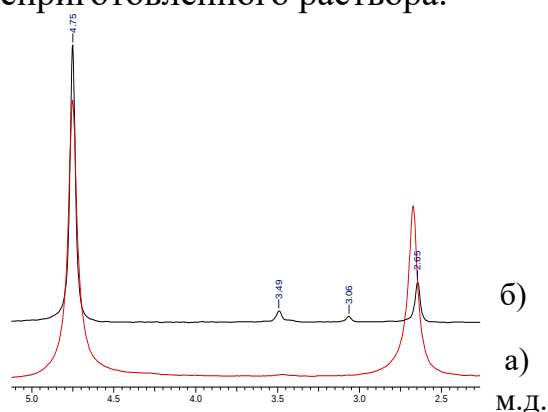


Рисунок 3.7. Изменение ПМР спектров раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в D_2O .

$C_{\text{Ir}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

а) свежеприготовленный;

б) через 71 день

ЭСП водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ характеризуется интенсивными полосами поглощения при 334, 370 нм, которые сохраняют свое положение и интенсивность в течение суток. Выдерживание водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ приводит через несколько дней к образованию черного осадка $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Солянокислые растворы

Представленные в таблице 3.1 параметры ЭСП свежеприготовленных солянокислых растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ показывают, что проявляется определенная зависимость спектров, особенно интенсивности, и от концентрации кислоты, и от концентрации комплекса. Так, наиболее интенсивный максимум поглощения при увеличении концентрации кислоты проявляет небольшой батохромный сдвиг (488→490 нм), при этом его интенсивность немного уменьшается. Молярный коэффициент поглощения для растворов комплекса с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л немного выше, чем для $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что может быть связано с частичным восстановлением иридия уже при растворении образцов и за время подготовки к измерению ЭСП.

Таблица 3.1.

ЭСП свежеприготовленных солянокислых растворов

$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ)

$C_{\text{Ir}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л				$C_{\text{Ir}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л			
C(HCl), моль/л							
1	3	6	10	1	3	6	10
303(1390)	304(1380)	303(1320)	304(1200)	304(1560)	303(1690)	303(1590)	303(1400)
423(3000)	423(3130)	423(2700)	423(2600)	423(3015)	423(3030)	423(2980)	423(2800)
434(3050)	434(3210)	433(2960)	432(2670)	434(3150)	434(3140)	432(3040)	432(2900)
488(3870)	489(4100)	489(3740)	490(3370)	488(3970)	488(3970)	489(3830)	490(3620)
586(425)	586(520)	586(470)	590(470)	586(520)	586(540)	586(520)	586(510)

Характер изменения ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в растворах 0.5 – 10 моль/л HCl во времени такой же, как и водных растворов (рисунок 3.8 кривые 1-3), т.е. происходит восстановление иридия(IV).

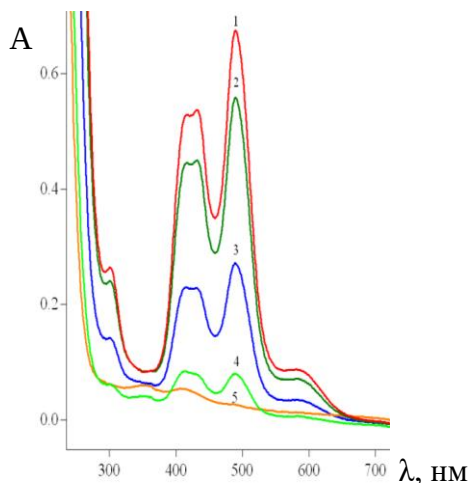


Рисунок 3.8. Изменение ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в 10 моль/л HCl .
 $C_{\text{Ir}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $\tau = 2$ мин (1), 2,5 ч (2), 2 дня (3),
 17 дней (4), 76 дней (5)

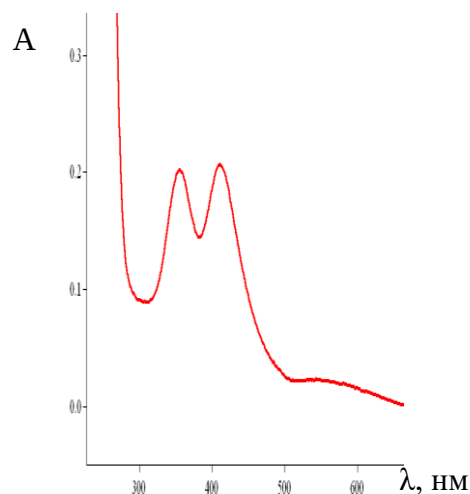


Рисунок 3.9. ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в 10 моль/л HCl ,
 выдержанного в течение 3 месяцев,
 $C_{\text{Ir}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1.0$ см

ЭСП выдержанного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в растворе 10 моль/л HCl (рисунок 3.9) содержит полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 355, 411, 540$ нм, характерные для $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ иона [72].

В солянокислых растворах $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ степень превращения зависит и от концентрации кислоты (рисунок 3.10а), и от концентрации иридия (рисунок 3.10 б,в), причем, зависимость от концентрации кислоты значительно более заметная. Если в растворе 10 моль/л HCl для растворов с $C_{\text{Ir}} \sim 10^{-4}$ – 10^{-3} моль/л период полупревращения составляет 2-10 дней, то в 0.5 моль/л – 1.5-2 месяца.

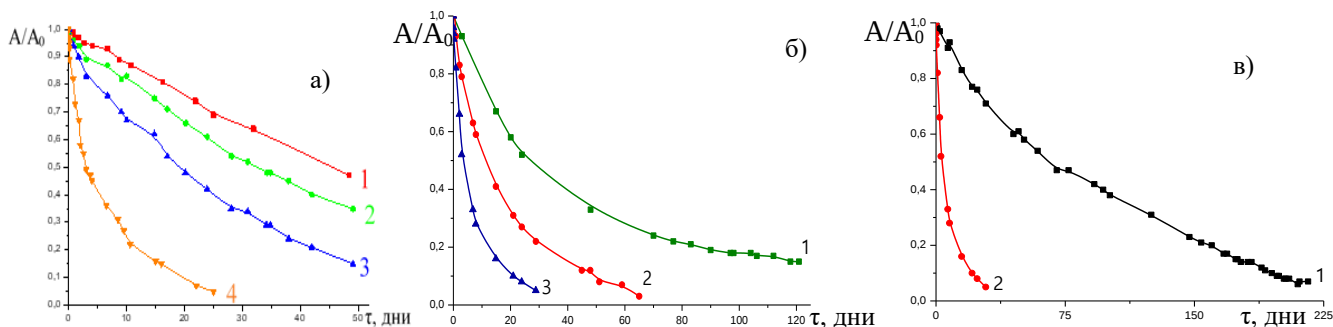


Рисунок 3.10. Зависимость отношения A/A_0 от времени для растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ в HCl
 а) $C_{\text{Ir}} \sim 10^{-4}$ моль/л; $C(\text{HCl}) = 0.5$ моль/л (1); 3 моль/л (2); 6 моль/л (3); 10 моль/л (4).
 б) $C(\text{HCl}) = 10$ моль/л HCl : $C_{\text{Ir}} \sim 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 304$ нм (1);
 $C_{\text{Ir}} \sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 490$ нм (2); $C_{\text{Ir}} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 490$ нм (3)
 в) $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л HCl . $\lambda = 490$ нм. $C_{\text{Ir}} \sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, (1); $C_{\text{Ir}} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, (2)

Увеличение скорости восстановления иридия(IV) при увеличении концентрации соляной кислоты (рисунок 3.10а) - свидетельство в пользу того, что восстановителем являются хлорид-ионы.

При нагревании растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 50°C, 90°C и 120°C так же, как и при комнатной температуре, происходит монотонное уменьшение интенсивности полос поглощения из-за восстановления иридия до с.о +3, форма спектров и положение полос остаются постоянными, но, естественно, восстановление идет быстрее. Период полупревращения $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ составляет 20 мин при 90°C и 9 мин при 120°C, при 50°C за 5.5 ч нагревания восстановилось около 20% $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

Восстановление $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов в водных и солянокислых растворах отмечалось и ранее [21,86,87,89,97].

ЭСП солянокислых растворов ($C_{\text{HCl}} = 0.5$ моль/л) комплекса осмия $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$, как и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ [171], медленно изменяются в течение длительного времени (рисунок 3.11).

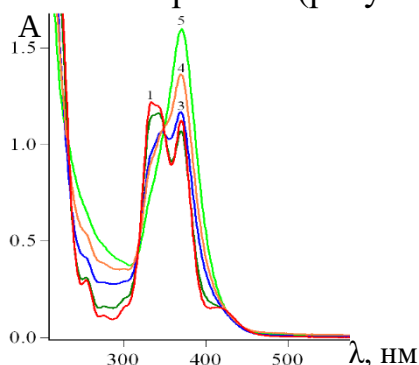


Рисунок 3.11. Изменение ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в 0.5 моль/л HCl.
 $C_{\text{Os}} = 1.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0.98$ см;
 $\tau = 2$ мин (1), 19 дней (2), 118 дней (3),
 7 мес (4), 1.5 года (5)

Так, через 20 дней в спектре раствора наблюдается изменение соотношений интенсивностей при 342 и 355 нм. Выдерживание раствора через 4 месяца приводит к превращению полосы при 342 нм в плечо и росту интенсивности полосы при 370 нм. Данные изменения можно отнести к ступенчатому замещению Cl^- ионов в фрагменте $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ ионе на молекулы воды. Образующаяся спустя 1.5 года форма с $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм может быть отнесена к $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [171]. Эти результаты согласуются с данными работы [183] по акватации $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ иона.

Таким образом, поведение иридиевого и осмиевого комплексов в растворах соляной кислоты различно. Для иридия(IV) характерно преимущественно

восстановление до иридия(III), в то время как осмий сохраняет с.о. +4, в разбавленных растворах HCl происходит акватация.

Кипячение в концентрированной HCl

Исследование поведения $[\text{H}(\text{dmsso})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsso})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в растворах HCl методом ЭСП позволяет контролировать изменения концентрации и состава внутренней сферы $[\text{MCl}_6]^{2-}$ иона ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}$), но не бесцветного внешнесферного катиона.

Для выяснения процессов, проходящих с катионом, следует выделить образующиеся продукты реакции в твердую фазу. Этого можно достичь упариванием раствора. При упаривании в результате удаления летучего HCl в системе будет происходить сдвиг равновесия за счет изменения соотношения хлорид-ионов и ДМСО в сторону увеличения доли труднолетучего ДМСО. Поэтому можно ожидать вхождения ДМСО во внутреннюю координационную сферу ц.а.

Следует также учитывать, что в избытке HCl вместо димерного катиона $[\text{H}(\text{dmsso})_2]^+$ может образоваться монопротонированный $[\text{H}(\text{dmsso})]^+$ [242,243]. Кроме того, ДМСО при нагревании в HCl восстанавливается до диметилсульфида, который, в свою очередь, также может входить во внутреннюю сферу иона металла.

При кипячении растворов $[\text{H}(\text{dmsso})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsso})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в концентрированной HCl с последующим упариванием и высушиванием остатков синтезированы соединения состава $[\text{H}(\text{dmsso})][\text{IrCl}_4(\text{dmsso})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsso})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Полноту прохождения реакции контролировали с помощью ИК спектроскопии.

В спектрах исходных соединений наблюдались широкие полосы поглощения валентных колебаний катиона $\nu(\text{S}=\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S})$ в области $550 - 900 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при 815 см^{-1} и 817 см^{-1} , для комплексов иридия и осмия, соответственно (рисунок 3.12а,б, кривые 1).

В ходе синтеза интенсивность этих полос постепенно уменьшалась, при этом появлялись и росли значительно более узкие полосы при 861 см^{-1} и 878 см^{-1} (рисунок 3.12). Для иридиевого комплекса наблюдается еще и рост полосы при

1100 см^{-1} (рисунок 3.12 б, кривая 2), а для осмиевого – полос в области 3300-3500 см^{-1} и 1660 см^{-1} .

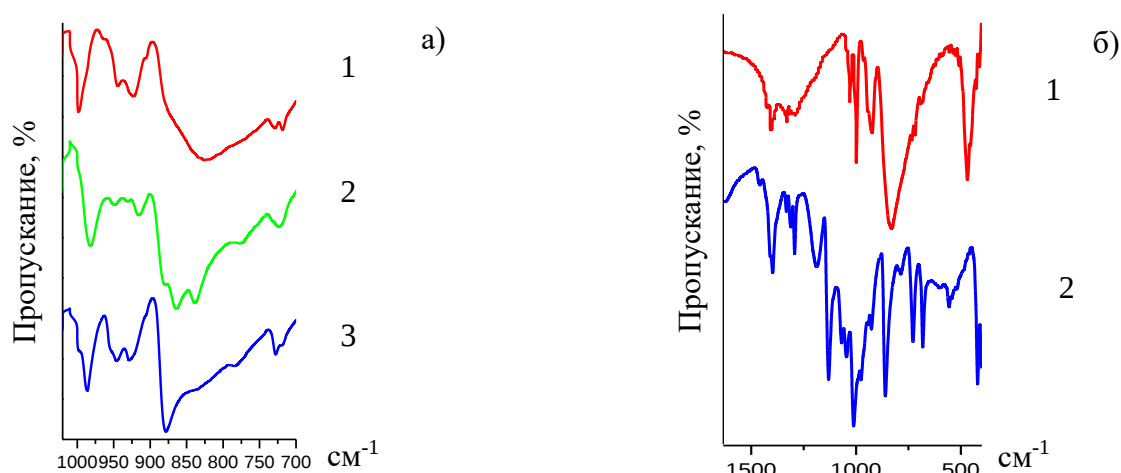


Рисунок 3.12. ИК спектры НПВО $[\text{H}(\text{dmso})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (а, кривая 1) и $[\text{H}(\text{dmso})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (б, кривая 1) после 3ч кипячения в HCl (а, кривая 2); 12 ч кипячения (а, кривая 3); после 10ч кипячения в HCl (б, кривая 2)

В ИК спектрах нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) полученных $[\text{H}(\text{dmso})][\text{IrCl}_4(\text{dmso})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmso})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.12а, кривая 3; 3.12б, кривая 2) наблюдаются интенсивные полосы при 861 см^{-1} и 878 см^{-1} , соответственно, отнесенные к $\nu(\text{SO})$ протонированного по кислороду ДМСО. Аналогичная полоса в соединениях $[\text{H}(\text{dmso})][\text{MCl}_4(\text{dmso})_2]$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}$ проявляется в диапазоне 863-870 см^{-1} [242,243]. Эти полосы лежат ниже, чем обычно полосы $\nu(\text{S}=\text{O})$ координированного к металлу через атом кислорода ДМСО. Например, в $[\text{OsCl}_5(\text{dmso-}\kappa\text{O})]^-$ такая полоса находится при 888 см^{-1} [173]. Большой сдвиг по сравнению с $\nu(\text{S}=\text{O})$ в спектре свободного ДМСО (1050 см^{-1}) является свидетельством более сильного взаимодействия ДМСО с протоном.

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

В даальной (ДИК) области спектра $[\text{H}(\text{dmso})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются интенсивные полосы $\nu_3 = 295 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 166 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.13а), а в спектре КР (рисунок 3.13б) 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 [19,152,153].

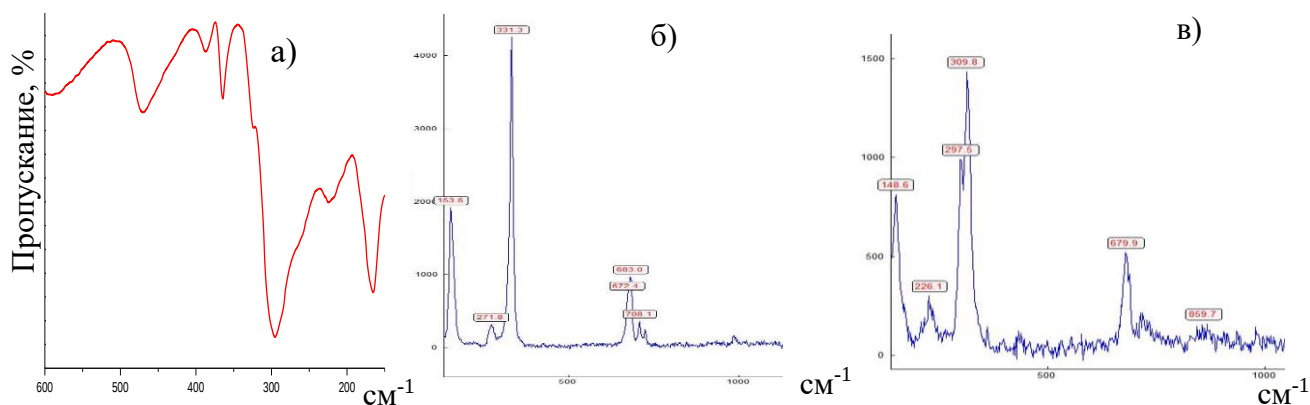


Рисунок 3.13. Спектры ДИК(а) и КР(б) $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и КР $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ (в)

В спектре КР соединения $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ (рисунок 3.13в). наблюдаются полосы при 310, 298 cm^{-1} (валентные колебания Ir-Cl) 226 cm^{-1} (валентные колебания Ir-S) и 149 cm^{-1} (деформационные колебания Ir-Cl)

ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (раздел 2.2) соответствуют поглощению *trans*- $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ [206,208,210,213] и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -ионов [54,113], соответственно.

В ПМР спектрах растворов $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в D_2O присутствуют синглетные сигналы метильных протонов свободного ДМСО при 2.67 и 2.75 м.д., соответственно, следовательно, в водном растворе происходит диссоциация катиона. В спектре комплекса иридия наблюдается также сигнал при 3.45 м.д., отнесенный к координированному через серу диметилсульфоксиду, соотношение интенсивностей сигналов свободного и координированного ДМСО составляет 1:2.

Согласно данным потенциометрических измерений, в водных растворах происходит диссоциация ионов $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$. В свежеприготовленном $1.49 \cdot 10^{-3}$ моль/л водном растворе $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соотношение Os:H = 1:1.5, а через 10 мин соотношение Os:H = 1:2. В свежеприготовленном $2.69 \cdot 10^{-3}$ моль/л водном растворе $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ соотношение Ir:H = 1:0.95.

Таким образом, иридиевое соединение участвует в двух параллельных процессах: восстановление иридия с входением ДМСО во внутреннюю сферу анионного комплекса и образование мономерного катиона.

Строение $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рентгеноструктурный анализ кристаллов $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ (моноклинная сингония, пр. гр. Ama2) и $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ромбическая сингония, пр. гр. $P2_1/n$) показал, что они состоят из монопротонированных $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$ катионов, $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ анионов и молекул воды в случае комплекса осмия. Катионом выступает не часто встречающаяся форма протонированного ДМСО, $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$. Строение $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ будет рассмотрено в разделе 3.4.2.

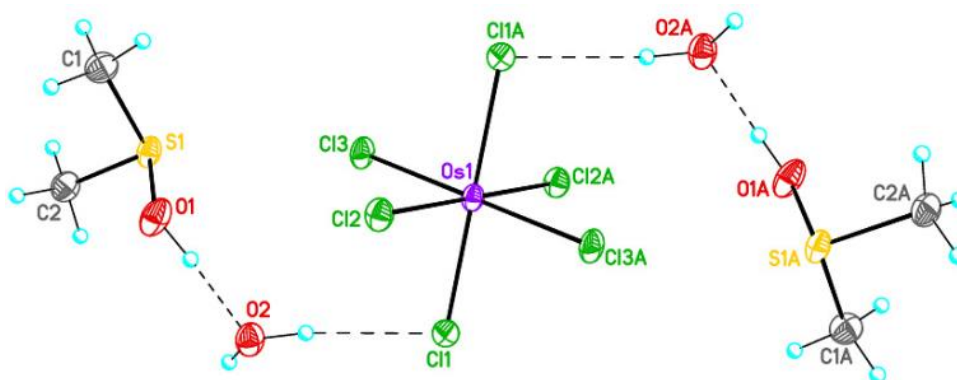


Рисунок 3.14. Структура комплекса $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

Во внешней сфере соединения $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находится катион диметилсульфоксония, в котором протонирование проходит по атому кислорода (рисунок 3.14). Длины связей $\text{S}=\text{O}$ 1.580(3) Å увеличены по сравнению с длиной связи в некоординированном ДМСО (1.495 Å [203,204]), а также больше длин связей $\text{S}=\text{O}$ в комплексах, содержащих $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ -катионы: 1.540 и 1.570 Å в $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ [224]. Это еще одно свидетельство более сильного взаимодействия протона с $\text{S}=\text{O}$ -группой в мономерном катионе.

Комплексный анион $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ имеет слегка искаженное октаэдрическое строение, расстояния Os-Cl составляют 2.3331(19)-2.340(2) Å. Молекулы воды связаны Н-связями с катионом и атомами хлора комплексного аниона (рисунок 3.14).

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошков $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монокристаллов (рисунки 2.2 и 2.6).

Строение $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$, побочного продукта

В ходе синтеза $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образовывалось небольшое количество мелких кубических кристаллов красного цвета. Для определения состава полученных кристаллов их отбирали из общей массы и идентифицировали с помощью ЭСП и ИК спектроскопии.

ЭСП растворов кристаллов в воде и ДМСО (см. раздел 2.2) по форме и положению полос соответствуют поглощению $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона [54,113]. В ИК спектре (рисунок 3.15) присутствуют полосы $\nu_3 = 314$ и $\nu_4 = 174 \text{ см}^{-1}$ колебаний октаэдрического $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона [19,41,152,153,224]. Качественный анализ показал присутствие катионов натрия.

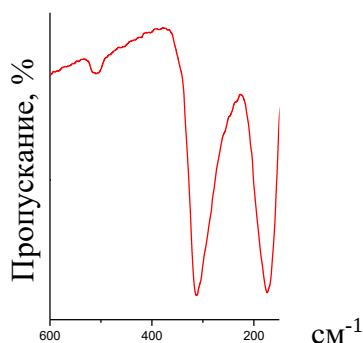


Рисунок 3.15. Длинноволновый ИК спектр (НПВО) $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы представляют собой комплекс $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ (кубическая сингония, пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$, $a = 9.7195(8) \text{ Å}$), состоящий из комплексных анионов $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и катионов Na^+ (рисунок 3.16).

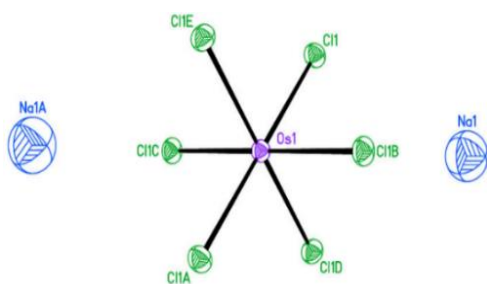


Рисунок 3.16. Строение комплекса $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$

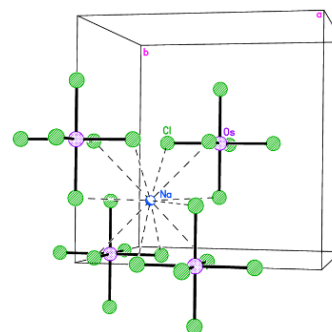


Рисунок 3.17. Кубооктаэдрическое окружение катиона Na в $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$

Анион представляет собой правильный октаэдр с расстояниями $\text{Os}-\text{Cl}$ равными $2.325(3) \text{ Å}$. Катион Na^+ занимает частное положение с симметрией $T_d (\bar{4}3\text{m})$ и окружен двенадцатью атомами Cl с расстояниями $\text{Na}\cdots\text{Cl}$ $3.448(4) \text{ Å}$. Таким образом, его координационное окружение может быть описано как кубооктаэдр (рисунок 3.17).

Полученный $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ изоструктурен известному комплексу $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ [151]. Важно отметить, что, несмотря на бóльший размер катиона калия по сравнению с катионом натрия, комплекс $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ кристаллизуется в ячейке меньшего объема.

Поскольку синтез $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили кипячением $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6]$ в соляной кислоте, встает вопрос, откуда в системе натрий. Методом рентгенофлуоресцентного анализа наличие натрия в следовых количествах было установлено в соляной кислоте.

Ацетоновые растворы

В ацетоновых растворах $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{IrCl}_6]$ 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. На первом этапе, в течение примерно суток, интенсивность поглощения в области 550 нм немного увеличивается, а в области максимумов поглощения $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов, 420 - 440 и 490 - 500 нм, уменьшается (рисунок 3.18а, кривые 1-4). Мало изменяющаяся на этом этапе интенсивность полос в ЭСП позволяет заключить, что продукт взаимодействия – соединение иридия(IV).

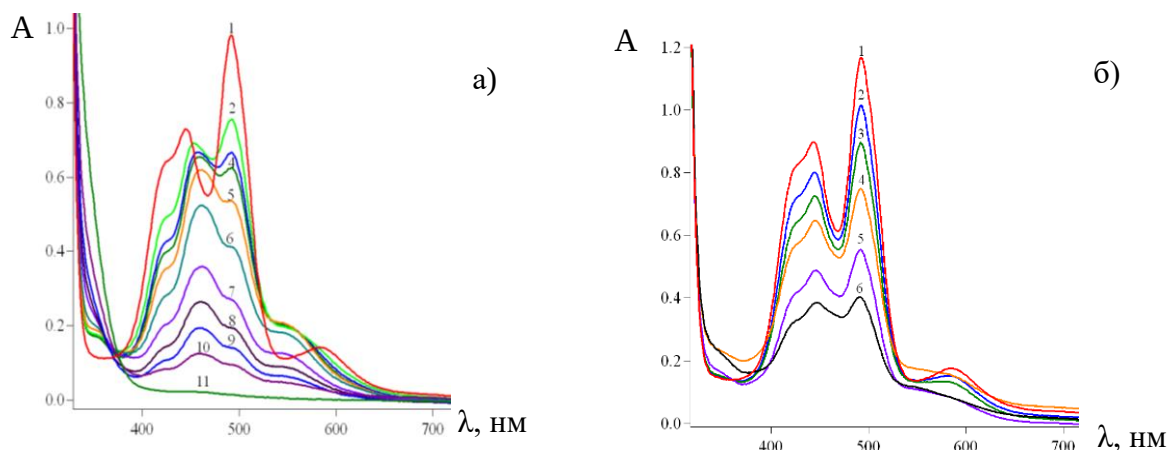


Рисунок 3.18. Изменение ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{IrCl}_6]$ в ацетоне.

а) $C_{\text{Ir}} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1,0$ см;

$\tau = 2$ мин (1), 15 ч (2), 21 ч (3), 25 ч (4); 38 ч (5), 63 ч (6), 6 дней (7), 8 дней (8); 10 дней (9); 15 дней (10); 37 дней (11).

б) $C_{\text{Ir}} = 2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,1$ см

$\tau = 3$ мин (1); 19 ч (2); 2 дня (3); 5 дня (4); 8 дней (5); 16 дней (6).

Образующийся продукт характеризуется полосой поглощения с максимумом при 460 нм и плечами при 420, 490 и 550 нм (рисунок 3.18а, кривая 5).

Моноаквакомплекс иридия(IV) $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ имеет полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм ($\epsilon = 3320$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$) [21]. Максимум полосы поглощения $[\text{IrCl}_5(\text{MeOH})]^-$ в метанольном растворе 450 нм [68]. Схожий спектр ожидается для моноацетонового и для монодиметилсульфоксидного комплексов, где молекула лиганда координирована через атом кислорода.

Подобие полученного нами спектра и ЭСП монозамещенных комплексов Ir(IV) свидетельствует в пользу протекания процесса замещения. Отсутствие изобестических точек говорит о параллельном протекании реакций замещения и восстановления.

Затем происходит постепенное уменьшение интенсивности полос в спектре (рисунок 3.18а, кривые 6-10), т.е. идет процесс восстановления Ir(IV) до Ir(III). Форма спектров при этом не меняется, что, по-видимому, говорит о закончившемся процессе замещения во внутренней сфере $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, период полупревращения образовавшейся формы составляет примерно 7 дней.

В ацетоновых растворах $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ с $C_{\text{Ir}} = n \cdot 10^{-3}$ моль/л превалирует процесс восстановления иридия, характеризующийся серией ЭСП с монотонным уменьшением интенсивности полос поглощения во времени (рисунок 3.18б). Однако, уменьшение интенсивности сопровождается небольшим батохромным смещением максимума при 444 нм и минимума при 468 нм и изменением соотношения интенсивности полос в видимой области, что свидетельствует о частичном изменении внутренней сферы исходного комплекса. Период полупревращения составляет примерно 7 дней.

В ЭСП ацетонового раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 335_{\text{пл}}, 350, 373, 415$ нм) (рисунок 3.19а, кривая 1) через час выдержки полоса при 415 нм практически исчезла, а полоса при 373 нм перешла в плечо (рисунок 3.19а, кривая 3), что свидетельствует об образовании монозамещенной формы.

Математическое разложение спектра раствора, выдержанного в течение 2 ч (рисунок 3.19б), показало, что ~50% осмия существует в форме исходного $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона, а еще ~50% – в форме $[\text{OsCl}_5(\text{L})]^-$ -иона ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ или dmsO). Аналогичные изменения происходят и в спектрах ацетоновых растворов $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

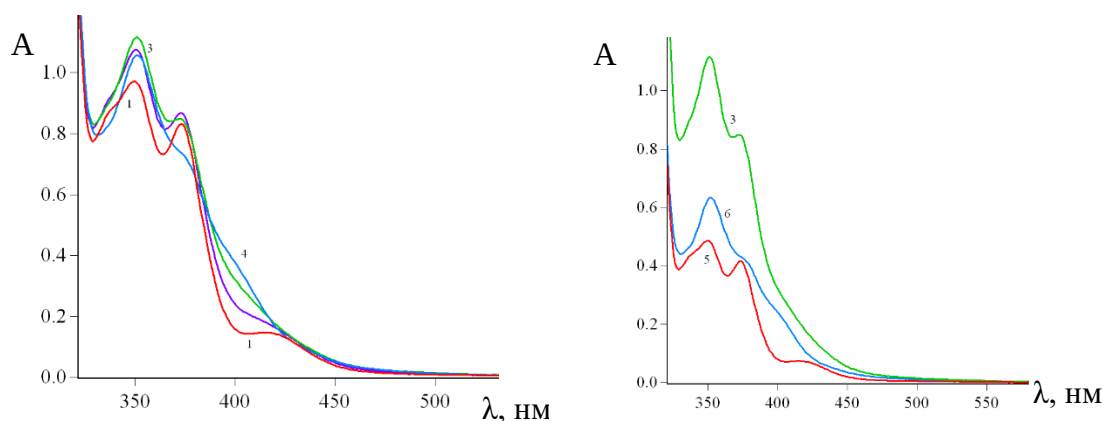


Рисунок 3.19. Изменение ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в ацетоне
 а) $C_{\text{Os}} = 6.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 0.2$ см; $\tau = 15$ мин (1); 1 ч (2); 2ч (3); 7ч (4).
 б) Разложение кривой 3 на компоненты: 50% $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (5) и 50% $[\text{OsCl}_5(\text{L})]^-$ (6).

В спектре ПМР раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в дейтероацетоне сигнал метильных протонов ДМСО при 2.97 м.д. заметно смещен относительно сигнала свободного ДМСО (2.52 м.д. [244]), он отнесен к сигналу катиона $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$. Во времени сигнал смещается на ~ 0.2 м.д. в сильное поле, и появляется второй сигнал 3.99 м.д. (рисунок 3.20). Слабый сигнал при 3.99 м.д. отнесён к координированному диметилсульфоксиду, поскольку аналогичный сигнал наблюдается в свежеприготовленном растворе $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (раздел 2.2). Интенсивность этого сигнала увеличивается во времени (рисунок 3.20).

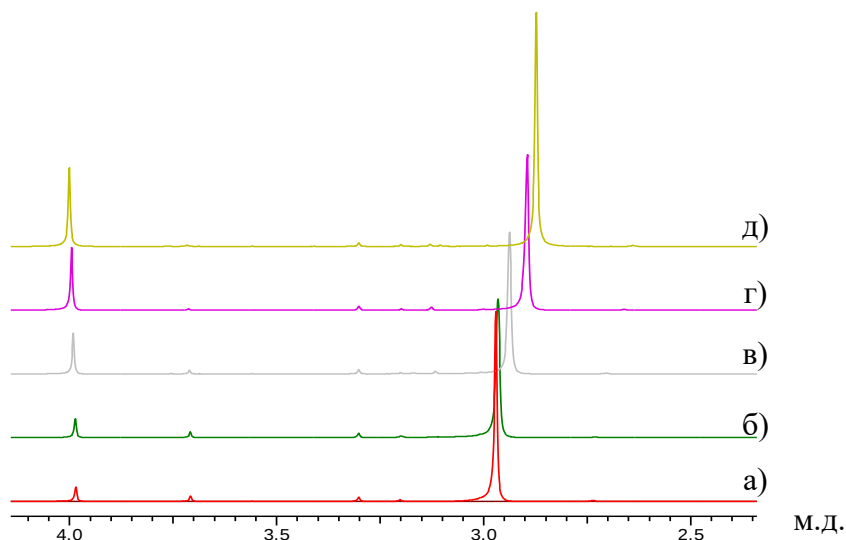


Рисунок 3.20. Изменение спектров ПМР раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ во времени:
 а) свежеприготовленный; б) 4ч; в) 8ч; г) 12ч; д) 24 ч

Спектры ПМР раствора $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ сложнее. В спектре свежеприготовленного раствора имеются сигналы при 3.51 и 5.03 м.д. (рисунок 3.21).

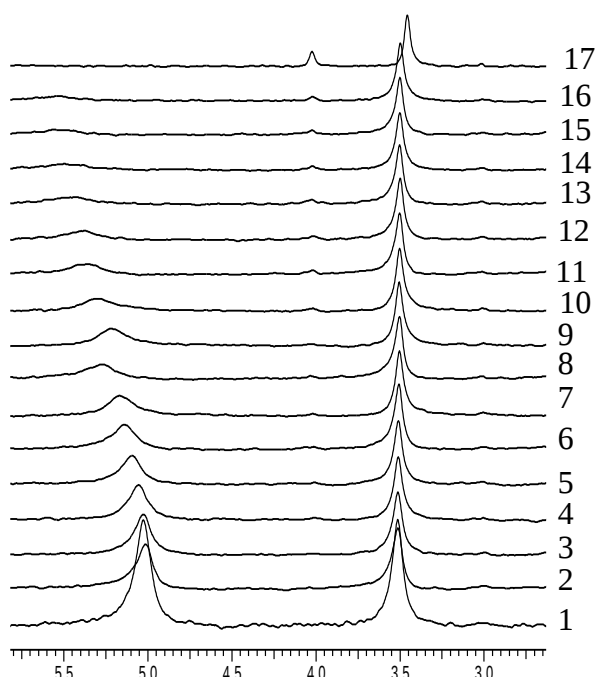


Рисунок 3.21. Изменение спектров ПМР раствора $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ во времени, запись спектров через 30 с свежеприготовленный раствор(1); 4 минуты (9); 8 минут (17)

Первые 7 мин сигнал при 3.51 м.д. не меняет положение, а сигнал при 5.03 м.д. уширяется, смещается в слабое поле и через 6-7 мин исчезает. Начинает проявляться сигнал в области 4 м.д. (рисунок 3.21).

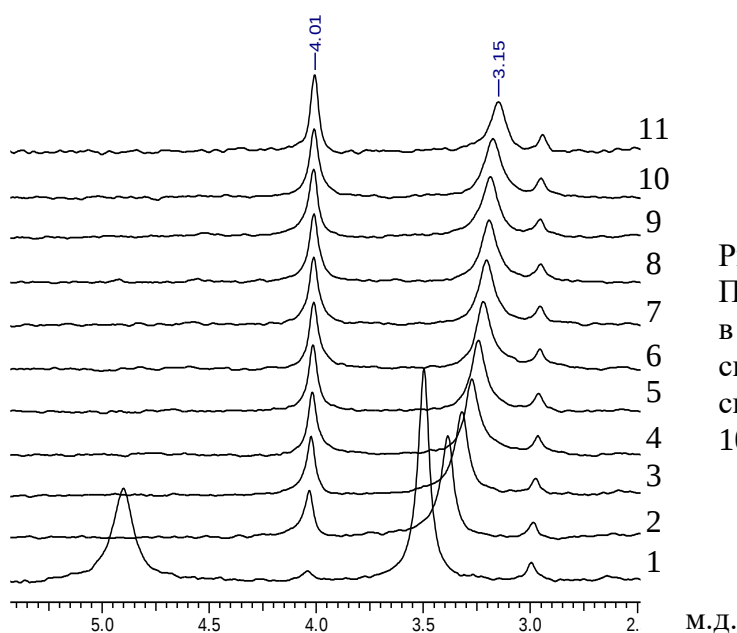


Рисунок 3.22. Изменение спектров ПМР раствора $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ во времени, запись спектров через 1 ч. свежеприготовленный раствор (1); 10 часов (11).

При дальнейшей выдержке раствора сигнал в области 3.5 м.д. смещается в сильное поле и уменьшается по интенсивности, растет интенсивность сигнала в области 4 м.д. (рисунок 3.22).

Достаточно однозначно можно отнести сигнал около 4 м.д., как и в спектре раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_6]$, к координированному диметилсульфоксиду. Сигнал 3.51 м.д., сместившийся за сутки до 3.15 м.д., мы относим к катиону $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$. Он изменяет свое положение и интенсивность симбатно росту интенсивности сигнала внутрисферного ДМСО при 4 м.д.

Гетероядерный корреляционный эксперимент HSQC, в спектре которого имеются кросс-пики между протонами и ядрами углерода, напрямую связанными друг с другом ($^1J_{\text{C-H}}$), подтвердил наши предположения и позволил соотнести сигналы в спектрах обоих ядер и отнести сигналы ^{13}C $\delta = 88.4$ м.д. (4.0 м.д. ^1H) к ДМСО, координированному к парамагнитному осмию(IV), а 45.5 м.д. (3.5 м.д. ^1H) – к катиону (рисунок 3.23). Следовательно, $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$ сохраняет свое строение в ацетоновом растворе, по крайней мере, некоторое время после растворения.

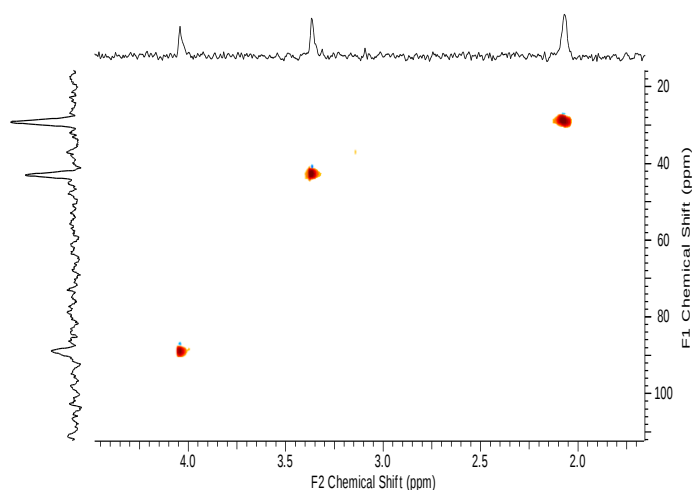


Рисунок 3.23. Гетероядерный корреляционный эксперимент HSQC $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ по оси X – химический сдвиг (^1H , м.д.); по оси Y – химический сдвиг (^{13}C , м.д.)

Наблюдающийся в свежеприготовленных растворах сигнал около 5 м.д. мы предположительно относим к воде, связанной сильными Н-связями с S=O группой ДМСО и Cl-ионами катиона (рисунок 3.14). Свободная вода дает в дейтероацетоне сигнал 2.84 м.д. [244], связанная - в более слабом поле по отношению к свободной воде [245].

Исходя из данных ПМР можно сделать вывод, что в ходе выдерживания ацетоновых растворов $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6]$ образуются и накапливаются $[\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]^-$ -ионы.

Строение $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$)

При выдерживании раствора $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{IrCl}_6]$ в ацетоне из него выделяли кристаллы красного, оранжевого и жёлтого цвета. РСА показал, что красное вещество - это $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$, оранжевое - $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$, а жёлтое - $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$.

Строение кристаллов $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ такое же, как и полученных при кипячении $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{IrCl}_6]$ в HCl , они принадлежат к ромбической сингонии и имеют пространственную группу $\text{Ama}2$.

В ацетоновом растворе из $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ образуются $\text{trans}-[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^-$ -ионы, выделяющиеся в составе соединений $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{trans}-\text{IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans}-\text{IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$. Источником ДМСО является исключительно катион исходного соединения $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{IrCl}_6]$. Поэтому логично, что использование части ДМСО на реакцию замещения приводит к образованию монопротонированного катиона $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$ вместо исходного $[\text{H}(\text{dmsO})]_2^+$.

Катионом в составе красных и оранжевых кристаллов является продукт формальной конденсации ДМСО и ацетона, диметилацетонилсульфоний $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+$. Образование сульфониевого катиона из протонированного ДМСО и ацетона характерно не только для иридиевого соединения. Выдерживание $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6]$ в ацетоновом растворе также приводит к выпадению кристаллов $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{OsCl}_6]$, строение которых было установлено методом РСА.

Известны и другие структурно охарактеризованные координационные соединения с катионом диметилацетонилсульфония. $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]$ образовался при длительном хранении кристаллов $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{RhCl}_4(\text{dmsO})_2]$, содержащих сольватированный ацетон [246], $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]\text{AgX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-$) синтезированы при добавлении ацетона в раствор после растворения серебра в смеси ДМСО-НХ [247,248]. Авторы работы

[246] рассматривают образование диметилацетонилсульфония как беспрецедентную реакцию дезоксигенирования ДМСО.

Соединения $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) изоструктурны и состоят из катионов диметилацетонилсульфония и анионов гексахлоридосмата(IV) $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и гексахлоридиридата(IV) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (рисунок 3.24).

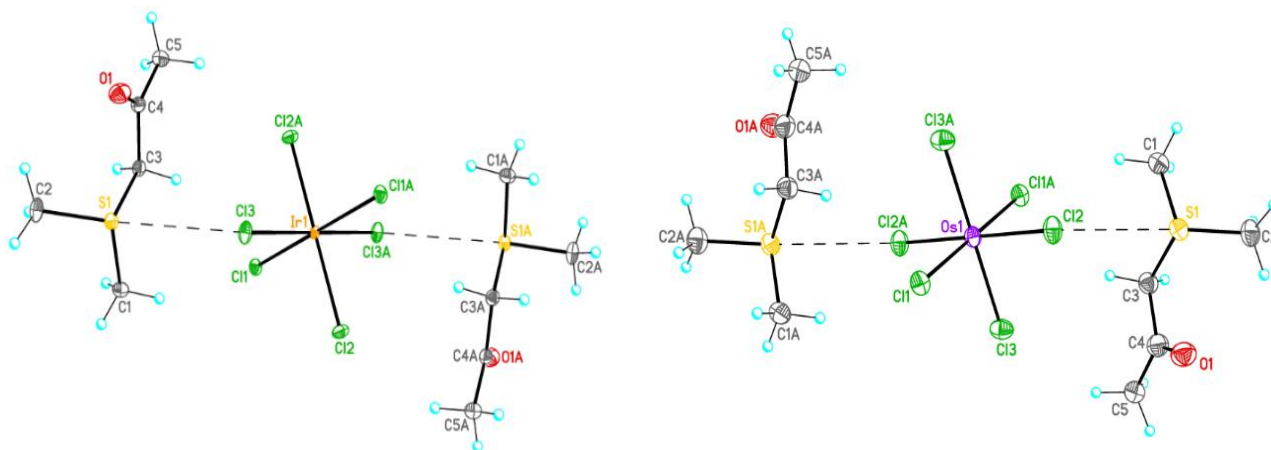


Рисунок 3.24. Структуры комплексов $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{IrCl}_6]$ (слева) и $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{OsCl}_6]$ (справа). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Штриховыми линиями показаны невалентные галоген-халькоген взаимодействия.

В $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{MCl}_6]$ расстояния $\text{S}-\text{CH}_3$ в сульфониевых катионах составляют 1.782(2), 1.792(2) Å (Ir), 1.777(11), 1.785(11) Å (Os), расстояния $\text{S}-\text{C}(\text{acetyl})$ 1.796(2) Å (Ir), 1.805(10) Å (Os). Расстояния $\text{C}=\text{O}$, равные 1.217(3) Å (Ir), 1.212(15) Å (Os) соответствуют расстояниям в кетонах; sp^2 -гибридизация атома C4 подтверждается суммой валентных углов связей вокруг этого атома (360°). У атома серы пирамидальное строение связей, средний валентный угол у S1 равен 101.63° .

Бликие длины связей найдены в $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{RhCl}_4(\text{dmsO})_2]$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]\text{AgX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-$) (таблица 3.2).

Координационный полиэдр иридия в $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{IrCl}_6]$ – октаэдр, расстояния $\text{Ir}-\text{Cl}$ 2.3231(5)-2.3290(5) Å, в принципе, такие же, как и в исходном комплексе $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$.

Комплексный анион $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{OsCl}_6]$ имеет обычное слегка искаженное октаэдрическое строение с расстояниями $\text{Os}-\text{Cl}$ 2.335(2)-2.342(2) Å и углами $\text{Cl}-\text{Os}-\text{Cl}$ $89.35(9)$ - $90.79(7)^\circ$.

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

Соединение	d(S-CH ₃)	d(S-Acetylonyl)	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) 1.781(3) 1.791(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)
$[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3][Rh^{III}Cl_4(dmsO \kappa S)_2]$ [246]	1.785(6) 1.765(7) 1.764(7). 1.782(5)	1.800(6) 1.802(6)	1.200(7) 1.205(7)
$[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]AgBr_2$ [247]	1.79(2) 1.80(2)	1.80(2)	1.23(2)
$[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]AgI_2$ [248]	1.81(2) 1.78(2)	1.82(2)	1.22(2)

В кристалле катионы и анионы комплексов образуют прочные ионные ассоциаты за счет невалентных взаимодействий $Cl \cdots S$ с расстояниями 3.3146(8) Å в $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[IrCl_6]$ и 3.326(3) Å в $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]_2[OsCl_6]$. Ассоциаты упакованы в стопки вдоль кристаллографической оси *a* и связаны в трехмерный каркас за счет водородных связей $C-H \cdots Cl$.

Строение $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3][trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]$ будет рассмотрено в разделе 3.4.2.

При выдерживании соединений $[H(dmsO)_2]_2[MCl_6]$ (*M* = Os, Ir) и $[H(dmsO)]_2[OsCl_6] \cdot 2H_2O$ в ацетоновых растворах наблюдаются изменения, происходящие не только с комплексным анионом, но и взаимодействие ДМСО с ацетоном с образованием катиона диметилацетонилсульфония. Стабилизация катионов $[H(dmsO)_2]^+$, $[(CH_3)_2SCH_2C(O)CH_3]^+$ поддерживается прочными межмолекулярными галоген-халькоген $Cl \cdots S$ взаимодействиями.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУТИ СИНТЕЗА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(IV)

Обычный способ синтеза галогенидодиметилсульфоксидных комплексов - непосредственное взаимодействие галогенидокомплексов с ДМСО. Реакцией $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ с ДМСО был синтезирован диметилсульфоксидный комплекс осмия(IV) $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$, однако выход был небольшим [173]. Описаны несколько соединений платины, содержащих $[\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]^-$ [249,250]. Сведения о комплексе иридия(IV) в литературе отсутствовали.

Вхождение ДМСО во внутреннюю сферу комплекса часто сопровождается восстановлением ц.а. до степени окисления +3 и +2. $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ является мягким окислителем, и для иридия с.о. +4 менее характерна, чем +3. А ДМСО достаточно легко окисляется до сульфона. Поэтому вероятность образования (и выделения) диметилсульфоксидного комплекса иридия(IV) ниже, чем для осмия(IV).

С целью определения возможности синтеза диметилсульфоксидного комплекса иридия(IV) и модификации методики синтеза диметилсульфоксидного комплекса осмия(IV) было изучено поведение гексахлориδοкомплексов осмия(IV) и иридия(IV) в диметилсульфоксидных растворах.

3.2.1. ПОВЕДЕНИЕ $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ И $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Взаимодействие ДМСО с кинетически инертными $[\text{MCl}_6]^{2-}$ -ионами ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) проходит медленно.

ЭСП свежеприготовленных жёлтых растворов $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО характеризуются параметрами $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281\text{пл}(1810), 307\text{пл}(1660), 346(11180), 381(7900), 424(1190)$, что соответствует поглощению $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -ионов [54,113]. В течение длительного времени (время наблюдения составило 4 года) при комнатной температуре наблюдалось монотонное уменьшение интенсивности полос поглощения $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -иона (рисунок 3.25), свидетельствующее о восстановлении осмия, однако восстановления до с.о. +2 за 4 года не было достигнуто. Положение полос поглощения при этом практически не менялось, что не дает возможности определить состав растворов.

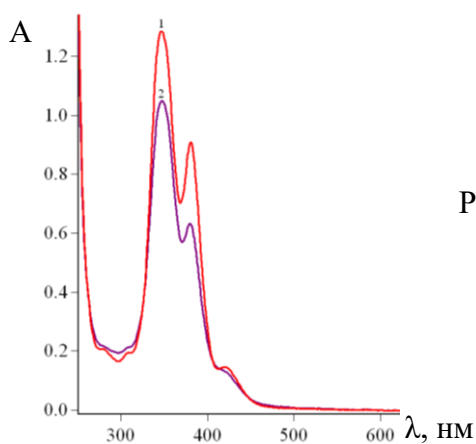


Рисунок 3.25. Изменение ЭСП раствора $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО во времени
 $C_{\text{Os}} = 2.47 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $\tau = 2$ мин (1); 4 года (2)

Аналогичные изменения наблюдаются и для растворов $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ в ДМСО [176]. Концентрация осмия практически не влияет на характер изменения спектров, но время взаимодействия увеличивается при ее увеличении. При нагревании, как и следовало ожидать, процесс протекает с большей скоростью.

ЭСП $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов в растворах ДМСО характеризуются интенсивными полосами переноса заряда лиганд-металл в видимой области $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 444$ (5180), 503 (5130), 583 (560), чувствительными к изменениям во внутренней сфере комплекса.

При выдерживании растворов $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при комнатной температуре наблюдалось очень медленное уменьшение интенсивности полос поглощения $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -иона (рисунок 3.26). Наблюдаемые изменения свидетельствуют о восстановлении иридия(IV) до иридия(III). Период полупрепревращения составляет 3 месяца для растворов с $C_{\text{Ir}} \sim 10^{-4}$ моль/л и 2.5 года для растворов с $C_{\text{Ir}} \sim 10^{-3}$ моль/л.

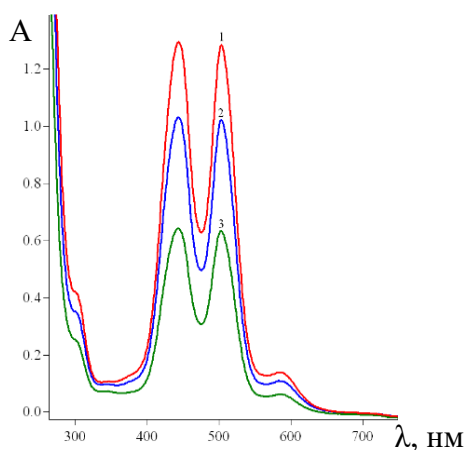


Рисунок 3.26. Изменение ЭСП раствора $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО во времени
 $C_{\text{Ir}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $\tau = 41$ мин (1); 206 дней (2); 2.5 года (3)

Изменения в ЭСП растворов $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО такие же, как и в ЭСП растворов $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Характер процесса не меняется при нагревании (90°C , 150°C) (рисунок 3.27а), но восстановление при этом протекает быстрее. При 150°C период полупревращения $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ составляет 2 ч ($C_{\text{Ir}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

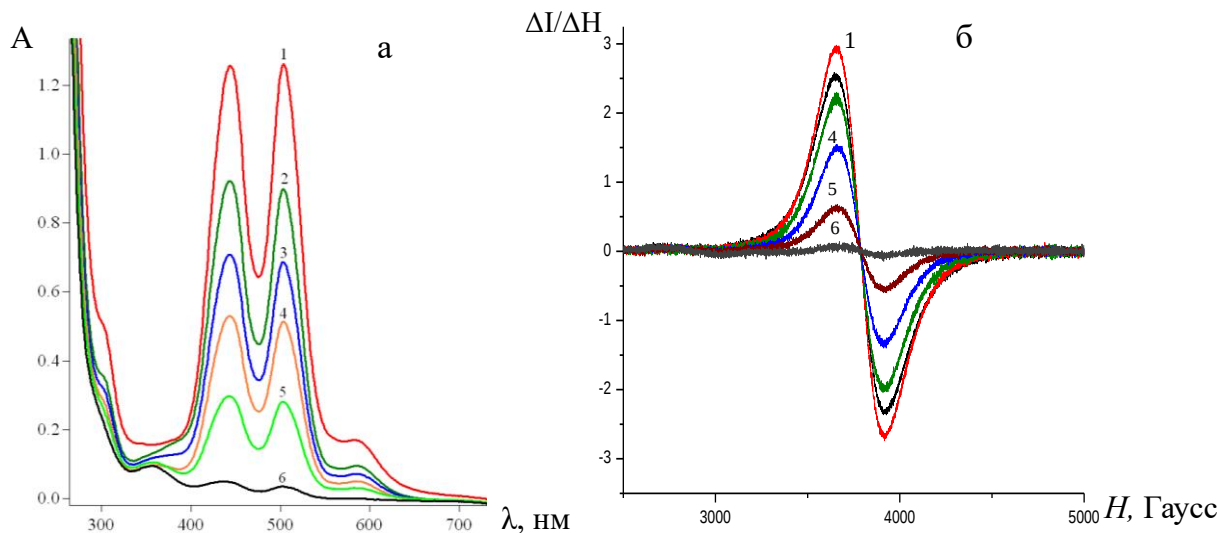


Рисунок 3.27. Изменение спектров ЭСП (а) и ЭПР (б) раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО в ходе нагревания при 150°C .

$C_{\text{Ir}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 2$ мин (1); 1 ч (2); 2 ч (3); 3.5 ч (4); 6.5 ч (5); 8.5 ч (6)

ЭСП восстановленного раствора содержит полосу с максимумом 357 нм, такой спектр характерен для $\text{cis-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$ [206].

Процесс мониторили методом ЭПР (рисунок 3.27б). Сигналы в спектрах ЭПР ($g_0 = 1.780 \pm 0.003$, ширина линии $\Delta B = 26 \pm 0,5$ мТл) начального раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и полученных в процессе нагревания при 150°C имеют одинаковые параметры, постепенно уменьшается их интенсивность.

Таким образом, образования диметилсульфоксидных координационных соединений иридия(IV) при исследованных концентрациях иридия не происходит, или оно настолько незначительно, что не фиксируется используемыми методами. Известный способ синтеза комплекса осмия(IV) давал низкий выход [173]. Поэтому нужен был новый подход к синтезу комплексов с центральным атомом в степени окисления +4.

3.2.2. ПОВЕДЕНИЕ $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ И $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ В АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

Ранее было показано, что взаимодействие $\text{H}_2[\text{OsBr}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ДМСО в ацетоновых растворах проходит быстрее, чем в чистом ДМСО. Эти исследования позволили определить условия синтеза и выделить бромидодиметилсульфоксидный комплекс Os(IV) [176].

Поскольку поведение $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов в ацетоновых растворах не изучено, необходимо было получить информацию о формах существования осмия и иридия в этих растворах.

Полосы поглощения с максимумами 352, 371 и 420 нм в спектре раствора $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне через 4.5 часа практически исчезли, появилась полоса с максимумом 351 нм (рисунок 3.28), свидетельствующая об образовании монозамещенной формы $[\text{OsCl}_5\text{L}]^-$ -иона ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}$). При дальнейшей выдержке раствора в течение трех недель ЭСП не изменялся, т.е. основная и достаточно быстрая реакция в ацетоновом растворе – сольватация.

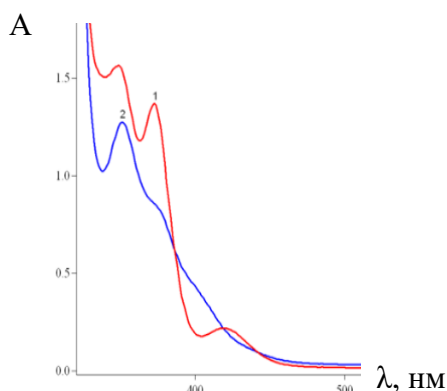


Рисунок 3.28. Изменение ЭСП раствора $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне во времени.
 $\tau = 3$ мин (1); $\tau = 4,5$ ч (2). $C_{\text{Os}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

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), как и в случае диметилсульфоксидных растворов, происходит медленное уменьшение интенсивности полос поглощения (рисунок 3.29), что позволяет сделать вывод, что происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III). Восстановление проходит быстрее, чем в диметилсульфоксидном растворе (рисунок 3.30).

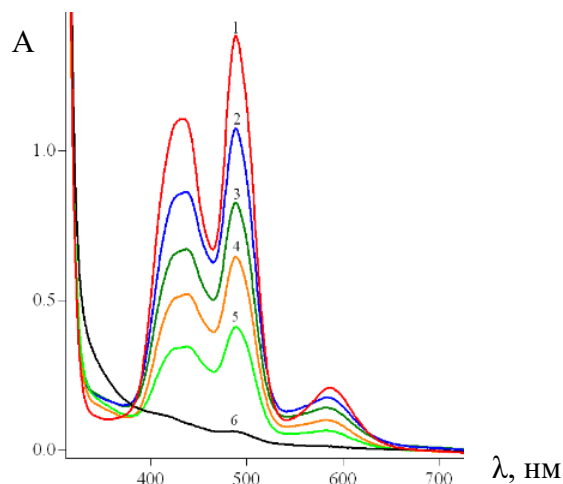


Рисунок 3.29. Изменение ЭСП раствора $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне.
 $C_{\text{Ir}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1.00$ мм.
 $\tau = 2$ мин (1); 65 дней (2); 77 дней (3);
 84 дня (4); 92 дня (5); 136 дней (6)

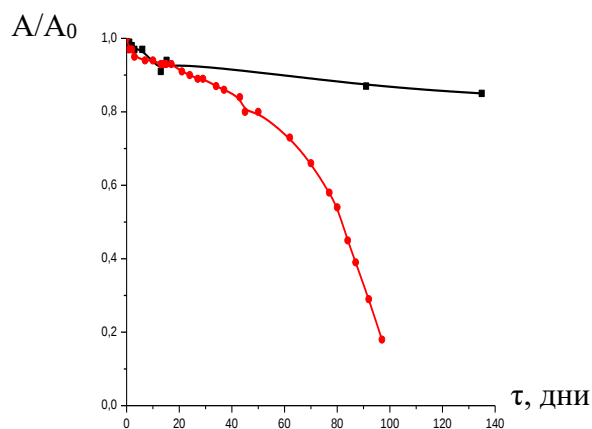


Рисунок 3.30. Зависимость A/A_0 от времени для растворов $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО (черная) и в ацетоне (красная)
 $C_{\text{Ir}} \sim 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda = 503$ (черная) и 489 (красная) нм

После длительного выдерживания ацетонового раствора $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в осадок выпали желтые кристаллы, которые, по данным РСА, представляют собой $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Строение этой соли ранее не было исследовано, поэтому мы приводим результаты РСА.

Координационный полиэдр иридия содержит октаэдрические анионные комплексы $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ (рисунок 3.31), среднее расстояние $\text{Ir}-\text{Cl}$ 2.3568(11) Å. В соединении иридия(IV) $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ среднее расстояние $\text{Ir}-\text{Cl}$ составляет 2.31 Å [31]. В гексахлоридных комплексах иридия(III) расстояния $\text{Ir}-\text{Cl}$ равны 2.352(5) - 2.373(4) в $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ [38,39], 2.341(2) - 2.380(2) в $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [38]. Ближайшее окружение натрия составляют 5 атомов хлора и атом кислорода.

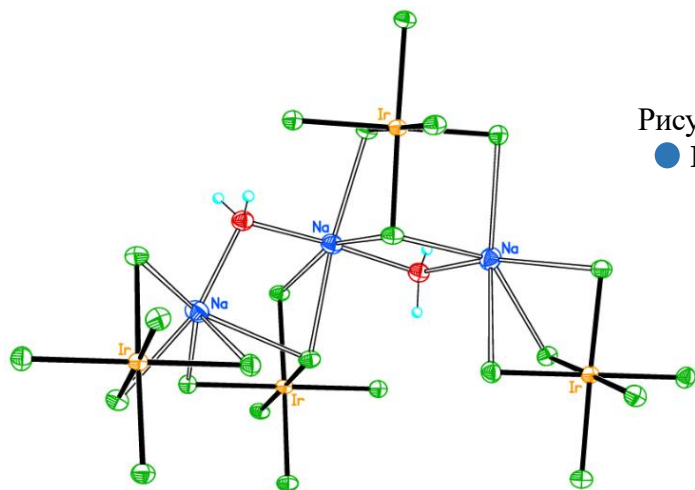


Рисунок 3.31. Строение $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 ● Na; ● Ir; ● Cl; ● O

Изменения в ЭСП ацетоновых растворов кислоты $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отличаются от наблюдаемых изменений в ЭСП диметилсульфоксидных растворов кислоты и от изменений в ЭСП растворов натриевой соли в ацетоне. Интересно отметить, что и ЭСП ацетоновых растворов $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют немного другую форму по сравнению со спектрами натриевой соли. В области 420-450 нм полоса в спектре кислоты расщеплена (425 пл, 445 нм) (рисунок 3.32 а, кривая 1) в отличие от полосы в этой области в ЭСП ацетонового раствора $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (434 нм) (рисунок 3.29, кривая 1). Такую же форму имеет спектр ацетонового раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (рисунок 3.18). По-видимому, это различие связано с наличием протонов во внешней сфере.

На первом этапе выдерживания ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ интенсивность поглощения в области 460 и 550 нм немного увеличивается, а в области максимумов поглощения $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов, 420 и 491 нм, уменьшается. Серия спектров проходит через несколько изобестических точек (рисунок 3.32а). Характер изменений аналогичен для растворов с концентрацией иридия $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ моль/л, различаются их скорости.

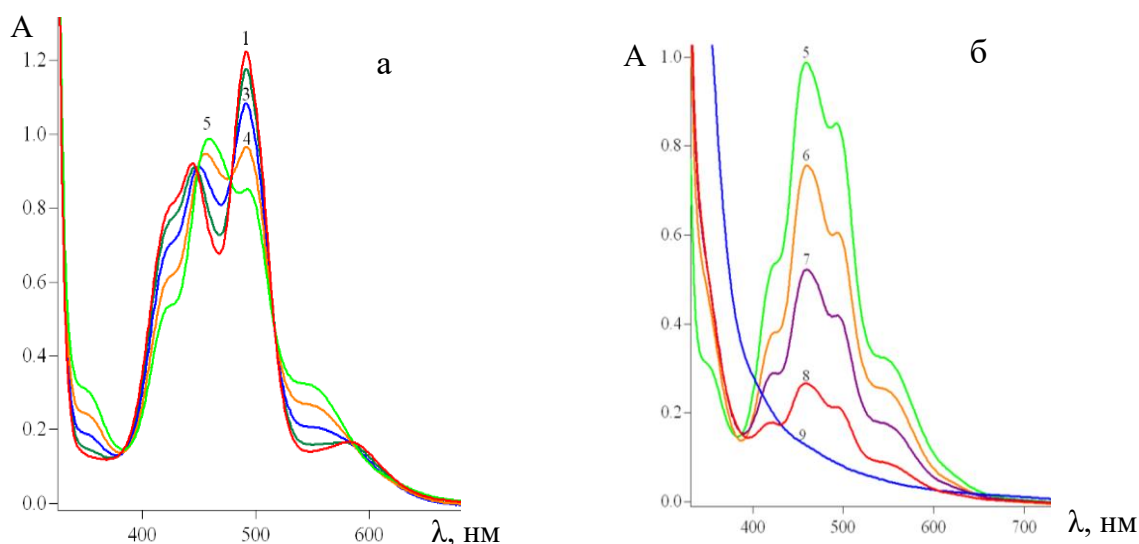


Рисунок 3.32. Изменение ЭСП раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне во времени.

$C_{\text{Ir}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ 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)

Разложение спектров на компоненты показало, что, наряду с $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов в растворах присутствует форма, характеризующаяся ЭСП 353, 420пл, 460, 495пл, 556пл нм (рисунок 3.33).

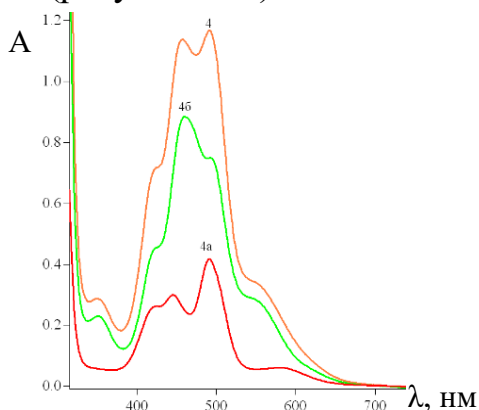


Рисунок 3.33. Разложение кривой 4 из рисунка 3.32а на компоненты:
29% $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (4а),
71% $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (4б)

Моносольватные комплексы иридия(IV) $[\text{IrCl}_5\text{S}]^-$ ($\text{S} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}$) имеют полосы поглощения в области 450-460 нм [21,68]. Близкий спектр ожидается и для моноацетонового комплекса, где молекула ацетона также должна быть координирована через атом кислорода, поэтому мы полагаем, что в ацетоновом растворе $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ образуется $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

Степень образования моноацетонового комплекса увеличивается с ростом концентрации иридия (рисунок 3.34), для $C_{\text{Ir}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л период полупревращения составляет около 30 ч, а для $3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л – примерно 6 ч.

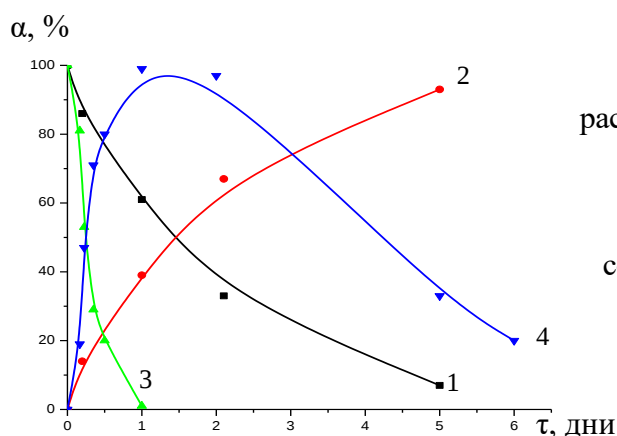


Рисунок 3.34. Изменение состава ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре
 $C_{\text{Ir}} = 2.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривые 1 и 2)
 $C_{\text{Ir}} = 3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (кривые 3 и 4)
содержание формы $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (кривые 1 и 3)
содержание формы $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (кривые 2 и 4).

Нагревание приводит к значительному ускорению реакции, при 45°C образование моноацетонового комплекса для $C(\text{Ir}) = n \cdot 10^{-3}$ моль/л происходит за 20 мин. 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 3.35). Так, одиночная изотропная линия типична для исходного высокосимметричного $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ иона, в то время как

дублет с анизотропными компонентами $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ вполне может соответствовать ассиметричному фрагменту $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

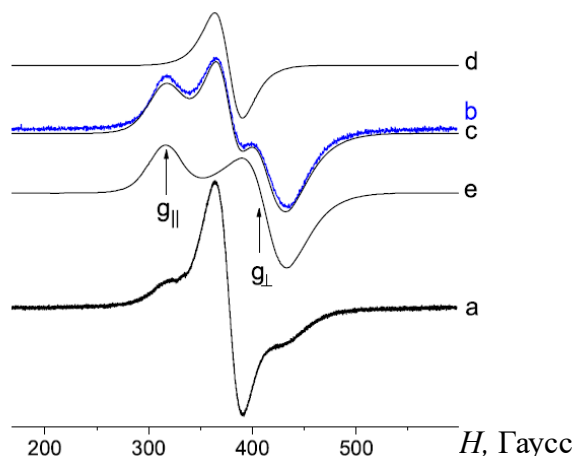


Рисунок 3.35. Экспериментальные (a, b) и смоделированные (c-e) спектры ЭПР (при 90 К) после 6 ч выдержки ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (a) и после 15 мин выдержки при 40°C (b). Спектр (c) представляет собой сумму синглета (d) и дублета (e).

Казалось бы, следует увеличить концентрацию иридия и подобрать условия для количественного перехода $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ в моносольватную форму. Однако при концентрации кислоты $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л характер изменения спектров меняется, скорости восстановления и замещения становятся сравнимыми по величине, и наряду с $[\text{IrCl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ в растворах присутствуют формы иридия(III).

Изучение ЭСП этанольных и изопропанольных растворов $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показало, что происходит восстановление иридия(IV), сольватных комплексов иридия(IV) не обнаружено (рисунок 3.36).

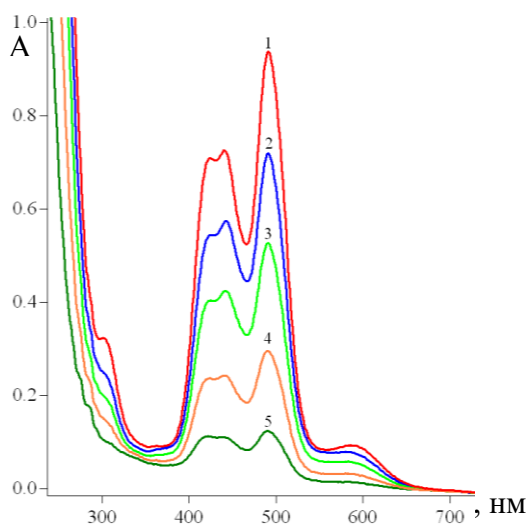


Рисунок 3.36 Изменение ЭСП раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в этаноле во времени.

$C_{\text{Ir}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $\tau = 2$ мин (1); 5 дней (2); 9 дней (3);
 14 дней (4); 21 день (5)

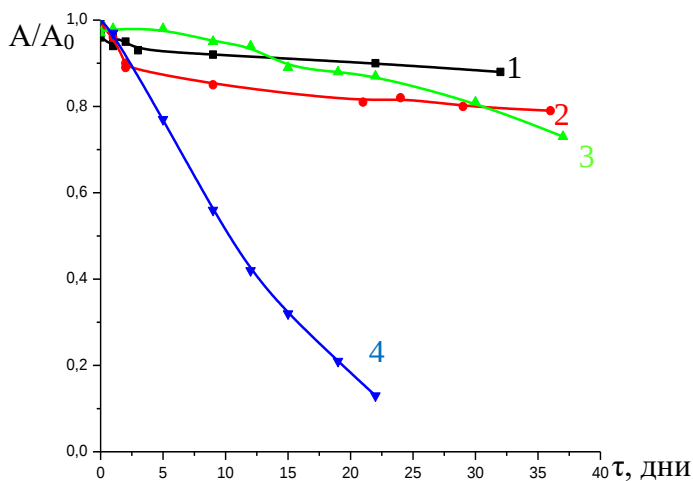


Рисунок 3.37. Зависимость A/A_0 от времени для растворов $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО (1); изопропанол (2); этаноле (3,4) $C_{\text{Ir}} \sim 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1-3), $C_{\text{Ir}} \sim 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; (4). $\lambda = 503$ (1); 493 (2); 491 (3, 4) нм

Восстановление $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в изопропанольном, этанольном и диметилсульфоксидном растворах с одинаковой концентрацией иридия протекает со сравнимыми скоростями (рисунок 3.37). При уменьшении концентрации иридия восстановление протекает значительно быстрее (рисунок 3.37, кривая 4).

Таким образом, из изученных растворов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов только в ацетоновых растворах $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит образование моносольватных комплексов иридия(IV). Аналогичные комплексы образуются в ацетоновых растворах $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Полученные моносольватные комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров диметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) и осмия(IV).

3.3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$)

3.3.1. СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ



Предварительный перевод $[\text{MCl}_6]^{2-}$ в форму $[\text{MCl}_5\text{S}]^-$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$; S - растворитель), в которой слабо связанная молекула растворителя может быть замещена на ДМСО, должен способствовать выделению в твердую фазу диметилсульфоксидных комплексов. Ранее таким способом, используя ацетон в качестве растворителя и слабого лиганда, был синтезирован комплекс осмия(IV) $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsBr}_5(\text{dmsO})]$ [176].

Как показано в разделе 3.2.2, в ацетоновом растворе уже при комнатной температуре достаточно быстро происходит образование моносольватных комплексов осмия(IV) и иридия(IV), поэтому для синтеза диметилсульфоксидных комплексов применили следующую схему:



Ацетоновые растворы $\text{H}_2[\text{MCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) 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 высаливание эфиром 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.

Несмотря на практически количественный переход комплексов в моносольватную форму, добавление ДМСО к полученным ацетоновым растворам сначала приводит к выделению небольшого количества кристаллов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$, и только потом $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$).

Получить чистый $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ достаточно сложно, как правило, в результате реакции с ДМСО образуется смесь комплексов. При неполном переходе иридия в моносольватную форму вместе с $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ осаждаются в достаточном количестве красные кристаллы $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$. Если образование моносольватной формы закончилось и началось восстановление иридия, вместе с

$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ выпадают желтые комплексы иридия(III), $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, первый получается при добавлении в реакционную смесь небольшого количества ДМСО, второе – значительно большего. Строение этих соединений будет рассмотрено в разделе 3.4.2.

ИК спектры соединений $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ очень похожи, в них присутствуют полосы $\nu(\text{S=O})$ O-координированного ДМСО при 878 и 885 cm^{-1} , соответственно. Также наблюдаются полосы $\nu(\text{Os-O})$ и $\nu(\text{Ir-O})$ 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 $\nu(\text{S=O}\cdots\text{H}\cdots\text{O=S})$ катиона (рисунок 3.38).

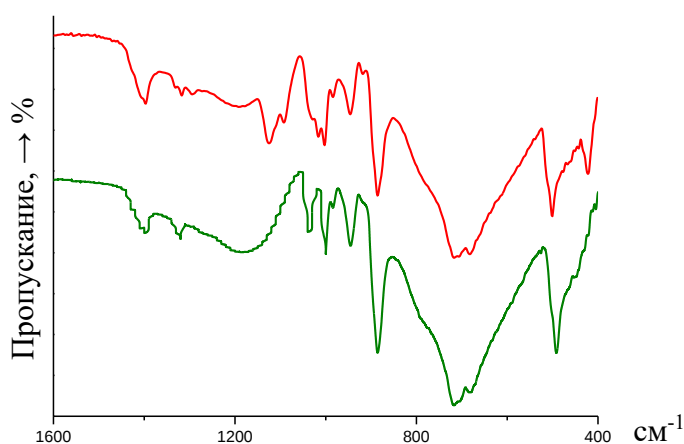


Рисунок 3.38. ИК спектры НПВО $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO})]$ (красный) и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ (зеленый) в средней ИК области

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

Присутствие побочных продуктов в осадках может быть легко подтверждено либо визуальным осмотром кристаллов с помощью оптического микроскопа, либо с использованием спектроскопических методов. Иридий(IV) (конфигурация t_{2g}^5) имеет один неспаренный электрон и дает спектр ЭПР. Спектры ЭПР растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ показывают присутствие примеси $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -ионов. Примесь диамагнитных комплексов иридия(III) фиксируется методом ПМР.

3.3.2. СТРОЕНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$)

Кристаллы обоих соединений кристаллизуются в ромбической сингонии, принадлежат к пр.гр. $R\text{ca}2_1$ и состоят из катионов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ и анионов $[\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]^-$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) (рисунки 3.39 и 3.40)

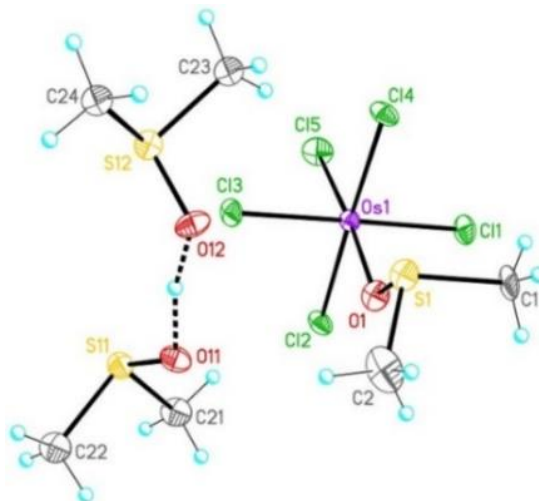


Рисунок 3.39. Строение $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ (приведена только одна из шести кристаллографически независимых единиц).

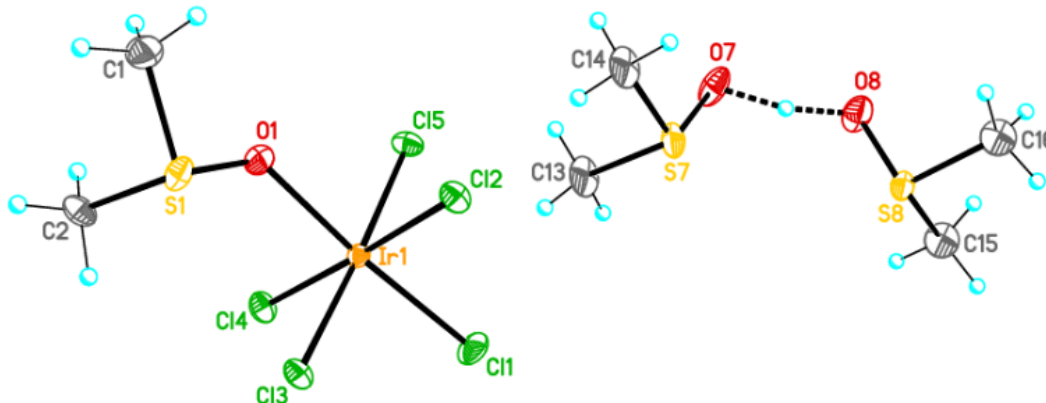


Рисунок 3.40. Строение $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ (приведена только одна из шести кристаллографически независимых единиц).

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**) и, следовательно, способны принимать различную конформацию, связанную с взаимным расположением двух диметилсульфоксидных фрагментов относительно друг друга. Так, все шесть независимых катионов в соединениях имеют *cis*-конформацию (значения торсионных углов $\text{S}=\text{O}\cdots\text{O}=\text{S}$ варьируются в диапазоне 0.1(1)-13.1(1)°).

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. Как и следовало ожидать, исходя из донорно-акцепторных свойств ДМСО, связи между атомом металла и атомом галогена в *транс*-положении к координированному ДМСО ($2.306(4)_{\text{средн}}$ Å в **Os**, $2.323(5)_{\text{средн}}$ Å в **Ir**) короче связей $\text{M}-\text{Cl}$, составляющих экваториальную плоскость аниона ($2.371(5)_{\text{средн}}$ Å в **Os**, $2.342(3)_{\text{средн}}$ Å в **Ir**). Кроме того, анионы $[\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]^-$ 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.

Известны соединения платины, содержащие анионы аналогичного состава, $[\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]^-$ [249,250,251], но в них координация ДМСО осуществляется через атом серы. В комплексах **Os**(IV) и **Ir**(IV) в анионах расстояния SO в $\text{dmsO}-\text{O}$ ($1.51(2)$ - $1.58(2)$ Å, $1.54(2)$ - $1.57(2)$ Å, соответственно) длиннее, а в комплексах **Pt**(IV) в $\text{dmsO}-\text{S}$ ($1.415(8)$ Å [249], $1.44(1)$ Å [250], $1.545(31)$ [251]), короче, чем в свободном ДМСО [204].

РФА показал идентичность рентгенодифрактограмм порошка и монокристалла (рисунки 2.3, 2.6).

Комплексы **Os** и **Ir** являются первыми структурно охарактеризованными хлоридодиметилсульфоксидными комплексами осмия(IV) и иридия(IV).

3.3.3. СОСТОЯНИЕ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ В РАСТВОРАХ

$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$

В ЭСП водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\lambda_{\text{макс}}=455$ нм) во времени происходит достаточно быстрое уменьшение интенсивности поглощения, при этом форма спектров, соотношение интенсивностей полос длительное время остаются постоянными (рисунок 3.41а, кривые 1-3), потом формируются полосы при 294, 340 нм (рисунок 3.41а, кривые 4-6)

Уменьшение интенсивности полос свидетельствует о восстановлении иридия до с.о. +3. ЭСП раствора, выдержанного 1-3 месяца, содержит полосу с $\lambda_{\text{макс}} = 289$ нм

и плечом 330 нм. Такой спектр характерен для выдержанного водного раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (рисунок 3.5) и продукта акватации $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$, $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (раздел 3.4.4).

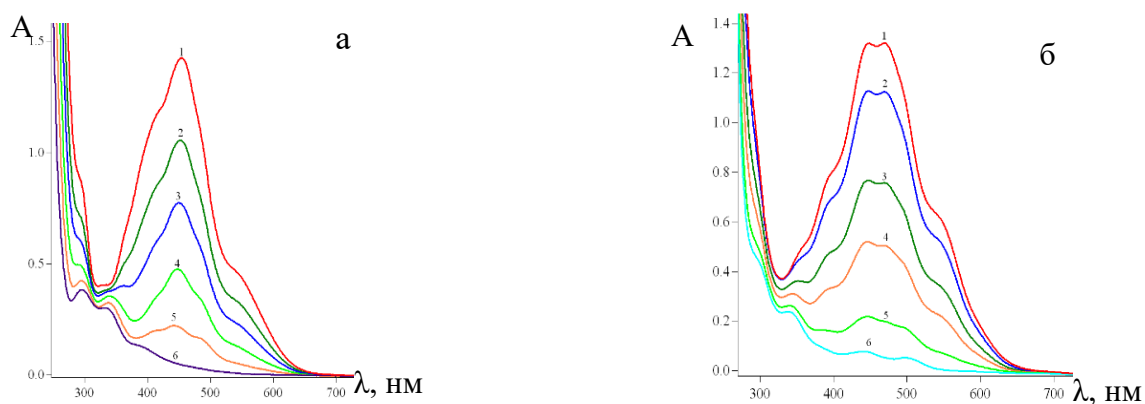


Рисунок 3.41. Изменение ЭСП растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO})]$ в воде (а) и в ДМСО (б).
 а) $C_{\text{Ir}} = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 2$ мин (1), 9 ч (2), 21 ч (3), 42 ч (4); 4 дня (5); 15 дней (6);
 б) $C_{\text{Ir}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 2$ мин (1), 2 дня (2), 27 дней (3), 49 дней (4); 96 дней (5); 140 дней (6);

В спектрах ПМР раствора соединения 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 ЭСП диметилсульфоксидного раствора также происходит медленное восстановление иридия (рисунок 3.41б). спектр выдержанного раствора с полосами поглощения при 290 нм, 340 нм близок к спектрам $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ [206,208,210].

В ЭСП ацетонового раствора также наблюдается медленное уменьшение интенсивности поглощения. На конечном этапе в видимой области ЭСП нет выраженных полос поглощения.

$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$

Результаты EXAFS/XANES для твёрдых образцов и растворов в ДМСО и ацетоне $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO-}\kappa\text{O})]$ практически одинаковы (рисунок 3.42), что показывает сохранение локальной геометрии атома металла. Ближайшее окружение атома осмия описывается 1 атомом кислорода и 5 атомами хлора. Таким

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

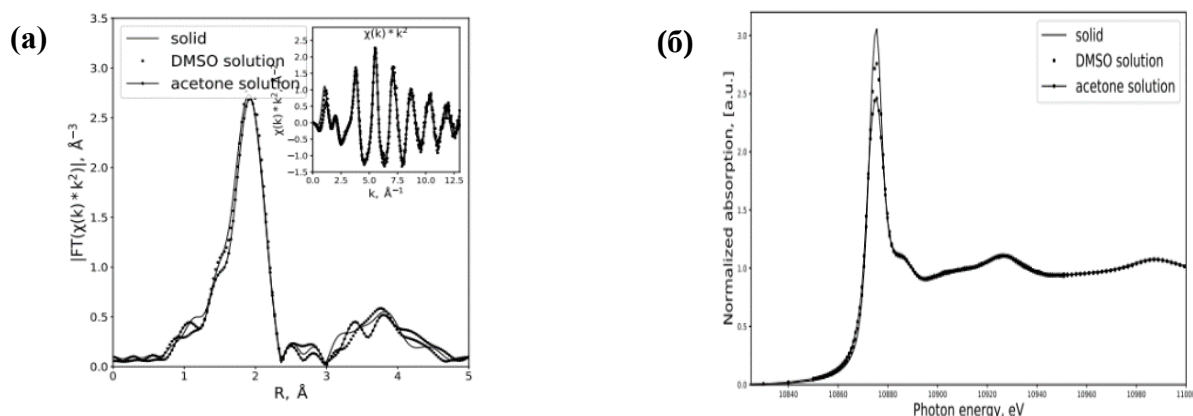


Рисунок 3.42. EXAFS (а) и XANES (б) спектры соединения $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ в твёрдом виде, в растворах ДМСО и ацетона.

Как известно, для многочисленных диамагнитных диметилсульфоксидных комплексов установлены критерии определения способа координации ДМСО методом ЯМР [189,192], в то время как для парамагнитных имеются очень ограниченные экспериментальные результаты. Данные для O-координированных молекул ДМСО в координационных соединениях осмия(III) и (IV) нами не найдены.

Комплексы Os(IV) (d^4) за счет спин-орбитального взаимодействия имеют довольно низкие магнитные моменты, не дают спектров ЭПР и можно ожидать, что их спектры ЯМР будут достаточно четкими.

Действительно, в ПМР спектрах растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и в ДМСО- d_6 , и в дейтероацетоне, и в тяжелой воде наблюдается по два достаточно узких синглетных сигнала протонов метильных групп молекул ДМСО (таблица 3.3). Соотношение интегральных интенсивностей составляет 1:2 для координированного ДМСО и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$.

Таблица 3.3.

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 4.03	2.76	своб. ДМСО
	3.87	87.8		4.05	$[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ коорд. ДМСО
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$	2.54 [252]	40.4 [252]	2.97	2.75	своб. ДМСО $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$

Основываясь на данных EXAFS/XANES о сохранении строения осмиевых анионов в растворах, сигналы с хим.сдвигами 3.87 м.д. в спектрах диметилсульфоксидных и 4.03 м.д. в спектрах ацетоновых растворов отнесены к координированному через кислород молекулам ДМСО в $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. В растворах в D_2O сигнал координированного ДМСО наблюдается при 4.05 м.д.

В спектрах ПМР растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ в $\text{DMSO}-d_6$ и D_2O , как и в спектрах растворов $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_6]$, наблюдаются сигналы свободного ДМСО $\delta = 2.54$ м.д. и 2.76 м.д., соответственно, следовательно, в этих растворах проходит диссоциация катиона. Такое отнесение согласуется со спектрами ЯМР ^{13}C диметилсульфоксидных растворов, в которых наблюдаются сигналы как свободного ДМСО при 40.43 м.д., так и координированного ДМСО 87.8 м.д. с большим парамагнитным сдвигом (таблица 3.3).

Согласно потенциометрическим измерениям в водных растворах происходит диссоциация катионов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$, мольное соотношение $\text{Os}:\text{H}^+ = 1:1$.

В ПМР спектрах растворов в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ отсутствуют сигналы свободного ДМСО ($\delta = 2.52$ м.д.), однако, кроме сигналов координированного к осмию ДМСО, присутствуют сигналы $\delta = 3.08$ м.д. интегральная интенсивность которых в 2 раза больше интенсивности полос координированного ДМСО. Эти сигналы отнесены к метильным группам протонированного ДМСО. Гетероядерный корреляционный эксперимент HSQC позволил соотнести сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C и отнести сигналы ^{13}C $\delta = 87.8$ м.д. (в $\text{DMSO}-d_6$); 89.0 м.д. (в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), к координированному ДМСО, а 42.3 м.д., в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ – к диметилсульфониевому катиону (рисунок 3.43).

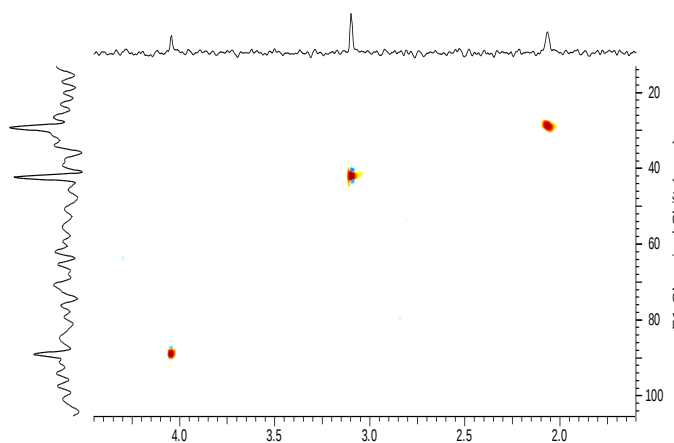


Рисунок 3.43. Спектр HSQC $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. По оси x – химический сдвиг (м.д.) для ^1H , по оси y – химический сдвиг (м.д.) для ^{13}C

Спектры ЯМР практически не меняются в течение суток.

Во времени максимум поглощения при 350 нм и плечо при 380 нм в ЭСП раствора $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ в ацетоне сохраняют своё положение и форму в течение, как минимум, месяца. Стабильность ЯМР и ЭСП хорошо согласуются между собой.

Таким образом, монодиметилсульфоксидный комплекс иридия(IV) весьма лабилен в растворах, выдерживание водного и диметилсульфоксидного растворов приводит к образованию $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})(\text{H}_2\text{O})]^-$ и *trans*- $[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$ ионов, следовательно, происходит понижение с.о. ц.а. Напротив, монодиметилсульфоксидный комплекс осмия(IV) устойчив в течение длительного времени.

3.4. ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III)

3.4.1. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)

Все известные к настоящему времени типы хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(III): анионные *trans*- и *cis*- $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]^-$ и нейтральные $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_3]$, $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dmsO}-\kappa\text{O})(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$, были описаны 50 лет назад [205].

К настоящему времени структурно охарактеризованы $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$, $\text{K}[\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{trans-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{cis-Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ [208,210-212]. Однако свойства этих соединений мало изучены.

$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ мы синтезировали реакцией с ДМСО выдержанного длительное время ацетонового раствора $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в котором иридий(IV) восстановился до иридия(III). Полученные моноклинные кристаллы имеют такое же строение, как и описанные в работе [210]. Кристаллы такого же состава, но триклинные, выделяются при синтезе $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. При этом синтезе также выделяются кристаллы $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ ромбической сингонии, пр. гр. *Rccn* (раздел 3.3).

При нагревании $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ с HCl 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 $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (раздел 3.1). Кроме них из ацетонового раствора получены кристаллы соединения $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$, содержащего диметилацетонилсульфониевый катион, продукт взаимодействия ацетона с ДМСО.

Синтез $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2]$ проводили по методике [206]. Порцию полученного осадка сушили в эксикаторе над KOH , получили безводный порошок белого цвета, порция осадка, высушенная на воздухе, представляла собой кристаллы желтого цвета. Рентгеноструктурный анализ показал, что желтые кристаллы содержат известные кристаллогидраты $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO}-\kappa\text{S})_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ [212].

Длительное выдерживание водно-диметилсульфоксидного маточного раствора привело к образованию кристаллов бледно-жёлтого цвета, по данным РСА, полученное соединение представляет собой ***mer*-[IrCl₃(dmsо-κS)₃]**.

В ИК спектрах калийных солей имеются интенсивные полосы $\nu(\text{S}=\text{O})$ в области 1100-1130 см^{-1} , характерные для координированного через атом серы ДМСО. Полосы при 420 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связи Ir-S (рисунок 3.44).

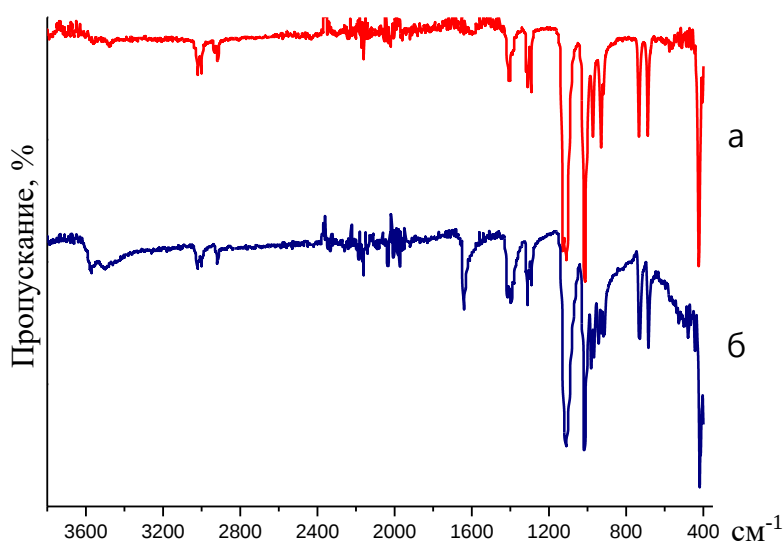


Рисунок 3.44. ИК спектры НПВО ***K*[*trans*-IrCl₄(dmsо-S)₂]⁻** (белый) (а) и ***K*[*trans*-IrCl₄(dmsо-S)₂]⁻·H₂O** (желтый) (б)

Полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям S=O групп координированного через кислород ДМСО, в спектрах отсутствуют.

ИК спектр кристаллогидрата отличается присутствием полос валентных и деформационных колебаний воды при 3571, 3496 и 1640 см^{-1} , соответственно (рисунок 3.44 б).

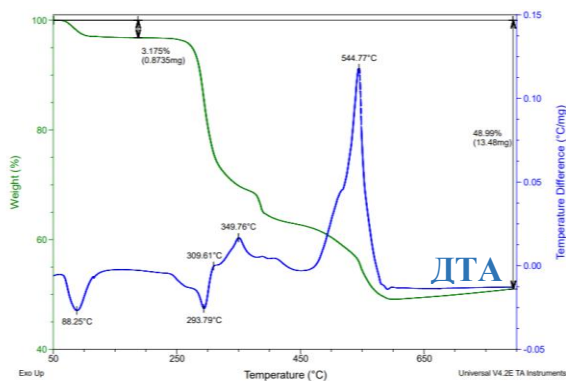


Рисунок 3.45. Термогравиграмма ***K*[*trans*-IrCl₄(dmsо-κS)₂]⁻·H₂O (20-800°C)**

О наличии воды в составе желтых кристаллов свидетельствуют и данные термографического анализа. На термограмме (рисунок 3.45) наблюдается эндозффект с максимумом 88°C, сопровождающийся потерей массы 3.18% (рассчитанная для одной молекулы воды - 3.29%).

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 спектра $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ наличием полос поглощения катионов (рисунок 3.46).

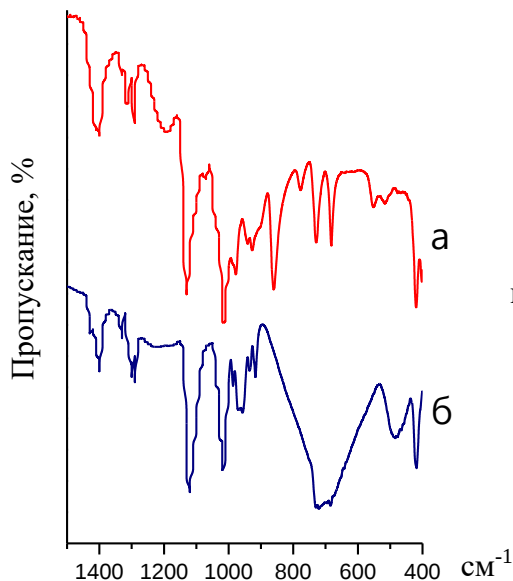


Рисунок 3.46. ИК спектры НПВО $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2] \cdot (\text{a})$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2] (\text{б})$

В ИК спектре $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ присутствует узкая полоса при 861 cm^{-1} $\nu(\text{S=O})$ протонированного по кислороду ДМСО в мономерном катионе, а в ИК спектре $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ широкая интенсивная полоса поглощения $\nu(\text{S=O-H}\cdots\text{O=S})$ димерного катиона с максимумом при 720 cm^{-1} (рисунок 3.46).

Следует заметить, что в ИК спектрах комплексов, содержащих два димерных катиона, связанных с двухзарядными анионами, например, $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}, \text{Pt}$), широкая полоса катиона имеет максимум при 815-870 cm^{-1} (рисунок 3.1, [173,206,224,225]), а содержащих один катион, например, $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) (рисунок 3.38, [173]), $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_4(\text{dmsO})_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$) (рисунок 3.46б, [208-255]), максимум при 700 – 730 cm^{-1} .

ЭСР водных растворов вышеуказанных комплексов иридия(III) одинаковы, характеризуются полосами $\text{trans-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ -ионов с максимумами при 453,

377, 335 и 295 нм (таблица 3.4), соответствующими литературным данным (рисунок 1.9, [208,210]).

Таблица 3.4

ЭСР водных растворов и спектры ПМР растворов в D₂O
диметилсульфоксидных комплексов иридия(III)

Соединение			Лит-ра
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм (ε)	δ, м.д.	
K[IrCl ₄ (dms ₂ o-κS) ₂]·H ₂ O	297(278), 340(175), 384 _{пл} (58), 466(35)	3.49	Данная работа
[H(dms ₂ o)][IrCl ₄ (dms ₂ o-κS) ₂]	294(255), 334(165), 384 _{пл} (57), 460(35)	2.67, 3.45	Данная работа
[H(dms ₂ o) ₂][IrCl ₄ (dms ₂ o-κS) ₂]	294(283), 335(192), 383 _{пл} (60), 462(33)	2.70, 3.49	Данная работа
	295.0(232.5); 335.4(153.0); 377.0(44.1); 453.0(21.2)	2.72, 3.50	[208]
	290, 340, 380, 469	2.68, 3.54	[210]
		2.71, 3.50	[207]

В спектрах ПМР свежеприготовленных растворов K[*trans*-IrCl₄(dms₂o-κS)₂]·H₂O в D₂O присутствует один сигнал S-координированных ДМСО δ=3.49 м.д. В спектрах [H(dms₂o)][*trans*-IrCl₄(dms₂o-κS)₂] и [H(dms₂o)₂][*trans*-IrCl₄(dms₂o-κS)₂], кроме сигналов координированного ДМСО, 3.45 м.д. и 3.49 м.д., наблюдаются сигналы свободного ДМСО из катионов 2.67 м.д. и 2.70 м.д. (таблица 3.4), соотношение интенсивностей 2:1 и 1:1, соответственно.

3.4.2. СТРОЕНИЕ A[*trans*-IrCl₄(dms₂o-κS)₂], A = [H(dms₂o)₂]⁺, [H(dms₂o)]⁺, [(CH₃)₂SCH₂C(O)CH₃]⁺

Строение [H(dms₂o)₂][*trans*-IrCl₄(dms₂o-κS)₂] ранее определено дважды, кристаллы относятся к моноклинной сингонии, пр.гр., P2/n [210], P2/c [208]. Нами получены два вида кристаллов этого соединения, такие же, как и ранее [210], относящиеся к моноклинной сингонии, синтезированные по новой методике, и относящиеся к триклинной сингонии, пр. гр. P-1, выделявшиеся в качестве побочного продукта в ходе синтеза [H(dms₂o)₂][IrCl₅(dms₂o-κO)]. Таким образом, определена новая полиморфная модификация этого соединения.

Координационные соединения $[\text{H}(\text{dms})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$ получены нами впервые.

Все исследуемые соединения иридия(III) содержат анион $\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2^-$, который имеет транс-конфигурацию, молекулы ДМСО координированы через серу с *анти(транс)*-расположением S=O групп.

Значения расстояний Ir—Cl, Ir—S и S=O в анионах хорошо согласуются с длинами связей в других соединениях, содержащих $\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2^-$ (таблица 3.5). Связи S=O в анионах укорочены по сравнению с таковыми для некоординированного ДМСО (1.495 Å) [204].

$\text{Trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2^-$ - наиболее характерная для иридия(III) форма хлоридодиметилсульфоксидного комплекса, большинство работ по структурному анализу комплексов иридия(III) с ДМСО показывают наличие этого иона. Образование аниона $\text{trans-[M}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]^-$ характерно и для других ПМ: осмия, родия, рутения [193,243,253-261].

Таблица 3.5.

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

Соединение	d(Ir-Cl) _{ср}	d(Ir-S) _{ср}	d(S-O) _{ср}	Лит-ра
$[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ Ama2	2.361(4)	2.304(4)	1.476(3)	Данная работа
$[\text{H}(\text{dms})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ Pccn	2.3608(9)	2.3030(12)	1.444(4)	Данная работа
$[\text{H}(\text{dms})_2][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ P-1	2.3574(10)	2.3106(9)	1.478(3)	Данная работа
$[\text{H}(\text{dms})_2][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ P2/c	2.344(2)	2.327(1)	1.469(4)	[208]
$[\text{H}(\text{dms})_2][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$ P2/n	2.399(7)	2.310(6)		[210]
$[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$	2.3557(6)	2.3101(6)	1.474(10)	Данная работа
$\text{BuNH}_3[\text{IrCl}_4(\text{dms})_2] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	2.3576(17)	2.3081(17)	1.472(5)	[212]
$\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{dms})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.3564(12)	2.3112(11)	1.470(3)	[212]
$\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{dms})_2] \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$	2.362(2)	2.309(2)	1.467(7)	[212]
$[\text{H}-(\text{Nicotine})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$	2.360(3)	2.320(3)	1.459(8)	[213]
$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$	2.3531(8)	2.3199(7)	1.466(2)	[214]
$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CN})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$	2.3603(12)	2.3112(12)	1.468(4)	[214]
$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3)][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$	2.3539(12)	2.3086(15)	1.460(5)	[214]
$[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{DMSO})][\text{IrCl}_4(\text{dms})_2]$	2.331(12)	2.30(2)		[216]

Кристаллы полиморфа Pccn $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$ содержат характерный для ДМСО димерный катион $[\text{H}(\text{dms})_2]^+$ (рисунок 3.47) с прочными

водородными связями $O\cdots H\cdots O$ (расстояния O-O 2.427(4), 2.438(4) Å). Частицы принимают *транс-гош*- и *trans*-конфигурации с соответствующими торсионными углами $S=O\cdots H\cdots O=S$ 154.7(3) и 177.7(2)°.

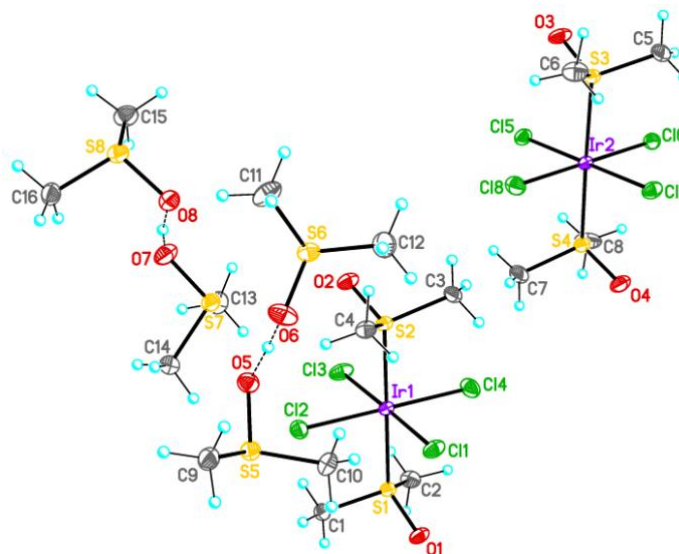


Рисунок 3.47. Строение соединения $[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]$.

Близкое строение имеет димерный катион $[H(dmsO)_2]^+$ в других комплексах (таблица 3.6).

Таблица 3.6.

Длины некоторых связей и углы в катионах $[H(dmsO)_2]^+$

Соединение	Расстояния, Å			Углы, град	Лит-ра
	O-O	O-H	S-O	ОНО	
$[H(dmsO)_2]_2[IrCl_6]$	2.4428(19)	1.22(3)	1.5673(15) 1.5354(14)	170(4)	Данная работа
$[H(dmsO)_2]_2[OsCl_6]$	2.441(2)	1.09(5) 1.36(5)	1.5704(15) 1.5405(14)	175	[224]
$[H(dmsO)_2]_2[PtCl_6]$	2.420	1.267 1.219	1.53(2) 1.587(14)	166.5	[235]
$[H(dmsO)_2]_2[TeCl_6]$	2.406(10)	1.37 1.08	1.529(4) 1.585(8)	158	[240]
	2.435(3)	0.9(1) 1.5(1)		175(10) 170(5)	[241]
$[H(dmsO)_2][IrCl_4(dmsO)_2]$	2.427(4) 2.438(4)	1.21(6) 1.24(6)	1.557(3) 1.544(3)	171	Данная работа
$[H(dmsO)_2][IrCl_4(dmsO)_2]$	2.405		1.537(5) 1.548(5)		[208]
$[H(dmsO)_2][IrCl_4(dmsO)_2]$	2.35(3)		1.497 1.529		[210]
$[H(dmsO)_2][OsCl_4(dmsO)_2]$			1.538(3) 1.567(3)		[193]
$[H(dmsO)_2][RuCl_4(dmsO)_2]$	2.42	1.30(6) 1.12(6)	1.536(3) 1.541(3)	177(5)	[259]
$[H(dmsO)_2][RhCl_4(dmsO)_2]$	2.420(5)	1.25(5) 1.18(5)	1.531(4) 1.536(4)	173(5)	[257]

Катионом в двух формах $[\text{H}(\text{dms})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$ выступает мономерная форма протонированного ДМСО, $[\text{H}(\text{dms})]^+$, в которой ДМСО протонирован по атому кислорода. Длины связей $\text{S}=\text{O}$ 1.412(5) Å и 1.468(4) Å, короче по сравнению с длиной связи в некоординированном ДМСО (1.495 Å), и, как правило, меньше длин связей $\text{S}=\text{O}$ в $[\text{H}(\text{dms})_2]^+$ -катионах (таблица 3.6). Это свидетельство более сильного взаимодействия протона с $\text{S}=\text{O}$ -группой в мономерном катионе.

Выделенные модификации этого соединения (рисунок 3.50) различаются способом связи катиона с анионом.

В комплексе $[\text{H}(\text{dms})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$, кристаллизующемся в ромбической сингонии, пр. гр. $R_{\text{ссп}}$, атом водорода ОН-группы катиона образует Н-связи с атомами кислорода ДМСО аниона; в комплексе, относящемся к пр.гр. Ama_2 , атом водорода ОН-группы образует Н-связи с атомами хлора аниона (рисунок 3.48).

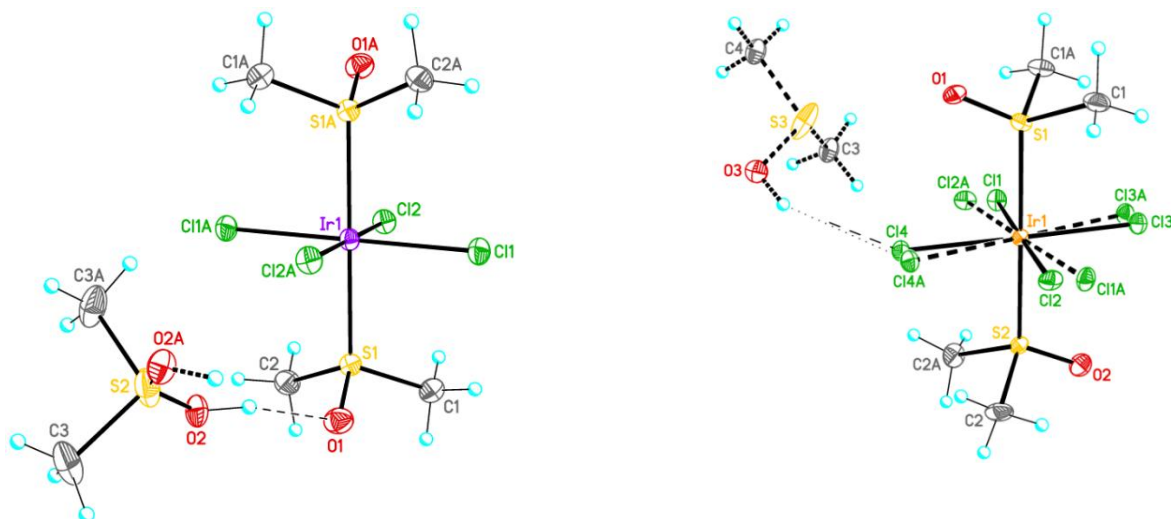


Рисунок 3.48. Строение $[\text{H}(\text{dms})][\text{trans-IrCl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$, пр.гр. $R_{\text{ссп}}$ (слева) и Ama_2 (справа)

Известно несколько соединений, содержащих катион $[\text{H}(\text{dms})]^+$ [242,243,255,262,263], в том числе $[\text{H}(\text{dms})][\text{trans-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms}-\kappa\text{S})_2]$ [242]. Рутениевое соединение изоструктурно комплексу иридия, кристаллизующемуся в пр. гр. $R_{\text{ссп}}$, в нем атом водорода ОН-группы катиона также образует Н-связи с атомами кислорода ДМСО аниона.

Образование аналогичных полиморфных модификаций, названных *H-bond acceptor structural isomers*, описано в работе [258], где в двух структурах

(Et₂NH₂)[*trans*-Rh^{III}Cl₄(dmsO-S)₂] катионы также образуют Н-связи с атомами Cl и кислородом ДМСО.

Соединение [(CH₃)₂SCH₂C(O)CH₃][*trans*-IrCl₄(dmsO-κS)₂] кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой *P*2_{1/c} и состоит из катиона диметилацетонилсульфония [(CH₃)₂SCH₂C(O)CH₃]⁺ и аниона [*trans*-IrCl₄(dmsO-κS)₂]⁻ (рисунок 3.49).

Строение диметилацетонилсульфониевого катиона в [(CH₃)₂SCH₂C(O)CH₃][*trans*-IrCl₄(dmsO-κS)₂] практически такое же, как и в [(CH₃)₂SCH₂C(O)CH₃]₂[IrCl₆] (таблица 3.3). Расстояния S—CH₃ в сульфониевых катионах составляют 1.779(3) - 1.793(3) Å, расстояния S—C(acetonyl) 1.799(2), 1.802(2) Å. Расстояния C=O, равные 1.2205(3), 1.213(3) Å, соответствуют расстояниям в кетонах.

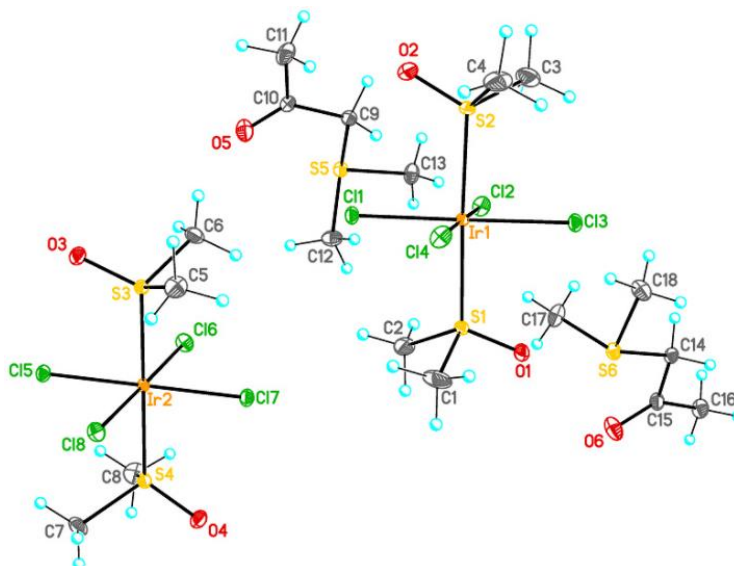


Рисунок 3.49. Структура комплекса [(CH₃)₂SCH₂C(O)CH₃][*trans*-IrCl₄(dmsO-κS)₂] в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

В кристалле катионы и анионы связаны в трехмерный каркас через прочные водородные связи C—H⋯Cl и невалентные галоген-халькоген взаимодействия, а также слабые невалентные взаимодействия S⋯O.

3.4.3. СТРОЕНИЕ *mer*-[IrCl₃(dmsO-κS)₃]

Комплекс *mer*-[IrCl₃(dmsO-κS)₃] кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P*2_{1/c}, с одной кристаллографически независимой молекулой в элементарной ячейке (рисунок 3.50). Комплекс имеет слегка

искаженное тетрагонально-бипирамидальное строение, с тремя хлоридными и одним диметилсульфоксидными лигандами в экваториальной плоскости (экваториальные углы Cl1—Ir1—Cl2 , Cl2—Ir1—Cl3 , $\text{Cl1—Ir1} \leftarrow \text{S3}$ и $\text{Cl3—Ir1} \leftarrow \text{S3}$ равны $88.80(2)$, $90.13(2)$, $86.07(2)$ и $95.03(2)^\circ$, соответственно; аксиальный угол $\text{S1} \rightarrow \text{Ir1} \leftarrow \text{S2}$ равен $171.62(2)^\circ$). Диметилсульфоксидные лиганды, занимающие аксиальные позиции, *gauche*-расположены относительно друг друга – торсионный угол $\text{O1}=\text{S1} \dots \text{S2}=\text{O2}$ равен $29.70(2)^\circ$. Среднее расстояние Ir—Cl в комплексе равно $2.3592(6)$ Å. 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).

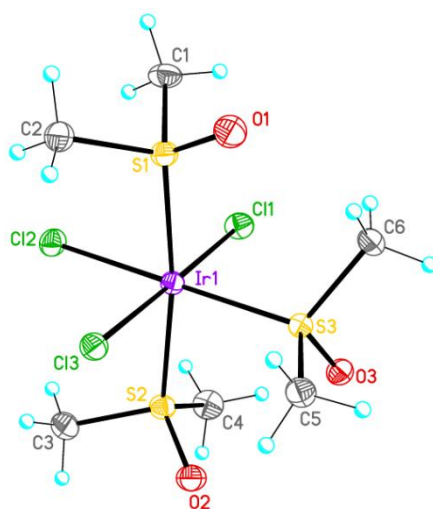


Рисунок 3.50. Строение *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_3]$

В кристалле молекулы связаны в трехмерный каркас за счет слабых межмолекулярных $\text{C—H} \dots \text{O}$ и $\text{C—H} \dots \text{Cl}$ водородных связей. Короткие контакты $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ в структуре отсутствуют.

3.4.4. СОСТОЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

ИРИДИЯ(III) В РАСТВОРАХ

Водные растворы

В спектре ПМР свежеприготовленного раствора $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в D_2O присутствует один сигнал S-координированных ДМСО $\delta = 3.49$ м.д. (рисунок 3.51а, спектр 1). В спектре $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, кроме сигналов координированного ДМСО 3.49 м.д., наблюдается сигнал свободного ДМСО из катиона 2.70 м.д., соотношение 1:1 (рисунок 3.51б, спектр 1).

Через 1.5 ч выдержки в спектре ПМР раствора $K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O$ в D_2O появляется сигнал свободного ДМСО 2.71 м.д. и новый сигнал координированного ДМСО 3.56 м.д., интенсивность которых растет во времени, 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 (рисунк 3.51а, спектр 3).

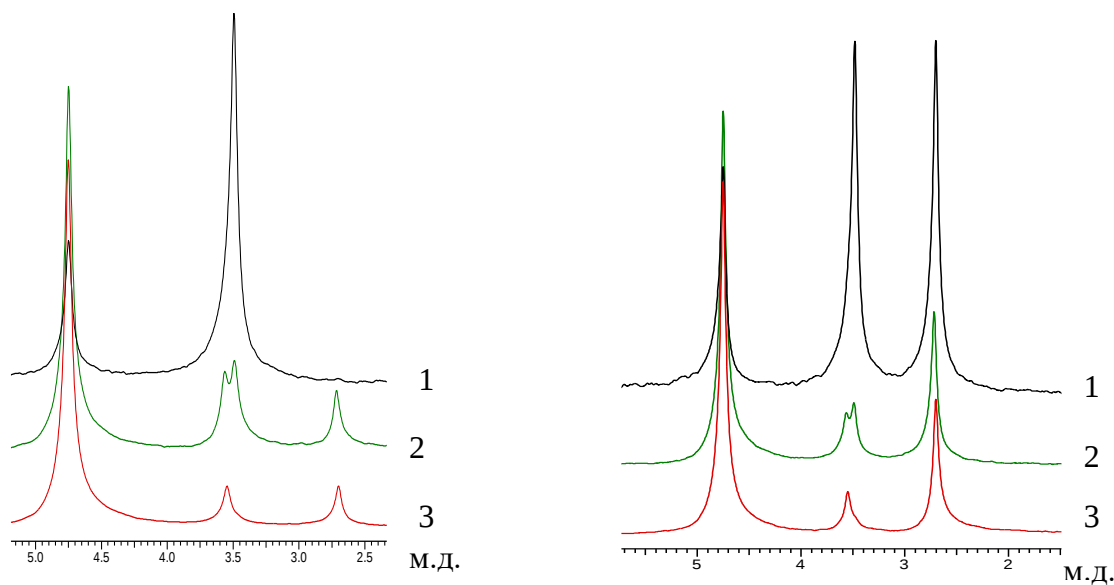
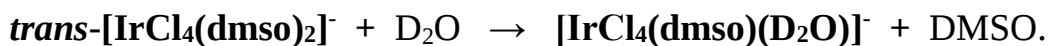


Рисунок 3.51. Спектры ПМР растворов $K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O$ (а) и $[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO)_2]$ (б) в D_2O ; свежеприготовленные растворы (1); через 24 часа (2); через 8 дней (3)

В спектре ПМР раствора $[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]$ в D_2O во времени увеличивается относительная интенсивность сигнала свободного ДМСО и появляется и растет сигнал при 3.56 м.д. Изменения аналогичны происходящим в спектре раствора калийной соли, но здесь еще накладывается сигнал ДМСО от продиссоциировавшего катиона.

В выдержанном растворе имеются сигналы 3.56 м.д. и 2.71 м.д., соотношение интенсивностей 1:3 (рисунк 3.51б, спектр 3).

Такие изменения в спектрах свидетельствуют о прохождении реакции замещения одной молекулы ДМСО в комплексах на D_2O :



Сигнал 3.56 м.д. можно отнести к моноаквакомплексу $[IrCl_4(dmsO)(D_2O)]^-$.

Электронные спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов $A[trans-IrCl_4(dmsO)_2]$ ($A = K^+, [H(dmsO)]^+, [H(dmsO)_2]^+$), (рисунок 3.52) соответствуют поглощению $trans-[IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]^-$ -ионов (таблица 3.4). Выдержанные растворы имеют в ЭСП один максимум 290 нм ($\epsilon = 327$) и плечи при 330, 384 и 467 нм (рисунок 3.52).

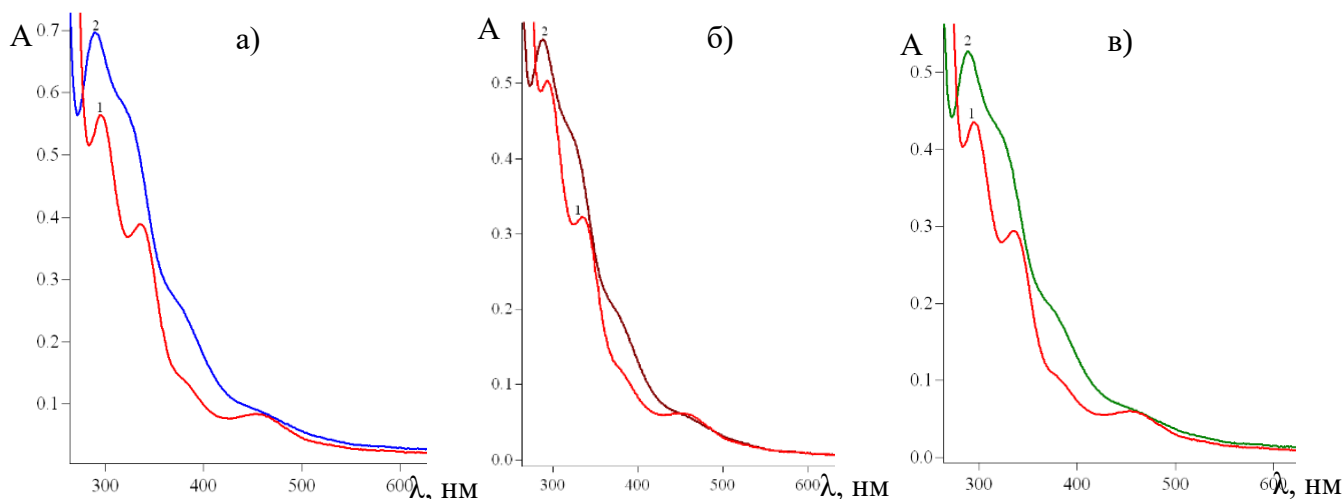


Рисунок 3.52. ЭСП водных растворов $A[trans-IrCl_4(dmsO)_2]$ ($A = K^+, [H(dmsO)]^+, [H(dmsO)_2]^+$

- а) $K[trans-IrCl_4(dmsO)_2]$: 2 мин (1); спустя 5 дней (2). $C_{Ir} = 1.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
 б) $[H(dmsO)][trans-IrCl_4(dmsO)_2]$: 2 мин (1); спустя 9 дней (2). $C_{Ir} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
 в) $[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO)_2]$: 2 мин (1); спустя 5 дней (2). $C_{Ir} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

В литературе на основании анализа ПМР спектров высказываются два мнения о поведении $trans-[IrCl_4(dmsO)_2]^-$ в D_2O , изомеризация $trans \rightarrow cis$ [206] и акватация [207]. В обоих случаях выводы основываются на появлении в спектрах ПМР нового сигнала координированного ДМСО в более слабом поле. В работе [206], где изучали раствор $K[trans-IrCl_4(dmsO-\kappa S)_2]$, хим.сдвиги сигналов не приведены, только указано, что они находятся в области 2.4 м.д., что нехарактерно не только для S-координированного, но и для О-координированного и свободного ДМСО. В работе [207], где исследовали раствор $[H(dmsO)_2][trans-IrCl_4(dmsO)_2]$ в D_2O при нагревании, наблюдали появление и рост нового сигнала 3.58 м.д., отнесенного к $trans-[IrCl_4(dmsO-\kappa S)(D_2O)]^-$.

Появление (или увеличение интенсивности) сигнала свободного ДМСО в нашем опыте говорит в поддержку второго процесса. Дополнительным аргументом

являются изменения ЭСП; спектры выдержанных растворов (рисунок 3.52) отличаются от спектра $cis-[IrCl_4(dmsO)_2]^-$ [206].

Солянокислые растворы

ЭСП свежеприготовленного раствора $K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O$ в растворе 10 моль/л HCl, $\lambda_{\text{макс}} (\epsilon) = 294(218)$ и $334(150)$ нм, близок со спектром водного раствора этого соединения. Во времени происходит изменение ЭСП, приводящие через 16 ч к спектру с $\lambda_{\text{макс}} (\epsilon) = 311(175)$, $349(230)$ нм (рисунок 3.53а).

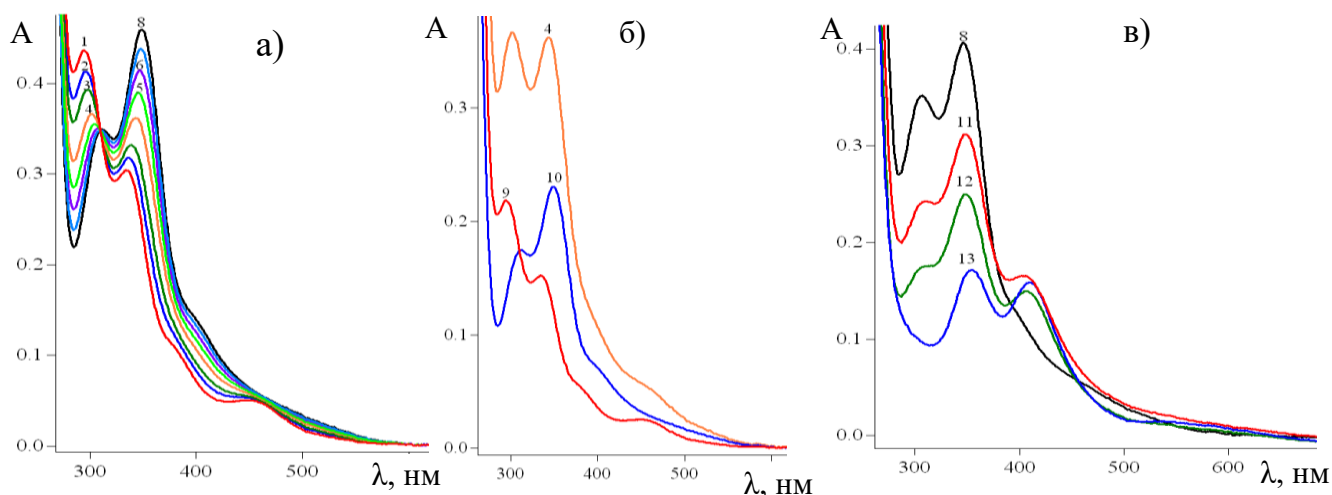


Рисунок 3.53. Изменение ЭСП раствора $K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O$ в 10 моль/л HCl:
 $C_{Ir} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

- а) первый этап, $\tau = 2$ мин (1); 1 ч (2); 2 ч (3); 4 ч (4); 6 ч (5); 9 ч (6); 12 ч (7); 21 ч (8);
 б) разложение кривой 4 на компоненты: 50% $trans-[IrCl_4(dmsO)_2]$ и 50% $[IrCl_5(dmsO)]^{2-}$;
 в) второй этап, $\tau = 21$ ч (8); 15 дней (11); 27 дней (12); 57 дней (13)

Математическое разложение спектра, выдержанного в течение 4 ч, показало, что ~50% иридия присутствует в форме исходного $trans-[IrCl_4(dmsO)_2]^-$ -иона, а еще ~50% - это продукт реакции, наиболее вероятно, $[IrCl_5(dmsO)]^{2-}$ -ион (рисунок 3.53б).

Дальнейшее выдерживание раствора приводит к образованию устойчивой формы, характеризующейся максимумами поглощения при 355 ($\epsilon = 105$), 410 ($\epsilon = 89$) и 560 ($\epsilon = 22$) нм, которая соответствует $[IrCl_6]^{3-}$ -иону (рисунок 3.53в, кривая 13).

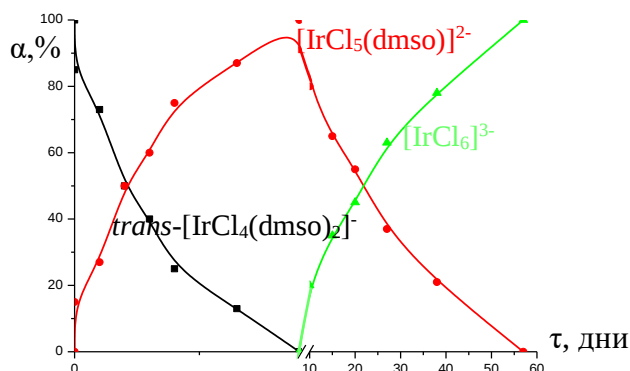


Рисунок 3.54. Изменение состава раствора $K[trans-IrCl_4(dmsO)_2] \cdot H_2O$ в 10 моль/л HCl во времени

Скорость первой стадии ($\tau_{1/2} = 4$ ч) значительно выше скорости второй стадии ($\tau_{1/2} \approx 25$ суток) (рисунок 3.54).

Диметилсульфоксидные растворы

ЭСП раствора $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ДМСО характеризуется максимумами поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ (ϵ) = 299(290), 341(171), 393(51) и 467(34) нм. В ЭСП при комнатной температуре в течение недели наблюдаются незначительные изменения.

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 3.55а). После 50 мин нагревания спектр перестает изменяться.

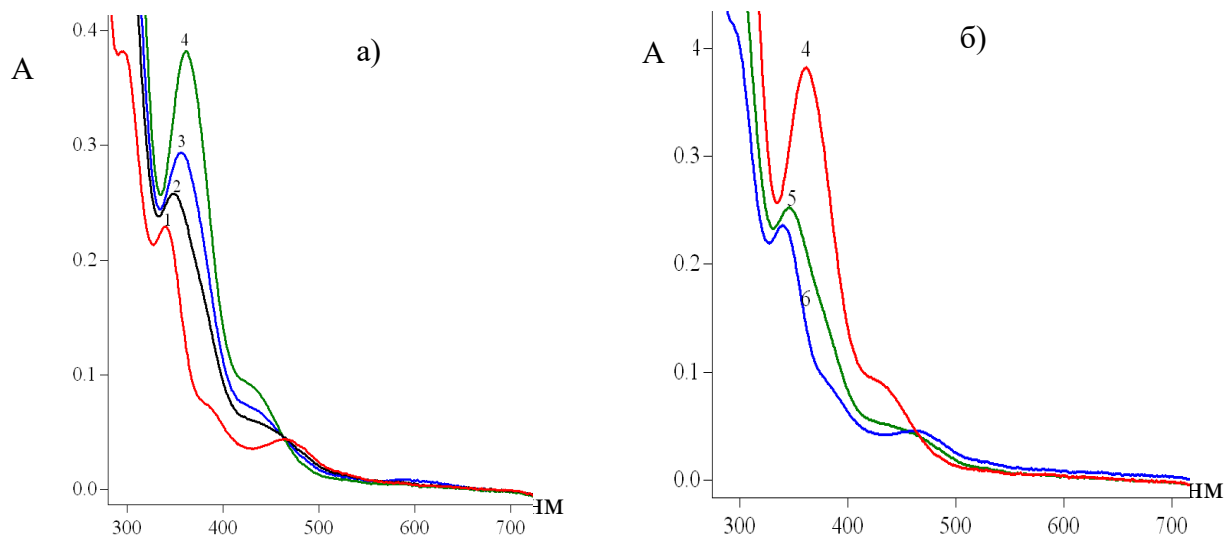
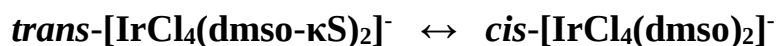


Рисунок 3.55. Изменение ЭСП раствора $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ДМСО, $C_{\text{Ir}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; а) Свежеприготовленный раствор (1); после нагревания при 120°C 15 мин (2); 25 мин (3); 50 мин (4); б) при выдерживании после нагревания при комн. t° 2 дня (5), 7 дней (6).

Полученный ЭСП с максимумом при $\lambda_{\text{макс}}$ (ϵ) = 362(292) нм и плечом при 436(65) нм соответствует $\text{cis-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]^-$ [206]. При охлаждении раствора происходит медленное возвращение соединения в трансформу (рисунок 3.57б). Повторное нагревание снова переводит комплекс в цисформу:



В смешанных ДМСО+H₂O растворителях наблюдается схожая картина, что и в чистом ДМСО (рисунок 3.56).

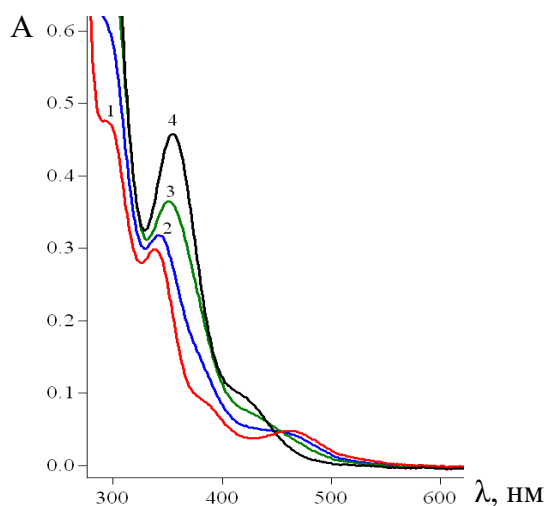


Рисунок 3.56 Изменение ЭСП раствора $\text{K}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O} = 2:1$; $C_{\text{Ir}} = 1.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Свежеприготовленный раствор (1); после нагревания при 120°C 20 мин (2); 30 мин (3); 60 мин (4).

Таким образом, соединения $\text{A}[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$ ($\text{A} = \text{K}^+$, $[\text{H}(\text{dmsO})]^+$, $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$) в растворах достаточно лабильны. В водных растворах происходит замещение ДМСО во внутренней сфере на молекулу воды, в солянокислых образование $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ -иона через промежуточный комплекс $[\text{IrCl}_5(\text{dmsO})]^{2-}$, а в диметилсульфоксидных и водно-диметилсульфоксидных растворах обратимая изомеризация в $\text{cis-}[\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$.

3.5. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$

Ранее было показано, что при нагревании $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ при 135°C [225] или 110°C [176] происходит дезоксигенирование диметилсульфоксида и образование диметилсульфидного комплекса осмия(IV) $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$. Термическая устойчивость комплексов осмия(IV), содержащих ДМСО во внешней и во внутренней сферах комплексов, ранее не исследовалась.

В этом разделе рассмотрим термолиз $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$.

3.5.1. ТЕРМОЛИЗ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$

Термический анализ $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$, проведенный в квазиизотермическом режиме нагрева в воздушной атмосфере, показал, что первый комплекс устойчив до ~ 109°C (рисунок 3.57), а второй до ~ 105°C [176]. На первой стадии разложения оба соединения претерпевают процессы, сопровождающиеся эндо- и экзотермическими эффектами, которые связаны, соответственно, как с удалением газообразных продуктов термолиза, так и окислением образующихся в этом процессе промежуточных соединений.

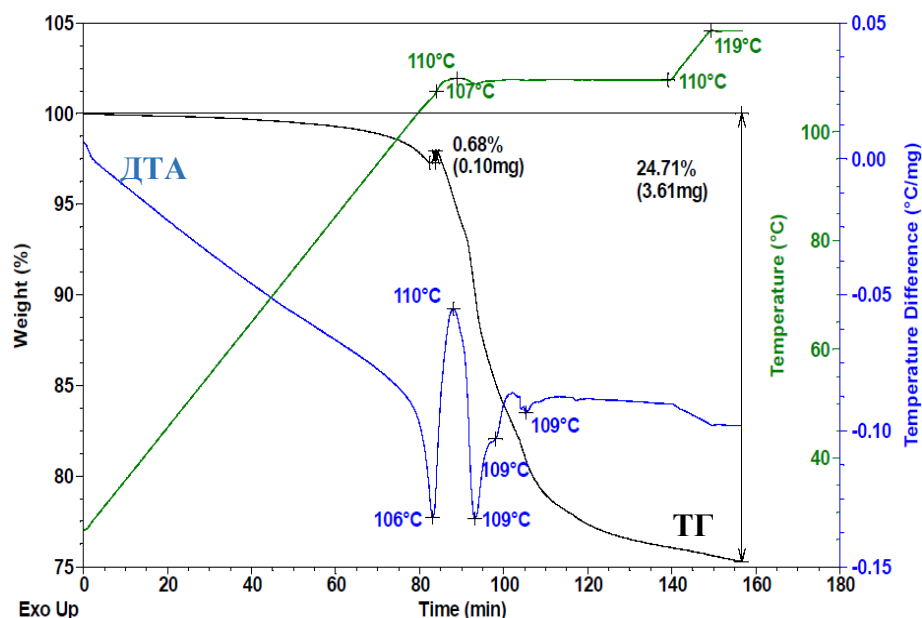


Рисунок 3.57. Термогравиграмма $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ (20-120°C)

Изменение массы в экспериментах происходит непрерывно. Первая стадия термолиза в случае обоих соединений является продолжительной (медленной).

Для определения продуктов термоллиза и зависимости их состава и количества от условий взаимодействия навески $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ выдерживали в термостатируемом шкафу, варьируя температуру (100°, 120° и 140°C) и время выдержки.

В процессе нагревания соединений наблюдалось выделение газообразного HCl (контроль по изменению цвета универсальной индикаторной бумажки), а также выделение диметилсульфида с характерным неприятным запахом. После охлаждения до комнатной температуры остатки представляли собой аморфную массу тёмно-красного цвета. Потеря массы за 4 ч выдерживания в термостатируемом шкафу составила 22-30% для $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ и 31-40% для $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$. С ростом температуры потеря массы увеличивалась.

Образующиеся остатки после термоллиза обрабатывали этилацетатом, растворение остатков при этом практически всегда было неполным.

При хроматографировании полученных этилацетатных растворов получали от 2 до 4 фракций.

Первая фракция во всех опытах была окрашена в ярко оранжевый цвет, и не изменяла его вплоть до полного испарения растворителя. Из первых фракций элюатов выделены красные кристаллы, идентифицированные как $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$. ЭСП этилацетатных растворов $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$: $\lambda_{\text{макс}} (\epsilon) = 296\text{пл} (2290), 354\text{пл} (4080), 394 (8860), 496 (1340) \text{ нм}$ идентичны ЭСП первых хроматографических фракций.

Выходы $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ при термоллизе $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ были ниже, чем при термоллизе $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$. Наибольшие выходы получены при 120°C, для $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ 70%, а для $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ 87%.

Следует отметить разнообразие хроматографических фракций, получаемых после первой, основной, фракции. В качестве примера приведём ЭСП фракций, полученных после нагревания $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ в течение 1.5 ч при 120°C (рисунок 3.58). Номер кривой соответствует номеру фракции. Выделить, закристаллизовать и получить монокристаллы удалось из первых двух фракций.

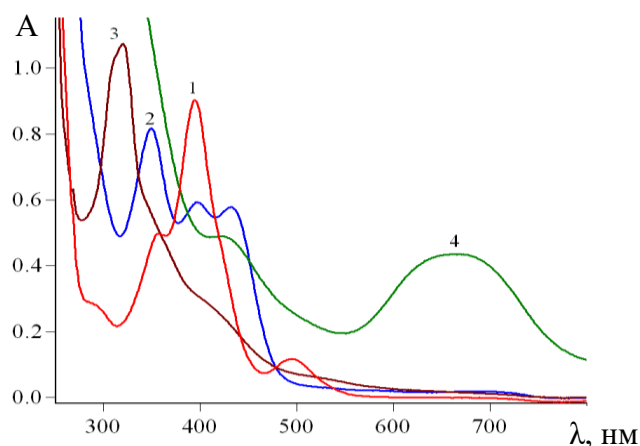


Рисунок 3.58. ЭСП фракций, полученных после хроматографирования продуктов термоллиза $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (120°C , 1.5 ч). Элюент - смесь этилацетат/гексан

Из второй хроматографической фракции выделен еще один диметилсульфидный комплекс осмия – $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$. ЭСП раствора полученного соединения в этилацетате такой же, как и ЭСП второй фракции (рисунок 3.58, кривая 2) при хроматографировании продуктов термоллиза.

3.5.2. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV)

$[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$

ИК спектр НПВО $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ содержит полосы колебаний метильных групп $\rho(\text{CH}_3)$ при 977 , 1035 см^{-1} и $\delta(\text{CH}_3)$ при 1318 , 1417 см^{-1} , $\nu(\text{CH}_3)$ при 2848 , 2917 и 3004 см^{-1} , а также $\nu(\text{CS})$ при 677 см^{-1} (рисунок 3.59а). В длинноволновой области наблюдаются валентные колебания Os-Cl при 327 см^{-1} и деформационных колебаний Cl-Os-Cl при 167 см^{-1} (рисунок 3.59б). Такие же спектры описаны для этого соединения в работах [176,225].

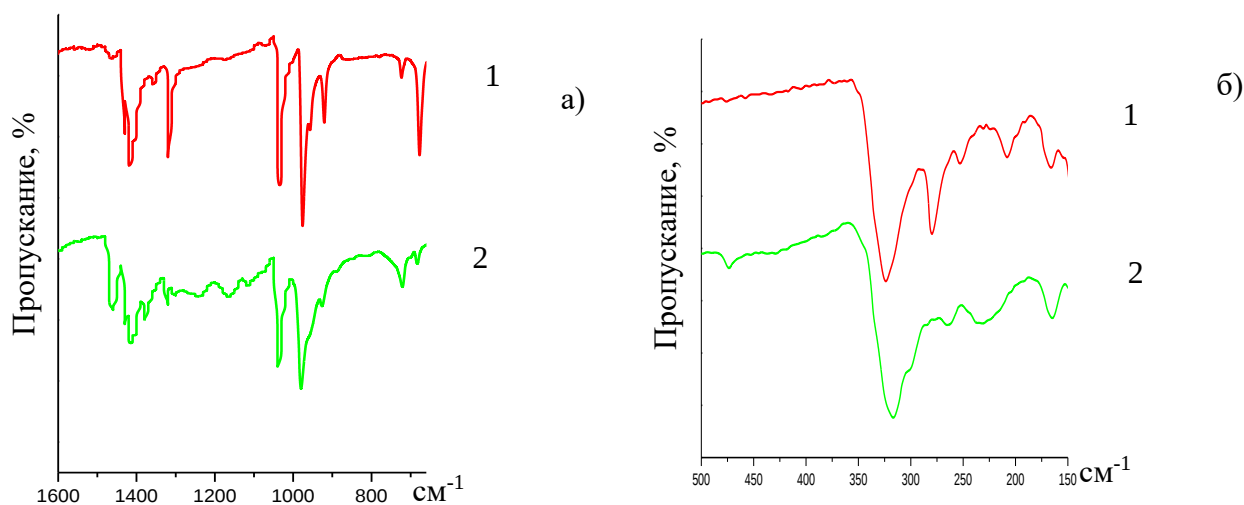


Рисунок 3.59. ИК спектры $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ (1) и $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ (2) в средней (а) и дальней областях (б)

Остальные полосы в длинноволновой области, скорее всего, являются валентными колебаниями связи Os-S и внутренними колебаниями лиганда. Такое отнесение согласуется с отнесением полос в ИК спектрах *trans*-[PtCl₄(dms)₂] [264,265].

В спектрах ПМР растворов [OsCl₄(dms)₂] в CDCl₃ присутствует сигнал метильных протонов координированного диметилсульфида при 5.75 м.д. Сигналы метильных протонов ДМС в диамагнитных комплексах платины(II) и (IV), иридия(III), родия(III), рутения(IV), осмия(VI) наблюдаются в области 2.25 - 3.00 м.д. [266-269]. Сдвиг сигнала в спектрах [OsCl₄(dms)₂] в слабое поле обусловлен парамагнитным сдвигом, осмий(IV) имеет низкоспиновую d⁴-конфигурацию.

ЭСП свежеприготовленных растворов [OsCl₄(dms)₂] в этилацетате, хлороформе и хлористом метиле по форме и положению полос практически идентичны друг другу и характеризуются максимумами при 395 и 497 нм (таблица 3.7). В спектре диметилсульфоксидного раствора присутствуют полосы при 388 и 529 нм (таблица 3.7).

Таблица 3.7

ЭСП растворов диметилсульфидных комплексов осмия(IV)

Комплекс	Растворитель	C _{Os} , моль/л	λ _{макс} , нм (ε, моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹),
[OsCl ₄ (dms) ₂]	(CH ₃) ₂ SO	1.6·10 ⁻³	388(7550), 529(1100)
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	2.0·10 ⁻³	295пл(1900), 357пл(3700), 395(7650), 497(1300)
	CHCl ₃	1.6·10 ⁻³	296(2200), 357пл(4300), 395(8950), 497(1350)
	CH ₂ Cl ₂	2.2·10 ⁻³	296(2200), 357пл(4300), 395(8950), 497(1350)
[Os ₂ OCl ₆ (dms) ₄]	(CH ₃) ₂ SO	2.1·10 ⁻³	353(3200), 410(2800)
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	—	350, 395, 433

[Os₂OCl₆(dms)₄]

Полученное вещество имеет близкий ИК спектр с [OsCl₄(dms)₂] (ρ(CH₃) при 976, 1031 см⁻¹, δ(CH₃) при 1320, 1412 см⁻¹, ν(CH₃) при 2920 и 2850 см⁻¹). В ДИК области наблюдаются полосы валентных колебаний связей ν(Os-Cl) при 315 см⁻¹ и δ(ClOsCl) при 165 см⁻¹ (рисунок 3.59).

ЭСП растворов [Os₂OCl₆(dms)₄] (рисунок 3.60) заметно отличаются от спектров [OsCl₄(dms)₂] (таблица 3.7).

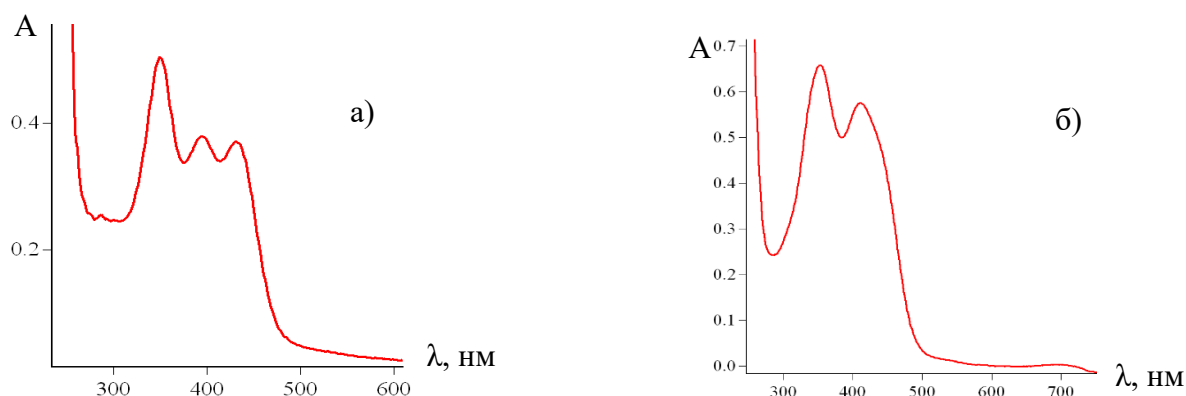


Рисунок 3.60. ЭСП раствора $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ в этилацетате (а) и в ДМСО (б)

3.5.3. СТРОЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ

Строение диметилсульфидного комплекса осмия(IV) $\text{trans-}[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ ранее было установлено методом РСА [176]. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/n$. Соединение изоструктурно бромидному комплексу $\text{trans-}[\text{OsBr}_4(\text{dms})_2]$ и платиновому соединению $\text{trans-}[\text{PtCl}_4(\text{dms})_2]$ [176,270]. Полученные нами кристаллы относятся к ромбической сингонии, пространственная группа $Pbca$ и являются новой полиморфной модификацией $\text{trans-}[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$.

Атом осмия находится в центре симметрии. Окружение осмия составляют две trans- расположенных молекулы диметилсульфида, координированные через атомы серы, и четыре атома галогена в экваториальной плоскости (рисунок 3.61).

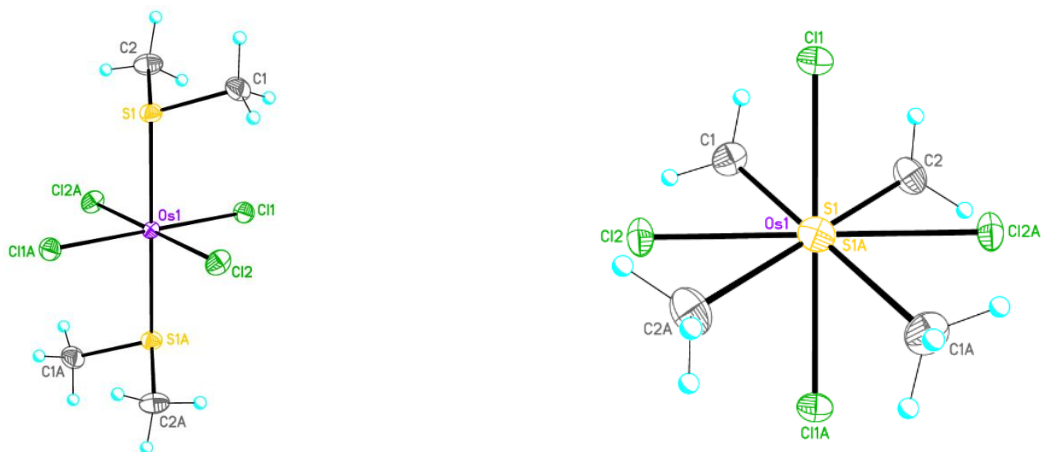


Рисунок 3.61. Строение $\text{trans-}[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$, показаны две проекции молекул

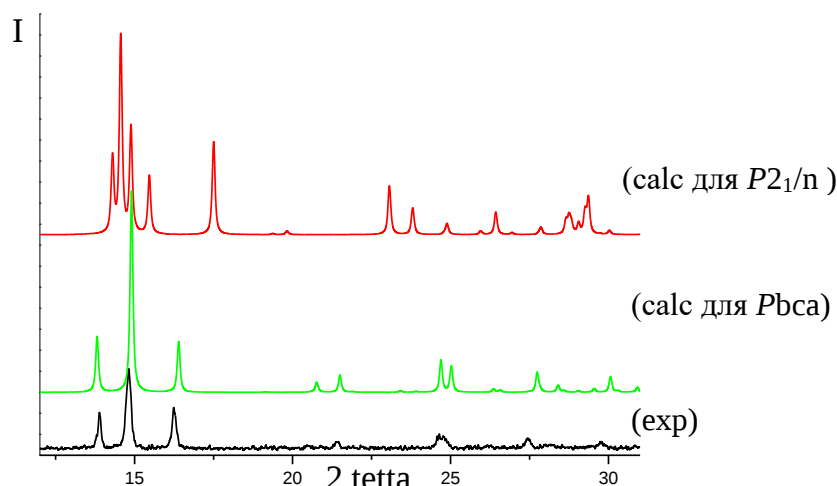
Отталкивание метильных групп от атомов галогенов приводит к развороту dms вокруг связи Os-S и к искажению валентных углов в координационном октаэдре осмия, связи Os-S располагаются под углом к экваториальной плоскости (таблица 3.8).

Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в *trans*-[OsCl₄(dms)₂]

Пр.группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i> [176]
Связь (Å)		
Os-S	2.4142(7)	2.4117(5)
Os-Cl(1)	2.3078(6)	2.3137(5)
Os-Cl(2)	2.3262(6)	2.3274(5)
Угол (град)		
Cl(1)-Os-Cl(2)	90.96(3)	89.94(2)
Cl(1)-Os-S(1)	91.59(2)	85.36(2)
Cl(2)-Os-S(1)	88.72(2)	95.96(2)

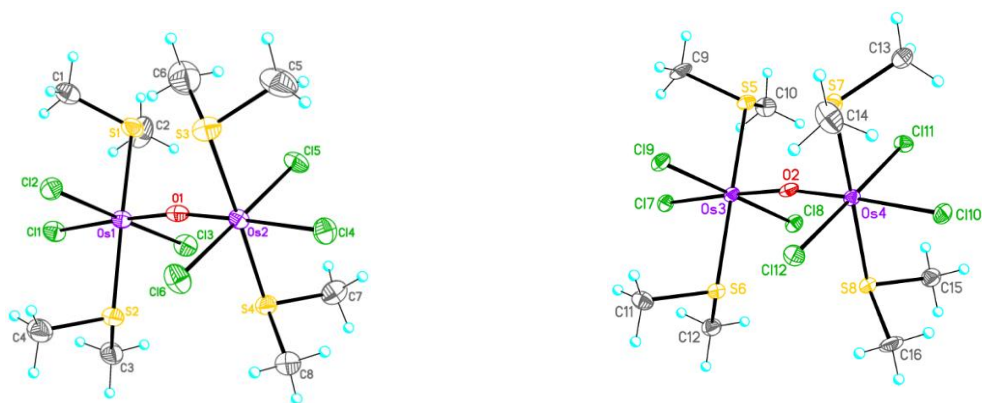
Молекулы полиморфов представляют разные конформеры относительно взаимного расположения диметилсульфидных и хлоридных лигандов — *скрещенный* (staggered) (пр.гр. *Pbca*) и *заслоненный* (eclipsed) (пр.гр. *P2₁/n*), соответственно. Замечательно, что *скрещенные* конформеры для подобных комплексов ранее не наблюдались.

Рентгенодифрактограмма порошка полученного нами [OsCl₄(dms)₂] соответствует модификации с пр.гр. *Pbca* (рисунок 3.62).

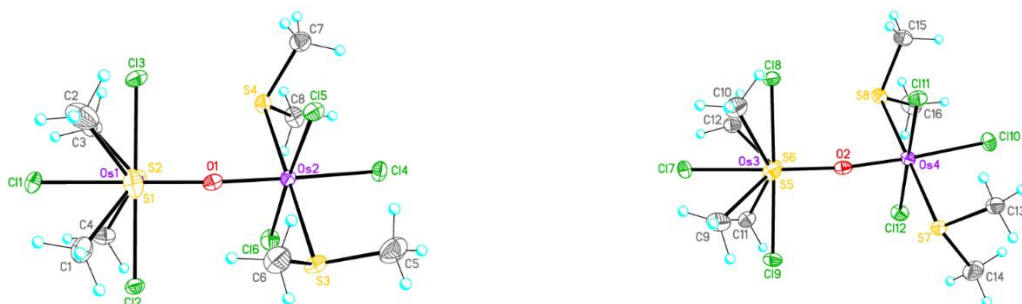
Рисунок 3.62. Дифрактограммы монокристаллов [OsCl₄(dms)₂] (calc) и порошка (exp)

[Os₂OCl₆(dms)₄] кристаллизуется в триклинной сингонии с четырьмя кристаллографически независимыми молекулами *A*, *B*, *C* и *D* в элементарной ячейке. Комплекс биядерный, два атома осмия связаны кислородным мостиком. Окружение металла составляют два *trans*-расположенных атома серы молекул диметилсульфида, три атома хлора и атом кислорода (рисунки 3.63 и 3.64).

a)



б)



в)

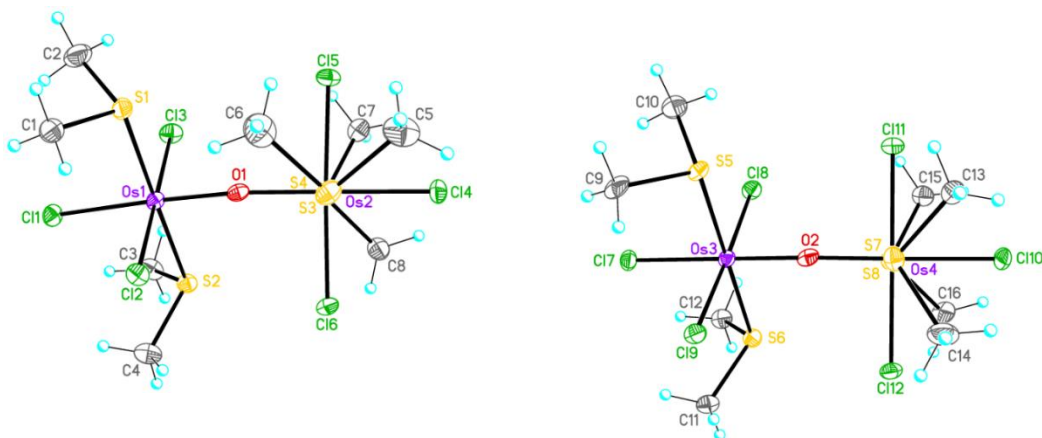


Рисунок 3.63. Строение комплекса $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$. Показаны три проекции для двух типов конформеров – τ_1/τ_2 -скрещенного конформера (молекула **A**, слева) и τ_1/τ_1 -скрещенного конформера (молекулы **B** и **C**, справа).

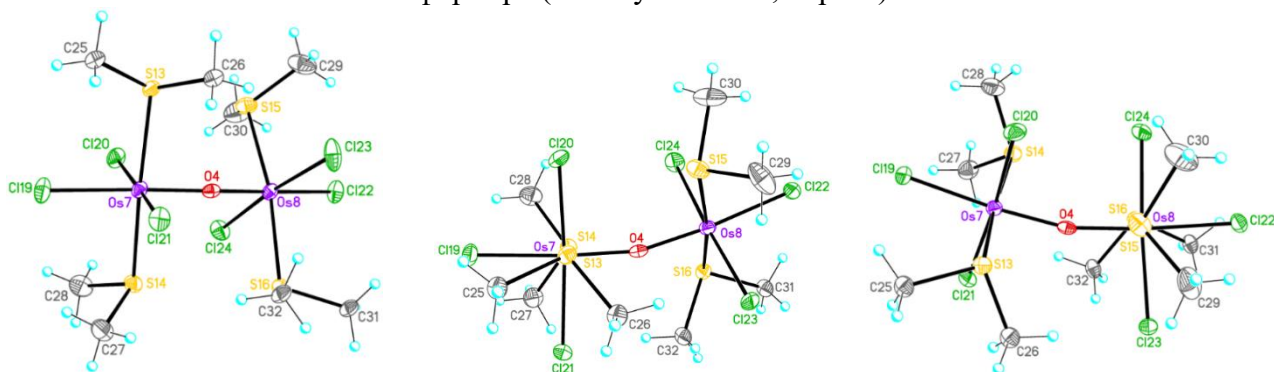


Рисунок 3.64. Строение комплекса $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$. Показаны три проекции для третьего типа конформеров – τ_2/τ_2 -скрещенного конформера (молекула **D**).

Интересно заметить, что четыре кристаллографически независимые молекулы представляют различные конформеры, связанные с конформациями двух $(\text{dms})_2\text{OsCl}_3\text{O}$ -фрагментов молекул. Так, молекула **A** является τ_1/τ_2 -скрещенным конформером (рисунок 3.63, слева), молекулы **B** и **C** – τ_1/τ_1 -скрещенными конформерами (рисунок 3.63, справа) и, наконец, молекула **D** – τ_2/τ_2 -скрещенным конформером (рисунок 3.64).

Удивительно, что ни один из восьми $(\text{dms})_2\text{OsCl}_3\text{O}$ -фрагментов четырех независимых молекул комплекса $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ не принимает τ_3 -конформацию, наблюдаемую в $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$.

Значения валентных углов Os—O—Os в четырех независимых молекулах варьируются в диапазоне 164.6 - 175.4° , а расстояния Os—O – в диапазоне $1.783(8)$ - $1.820(8)$ Å.

В литературе известны соединения, содержащие мостик Os—O—Os [124,125]. В $\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ и $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ связь осмий-кислород-осмий является линейной и симметричной, расстояния Os—O равны $1.778(2)$ [124] и $1.8242(5)$ Å [125].

Среднее расстояние Os—S в $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{dms})_4]$ составляет $2.398(3)$ Å, тогда как аналогичное расстояние в соединении $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ равно $2.412(7)$ Å. Расстояния Os—Cl в *транс*-положении к атому кислорода ($2.316(3)$ и $2.317(3)$ Å) значительно меньше, чем в *цис*-положении ($2.358(3)$ - $2.369(3)$ Å).

Таким образом, основной продукт первой стадии термоллиза соединения $[\text{H}(\text{dmso})_2][\text{OsCl}_5(\text{dmso})]$ – диметилсульфидный комплекс осмия(IV) $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$. Он 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.

3.5.3. СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРАХ

Растворы $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в хлороформе и этилацетате устойчивы во времени. ЭСП раствора $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО во времени изменяется, при комнатной температуре на свету реакция протекает медленно, в темноте ещё медленнее.

Мы провели изучение поведения $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО, варьируя концентрацию осмия ($C_{\text{Os}} = 2.1 \cdot 10^{-4} - 2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и условия выдержки растворов (на свету и в темноте).

На первом этапе происходит уменьшение интенсивности полосы исходного соединения при 389 нм, а также появление и рост полосы при 329 нм (рисунок 3.65а).

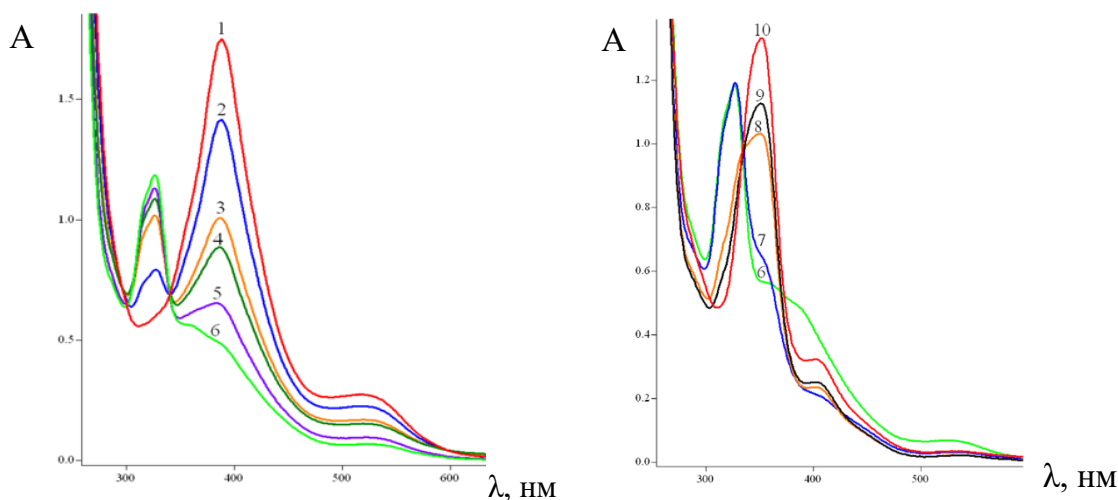


Рисунок 3.65. Изменение ЭСП диметилсульфоксидного раствора $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ во времени на свету. $C_{\text{Os}} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\tau = 3$ мин (1), 7 дней (6), 90 дней (10)

Серия спектров (рисунок 3.65а) проходит через изобестическую точку, что указывает на наличие в растворе двух поглощающих форм. Математическое разложение спектров (рисунок 3.66) показало, что на первом этапе в растворе присутствуют 2 формы: исходное соединение $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ (рисунок 3.66, кривая 3b) и форма, характеризующаяся $\lambda_{\text{max}} = 329$ нм (рисунок 3.66, кривая 3a).

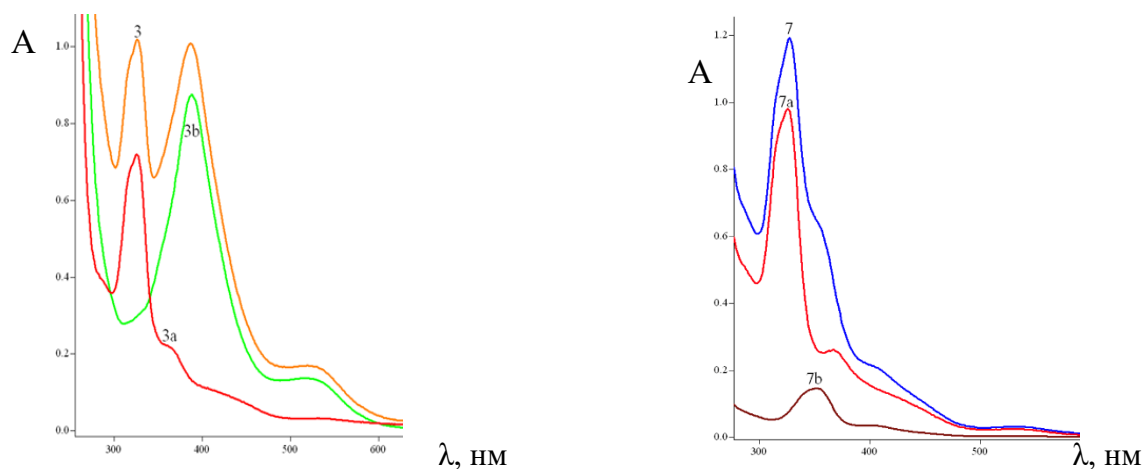


Рисунок 3.66. Разложение кривой 3 на компоненты: 50% $[\text{OsCl}_4(\text{dms})(\text{dms})]$ (3a), 50% $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ (3b)

Рисунок 3.67. Разложение кривой 7 на компоненты: 70% $[\text{OsCl}_4(\text{dms})(\text{dms})]$ (7a), 30% $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]^-$ (7b)

На втором этапе взаимодействия (рисунок 3.65 б) полоса при 329 нм уменьшается по интенсивности, появляется и растёт полоса при 350 нм, соответствующая поглощению *trans*-[OsCl₄(dms_o)₂-κS]⁻-ионов [193].

Разложение спектров (рисунок 3.67) показало, что на втором этапе в растворе присутствуют форма, характеризующаяся $\lambda_{\max} = 329$ нм ($\epsilon = 5700$) (кривая 7а), и *trans*-[Os^{III}Cl₄(dms_o-κS)₂]⁻ (кривая 7б).

При выдерживании диметилсульфоксидного раствора [OsCl₄(dms)₂] с такой же концентрацией в темноте наблюдается схожий характер изменения ЭСП. Однако превращения в данном растворе протекают медленнее (рисунки 3.68, 3.69).

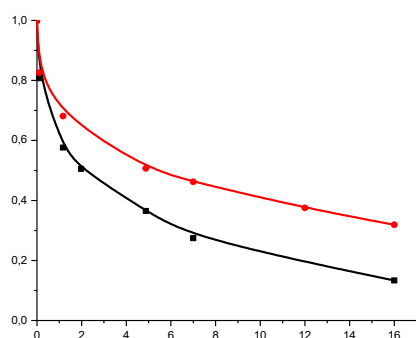


Рисунок 3.68. Зависимость A/A_0 от времени на длине волны 389 нм ($C_{Os} = 2,49 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на свету (1) и в темноте (2)

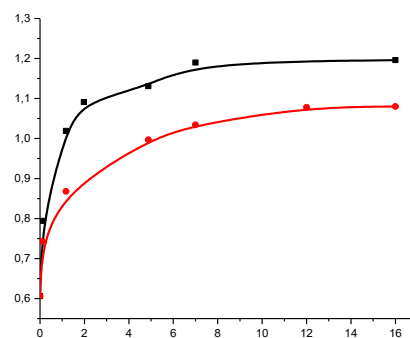


Рисунок 3.69. Зависимость A от времени на длине волны 329 нм ($C_{Os} = 2,49 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на свету (1) и в темноте (2)

Поскольку реакция *trans*-[OsCl₄(dms)₂] с ДМСО оказалась светочувствительной, мы провели опыты по определению влияния излучения на скорость процесса. Для этого раствор вещества облучали светом с длинами волн 389 и 329 нм, соответствующих максимумам поглощения в ЭСП исходного соединения и продукта первичной реакции. В качестве сравнения регистрировали изменения ЭСП такого же раствора, выдерживавшегося в темноте.

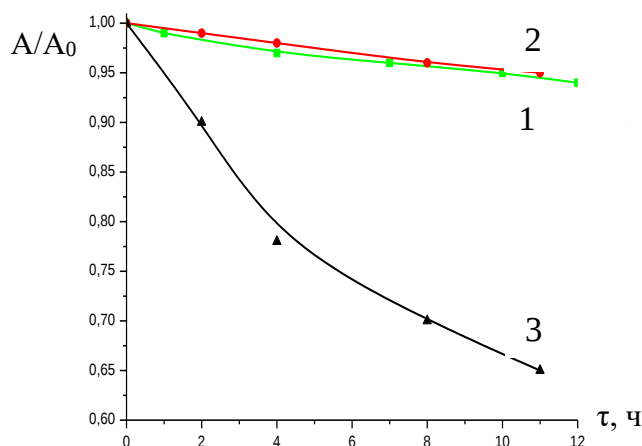


Рисунок 3.70. Изменение оптической плотности раствора [OsCl₄(dms)₂] в ДМСО на длине волны 389 нм при хранении раствора в темноте (1); облучении на $\lambda = 329$ нм (2); облучении на $\lambda = 389$ нм (3). $C_{Os} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Полученные результаты (рисунок 3.70) показали, что излучение с длиной волны 329 нм практически не влияет на скорость реакции, в то время как излучение с длиной волны 389 нм значительно ускоряет процесс.

Степень превращения $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ зависит от концентрации осмия, с увеличением которой она уменьшается. (рисунок 3.71). Так, период полупревращения $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ 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.

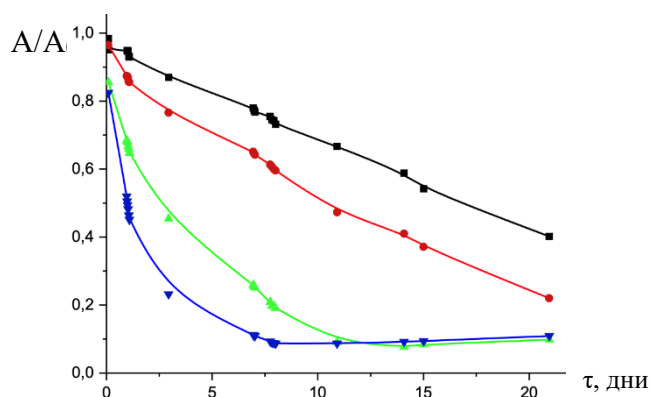


Рисунок 3.71. Зависимости A/A_0 от времени для растворов $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО; $\lambda = 389$ нм;
 $C_{\text{Os}} = 2.09 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $C_{\text{Os}} = 1.04 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $C_{\text{Os}} = 4.18 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $C_{\text{Os}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Остаётся открытым вопрос о степени окисления осмия в смешанном ДМС-ДМСО комплексе. Для его решения использовали метод ЭПР. Образцы для эксперимента готовили путём нагревания растворов комплекса $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО для ускорения взаимодействия. В ходе нагревания отбирали пробы, записывали их ЭСП (рисунок 3.72а). В ЭСП растворов наблюдаются все три этапа взаимодействия с ДМСО: уменьшение интенсивности полосы исходного комплекса $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ при 389 нм, увеличение интенсивности полосы смешанного ДМС-ДМСО комплекса при 329 нм, а затем ее уменьшение, появление и дальнейший рост полосы при 350 нм, соответствующей поглощению $\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dms})_2]^-$ ионов (рисунок 3.72а).

Осмий(IV) (конфигурация t_{2g}^4) имеет 2 неспаренных электрона, но за счет спин-орбитального взаимодействия обычно не дает спектров ЭПР, и свежеприготовленный раствор $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО не давал спектра ЭПР. А низкоспиновые октаэдрические комплексы осмия(III) (конфигурация t_{2g}^5) имеют один неспаренный электрон и должны давать спектры ЭПР.

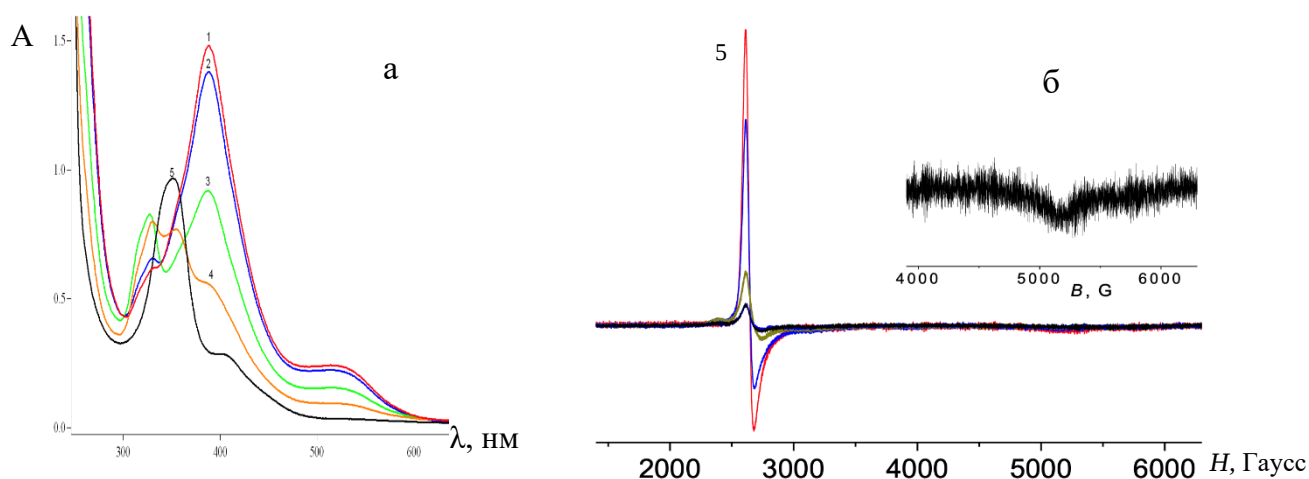


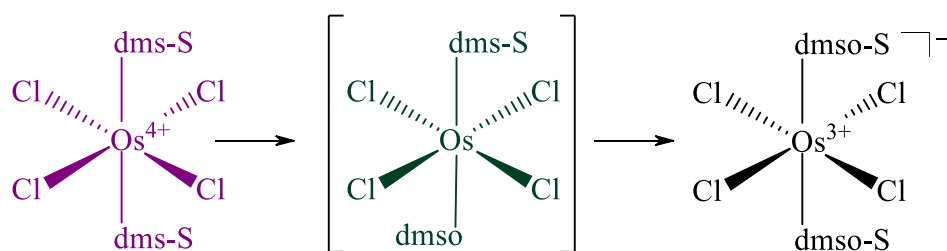
Рисунок 3.72. Изменение спектров ЭСП (а) и ЭПР (б) раствора $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в ДМСО в ходе нагревания при 50° и 80°C ; $C_{\text{Os}} = 2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Таким образом, продукт полного замещения ДМС в $\text{trans}-[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ на молекулы ДМСО, $\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]^-$ - ион, должен давать спектр ЭПР, причем, аксиальной симметрии. А промежуточный комплекс – давать спектр ЭПР, если он содержит осмий(III) и не давать спектра ЭПР, если содержит осмий(IV).

Замороженные растворы дали серию одинаковых спектров ЭПР, относящихся к комплексу аксиальной симметрии ($g_{\perp} = 2.54$, $g_{\parallel} = 1.31$); интенсивность которых увеличивалась с ростом времени нагревания (рисунок 3.72б). Спектры практически совпадают со спектром, полученным при нагревании раствора $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ в ДМСО, с параметрами $g_1 = g_2 = 2.569$, $g_3 = 1.299$, отнесенными к $\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]^-$ [271].

Следовательно, в системе присутствует только один комплекс осмия(III) и это $\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]^-$, а промежуточная форма представляет собой комплекс осмия(IV), скорее всего, $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{dms})(\text{dmsO})]$.

Превращения в диметилсульфоксидном растворе можно описать схемой, представленной ниже:



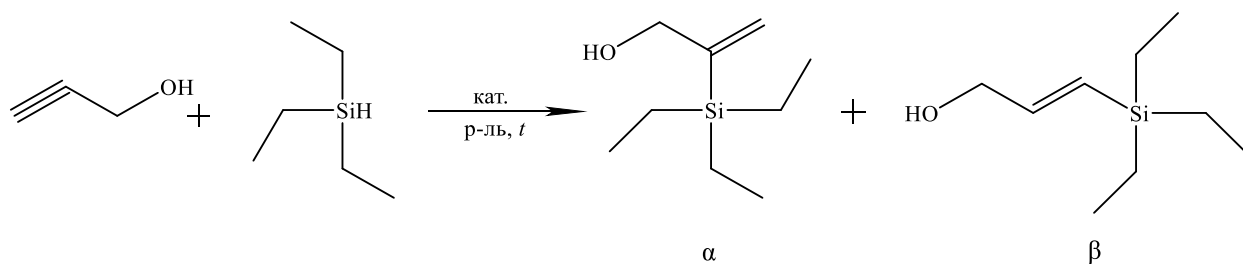
3.6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ И ИРИДИЯ

Ранее показано, что диметилсульфоксидные комплексы платиновых металлов проявляют каталитическую активность [192,272,273]. В работе [274] отмечается, что диметилсульфоксидные комплексы Pt(II) демонстрируют каталитическую активность в реакциях гидросилилирования.

Практическая значимость гидросилилирования заключается в возможности синтеза мономеров, отвечающих современным требованиям, для производства термо- и морозостойких эластомеров широкого спектра использования; мембран, применяемых для газоразделения и волоконной оптики; оптически активных спиртов и биологически активных веществ; отверждения полимерных композиций и защиты функциональных групп в тонком органическом синтезе.

Под руководством к.х.н., м.н.с. А.С. Поповой была показана каталитическая активность синтезированных в нашей лаборатории координационных соединений осмия(IV) и иридия(IV) и иридия(III) в реакции гидросилилирования пропаргилового спирта триэтилсиланом.

Гидросилилирование пропаргилового спирта триэтилсиланом в присутствии комплексов иридия и осмия протекает по правилу Марковникова (α -присоединение) и характеризуется в основном моно-присоединением:



Для продуктов двойного присоединения характерны следовые количества. Образование побочных продуктов, например, продуктов силилирования гидроксильной группы пропаргилового спирта, не наблюдается.

Конверсия пропаргилового спирта, которую удалось достичь, максимальна для $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ (92.1%). Если за активность катализатора принять максимально достижимую конверсию, то комплексы иридия оказываются активнее,

чем комплексы осмия. Наличие ДМСО в координационной сфере иридия положительно влияет на конверсию субстрата.

Региоселективность процесса (соотношение α - и β -продуктов) превышает 68 %. Причем минимальное значение этого показателя соответствует комплексу $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$, что говорит о его низкой избирательности по отношению к целевому продукту.

Максимальный выход продукта α -присоединения соответствует комплексу $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO-}\kappa\text{S})_2]$ (67%). Выход α -продукта при использовании комплексов иридия выше, чем при использовании комплексов осмия (таблица 3.9, рисунок 3.73).

Таблица 3.9

Гидросилилирование пропаргилового спирта триэтилсианом

($C_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 60$ °С, мольное соотношение реагентов 1:1)

Катализатор	Время, ч	Конверсия спирта, %	α/β , %	Выход, %	
				α	β
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$	19	29.5	80.6/19.4	34.6	6.57
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$	11	23.9	89.1/10.9	21.6	2.20
$[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$	12	61.5	89.6/10.4	55.1	6.4
$[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$	12	76.1	88/12	67	9.1
$[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$	22	92.1	68.3/31.7	62.9	29.2
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	4.5	73	76.8/23.2	55.5	16.8

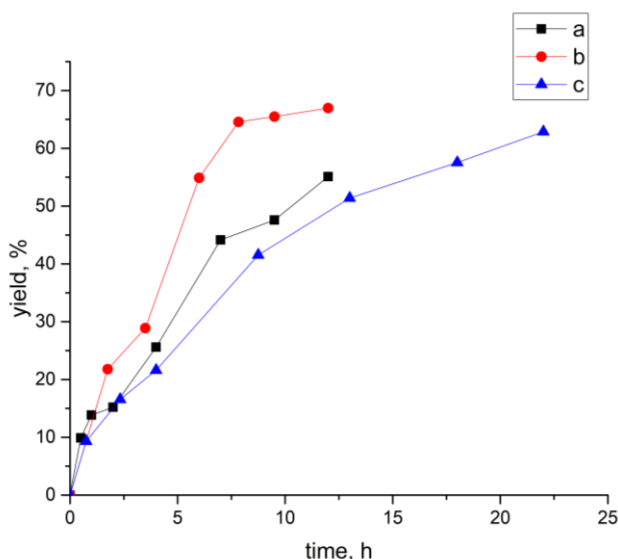


Рисунок 3.73. Выход продукта α -присоединения гидросилилирования пропаргилового спирта триэтилсианом в присутствии комплексов иридия ($C_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 60$ °С, мольное соотношение реагентов 1:1),
 а – $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$,
 б – $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$,
 в – $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$

Таким образом, рассмотренное в данной работе каталитическое гидросилилирование является удобным способом получения разнообразных продуктов, интерес к которым не ослабевает и по сей день. Хочется отметить

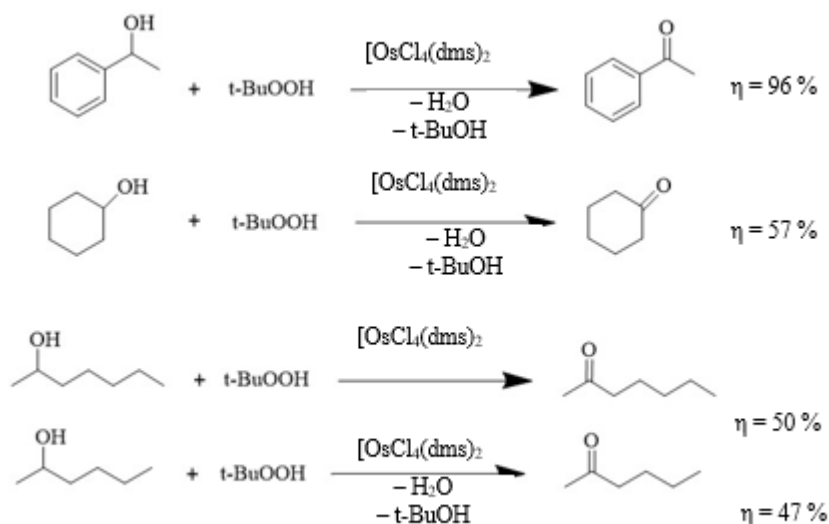
комплекс иридия, содержащий ДМСО во внутренней сфере и монопротонированный диметилсульфоксид в катионе, который, на основании проведенных исследований, можно рекомендовать для целенаправленного синтеза продуктов α -присоединения.

Данных о способностях диметилсульфидных комплексов осмия проявлять каталитические свойства нами в литературе не найдены.

Ранее сообщалось, что некоторые растворимые соли переходных металлов являются эффективными катализаторами окисления органических соединений и, в частности, углеводородов молекулярным кислородом и пероксидами [275-278]. Простые соли металлов обычно являются плохими катализаторами, однако их активность становится значительно выше, если с ионами металлов связываются определенные лиганды или в реакционный раствор добавляются определенные сокатализаторы [279].

На базе Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова в лаборатории пи-комплексов переходных металлов под руководством к.х.н., с.н.с. Н.С. Иконникова и н.с. Л.С. Шульпиной была показана каталитическая активность $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ в реакциях окисления спиртов (рисунок 3.74).

Реакции окисления спиртов протекали по следующим уравнениям:



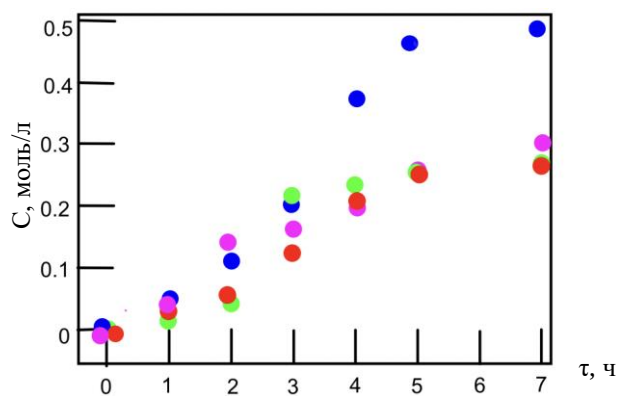


Рисунок 3.74. Накопление **ацетофенона**, **циклогексанона**, **2-гептанона** и **2-гексанона** при окислении соответствующих спиртов (0.5 моль/л) *трет*-бутилгидропероксидом (1.5 моль/л), катализируемом комплексом $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ ($C_{\text{Os}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при 60°C в ацетонитриле.

Таким образом, комплексы иридия и осмия проявляют каталитические свойства в реакциях гидросилилирования пропаргилового спирта триэтилсиланом и в реакциях окисления алканов и алифатических и арилалифатических 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 $\text{H}_2[\text{MCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) происходит образование моносольватных комплексов $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$.

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

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

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

3. С использованием результатов по образованию комплексов с ацетоном разработаны методики синтеза $[\text{H}(\text{dmsO})_2][\text{MCl}_5(\text{dmsO}-\kappa\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}$) по схеме:



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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claus K. Ueber die chemischen Verhältnisse des Rutheniums, verglichen mit denen des Iridiums // J. prakt. Chem., 1846, 39(1), 88-111.
2. Gmelin L., Handbuch der anorganischen. Chemie, System № 67. Iridium, 8 Aufl. Hd.67, Leipzig – Berlin, Chemie, 1938.
3. Delepine M. Sels complexes. – II. Chloroiridates et chloroiridites alcalins // Bull. Soc. Chim. France, 1908, 4(3), 901-910.
4. Delepine M. Sur les chloroiridates et les chloroiridites alcalins // Compt. Rend. 1908, 147, 1267-1269.
5. Delepine M. Sur les chlorures et les chlorosels de l'iridium // Ann. Chim. Phys., 1917, 9(7), 277-339.
6. Antony U. Preparazione del bisolfuro d'iridio e del cloro-iridato litico // Gazz. chim. ital., 1893, 20(10), 190-194.
7. Seubert K. Ueber einige Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums // Ber. 1878, 1, 1761-1767.
8. Terrey H., Baker H. C. The potential of the iridi-iridochloride electrode // J. Chem. Soc., 1930, 2583-2586.
9. Norman V., Morrow J.C. Magnetic properties of some iridium complexes // J. Chem. Phys., 1959, 31(2), 455-459.
10. Rimbach E., Korten F. Über einige Verbindungen des Iridiums // Z. anorg. allg. Chem., 1907, LII, 406-415.
11. Gutbier A. Über Hexachloroirideate // Z. phys. Chim., 1909, 69, 304-314.
12. Westland A.D., Bhiwandker N.C. π -bonding in inorganic compounds. IV. Role of unpaired electrons in hexahalo complexes // Can. J. Chem., 1961, 39, 2353-2359.
13. Черняев И.И. (ред) Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник - М.: Наука, 1964 - 340 с
14. Woo Sh.-Ch, Yost D. M. The potentiometric determination of iridium // J. Am. Chem. Soc., 1931, 53. 884-888.
15. Fergusson J.E., Rankin D.A. The chloro and bromo complexes of iridium(III) and iridium(IV). I. Preparation // Austr. J. Chem., 1983, 36, 863-869.
16. Kauffman G.B., Teter L.A. Ammonium hexachloroiridate(IV) // Inorg. Synth., 1966, 8, 223.

17. Pannetier G., Macarovici D. Les complexes halogenes d'iridium. II. Les hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium // J. Therm. Analysis, 1972, 4, 187–196.
18. Брауэр Г. (ред) Руководство по неорганическому синтезу в 6-ти томах – М.: Мир. Т. 5, 1985.
19. Bottger G.L., Salvin A.E. The vibrational spectra of alkali salts of hexahaloiridates// Spectrochim. Acta. 1972, 82A, 925-931.
20. Clark R.J.H., Turtle P.C. Studies on vibrational and electronic Raman effects. Resonance Raman spectroscopy of $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ and $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ ions. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1978, 74, 2063-2076.
21. Poulsen I.A., Garner C.S. A Thermodynamic and kinetic study of hexachloro and aquopentachloro complexes of iridium(III) in aqueous solutions // J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 2032-2037.
22. Кукушкин Ю.Н., Соболева М.С. О получение гексахлороиридата калия // Журн. общ. химии, 1970, 15(8), 2297-2298.
23. Preetz W., Steinebach H.-J. Darstellung und Charakterisierung der Chloro-Bromo-Iridate(III) und -(IV) einschließlich der Stereoisomeren Preparation and Characterisation of Chloro-Bromo-Iridates(III) and -(IV) Including Stereoisomers // Z. Naturforsch., 1985, 40b, 745 — 754.
24. Ram M.S., Stanbury D.M. Kinetics and equilibria for reactions of the hexachloroiridate redox couple in nitrous acid. // Inorg. Chem., 1985, 24, 19, 2954–2962.
25. Watt G.W., Helverston E.P., Sharif L.E. Ammines of iridium(O) // J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 1067-1072.
26. Sloth E.N., Garner C.S. Magnetic moments of some octahedral complexes of iridium // J. Chem. Phys., 1954, 22, 2064-2066.
27. Синицын Н.М., Борисов В.В., Козлов А.С. и др. Синтез и исследование $\text{K}_4[\text{Ir}_2\text{Cl}_{10}]$ // Журн. неорган. химии, 1982, 27, 164-172.
28. Gutbier A., Rieß M. Über Iridium // Ber., 1909, 42, 3905-3912.
29. Губанов А.И., Громилов С.А., Коренев С.В. и др. Синтез и исследование гексабромоиридата(IV) калия // Коорд. химия, 2002, 28, 1-4.
30. Steinebach H.J., Preetz W. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Nona-halogenodiiridate(III). $[\text{Ir}_2\text{X}_9]^{3-}$, X = Cl, Br // Z. anorg. allg. Chem. 1985, 530, 155-162.

31. Bao S.-S., Wang D., Huang X.-D. et al. $\text{Na}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$: Spin-orbital-induced semiconductor showing hydration-dependent structural and magnetic variations // *Inorg. Chem.* 2018, 57, 13252-13258.
32. Reig-i-Plessis D., Johnson T.A., Lu K. et al. Structural, electronic, and magnetic properties of nearly ideal $J_{\text{eff}} = 1/2$ iridium halides // *Phys. Rev. Mater.*, 2020, 4, 124407.
33. Бокий Г.Б., Усиков П.И. Рентгенографическое исследование структуры $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ // Докл. АН СССР, 1940, 26(8), 789-791.
34. Khan N., Prishchenko D., Skourski Y. et al. Cubic symmetry and magnetic frustration on the fcc spin lattice in K_2IrCl_6 // *Phys. Rev.*, 2019 B 99, 144425.
35. Coll R.K., Fergusson S.E., Penfold B. et al. The preparative and structural chemistries of hexahalogeno and trichlorostannato complexes of iridium // *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 177, 107-114.
36. Khan N., Prishchenko D., Upton M.H. et al. Towards cubic symmetry for Ir^{4+} : Structure and magnetism of the antiferromagnetic K_2IrBr_6 // *Phys. Rev.*, 2021, B 103, 125158.
37. Rankin D.A. Structural and spectroscopic investigations of halogeno complexes of Iridium(III) and Iridium(IV). Thesis. University of Canterbury, 1978, 344.
38. Rankin D.A., Penfold B.R., Fergusson J.E. The chloro and bromo complexes of Iridium(III) and Iridium(IV). II. Structural Chemistry of Ir^{III} Complexes. // *Austr. J. Chem.* 1983, 36, 871-873.
39. Coll R.K., Fergusson J.E., Penfold B.R. et al. The chloro and bromo complexes of Iridium(III) and Iridium(IV). III. The Crystal Structures of $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ and $\text{Cs}_2[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ and Interpretation of the N.Q.R. Data of Chloroiridates(III) // *Austr. J. Chem.* 1987, 40, 2115-2122.
40. Pazderski L., Toušek J., Wojtczak A. et al. The crystal and molecular structure of potassium aquapentachloroiridate(III) and the ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR coordination shifts in iridium(III) chloride complexes with 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline // *Polyhedron*, 2008, 27(14), 3067-3078.
41. Adams D.M., Gebbie H.A. Absorption spectra of some inorganic complex halides by far infra-red interferometry // *Spectrochim. Acta.*, 1963, 19, 925-930.
42. Cresswell P.J., Fergusson J.E., Penfold B.R., Scaife D.E. Hexachloro-metallates: infrared, nuclear quadrupole resonance spectra, and X-ray structural studies // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 254-262.

43. Cooke A.H., Lazenby R., McKim F.R. et al. Exchange interactions in antiferromagnetic salts of iridium. II. Magnetic susceptibility measurements // Proc. R. Soc. Lond. A, 1959, 250, 97-109.
44. Griffiths J.H.E., Owen J., Park J.G., Partridge M.F. Exchange interactions in antiferromagnetic salts of iridium. I. Paramagnetic resonance experiments // Proc. R. Soc. Lond. A, 1959, 250, 84-96.
45. Lindop A.J. NQR of ^{35}Cl in paramagnetic and antiferromagnetic K_2IrCl_6 // J. Phys. C: Solid State Phys., 1970, 3, 1984–1995.
46. Bhaskaran L., Ponomaryov A.N., Wosnitza J. et al. Antiferromagnetic resonance in the cubic iridium hexahalides $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ // Phys. Rev. B, 2021, 104, 184404.
47. Griffiths J.H.E., Owen J. Complex hyperfine structures in microwave spectra of covalent iridium compounds // Proc. R. Soc. Lond. A, 1954, 226, 96-111.
48. Thornley J.H.M., Lustig C. D., Owen J. The magnetic properties of $(\text{IrX}_6)^{2-}$ complexes // J. Phys. Soc., 1968, 2(1), 1024-1037.
49. Maniv S., Gabay A. EPR spectra of low-spin ground state of ruthenium and iridium ions in $\text{Cs}_2[\text{HfCl}_6]$ and $\text{Cs}_2[\text{ZrCl}_6]$ single crystals // J. Magn. Reson. 1974, 13, 148-152.
50. Комозин П.Н., Бернхардт Э.А., Беляева В.К., Маров И.Н. Структура и поведение комплексов Ru(III), Os(III) и Ir(IV) в растворах галогеноводородной кислоты, подтвержденные методом ЭПР // Журн. неорган. химии, 1995, 40, 496-500.
51. Бабаева А.В. Спектры поглощения комплексных соединений благородных металлов (Хлорометаллаты платиновой группы) // Изв. сектора Платины, 1943, (3), 171-176.
52. Бабаева А.В. Спектры поглощения комплексных соединений благородных металлов // Изв. сектора Платины, 1946, 20, 115-124.
53. Inamura Y., Kondo Y. J. Chem. Soc. Japan. 1951. 72, 840-844.
54. Jörgensen K.Ch. Electron transfer spectra of hexahalide complexes // Mol. Phys., 1959, 2(3), 309–322.
55. Jörgensen K.Ch., Preetz W. Interpretation of electron transfer spectra of iridium(IV) and osmium(IV) mixed chloro-bromo complexes // Z. Naturforsch. A, 1967, 945-954.
56. Day P., Jörgensen K.Ch. Electron transfer bands of hehachlro-iridate(IV) at 20°K // Chem. Phys. Lett., 1968, 1, 507-508.

57. Litke A.V., Pozdnyakov I.P., Glebov E.M. et al. Photophysics of IrCl_6^{2-} complex in aqueous solutions studied by femtosecond pump-probe spectroscopy // Chem. Phys. Lett., 2009, 477, 304-308.
58. Jörgensen K.Ch. Complexes of the 4d- and 5d-groups. I. Crystal field spectra of rhodium(III) and iridium(III) // Acta Chem.Scand, 1956, 10, 500-517.
59. Chang J.C., Garner C.S. Kinetics of aquation of aquopentachloroiridate(III) and chloride anation of diaquotetrachloroiridate(III) anions // Inorg. Chem., 1965, 4(2), 209–215.
60. Moggi L., Varani G., Manfrin M.F., Balzani V. Photochemical reactions of hexachloroiridate(IV) ion // Inorg. Chim. Acta, 1970, 4:3, 335-341.
61. Eidem P.K., Maverick A.W., Gray H.B. Production of hydrogen by irradiation of metal complexes in aqueous solutions// Inorg. Chim. Acta, 1981, 50, 59-64.
62. Broszkiewicz R.K. Pulse radiolysis studies on complexes of iridium // J. Chem. Soc., Dalton, 1973. 1799-1802.
63. Mentasti E., Pelizzetti E., Baiocchi C. Electron-transfer reactions of benzene-1,2-diols with hexachloroiridate-(IV) in acidic perchlorate media // J. Chem. Soc., Dalton, 1977, 132 – 135.
64. Hurwitz P., Kustin K. Kinetics of fast electron-transfer reactions // Inorg. Chem., 1964, 3(6), 823-826.
65. Melvin W.S., Haim A. Reductions of hexabromoiridate(IV) by chromium(II) and by pentacyanocobaltate(III). Evidence for bromide-bridged binuclear intermediates // Inorg. Chem., 1977, 16, 2017.
66. Jörgensen K.Ch. Complexes of the 4d- and 5d-groups. III. Absorption spectra of Marcel Delepine's rhodium(III) and iridium(III) complexes // Acta Chem. Scand, 1957, 101, 151-165.
67. Jörgensen K.Ch. Solvent effects on the absorption bands of iridium(IV) hexabromide and other 5d-hexahalides // J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 1587-1594.
68. Glebov E.M., Plyusnin V.F., Sorokin N.I. et al. Photochemistry of the IrCl_6^{2-} complex in methanol matrices. // J. Photochem. Photobiol. A., 1997, 107, 93-99.
69. Budkina D.S., Gameda F.T., Matveev S.M., Tarnovsky A.N. Ultrafast dynamics in LMCT and intraconfigurational excited states in hexahaloiridates(IV), models for heavy transition metal complexes and building blocks of quantum correlated materials // Phys Chem Chem Phys., 2020, 22(30), 17351-17364.

70. Gardner H.C., Kochi J.K. Electron-transfer mechanisms in organometallic chemistry. Alkyl transfer from organolead compounds with hexachloroiridate(IV) // J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 1855-1865.
71. Глебов Е.М., Плюснин В.Ф. Фотохимия комплекса $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле // Коорд. химия, 1998, 24(7), 542-547.
72. Papaiconomou N., Billard I., Chainet E. Extraction of iridium(IV) from aqueous solutions using hydrophilic/hydrophobic ionic liquids // RSC Adv., 2014, 4, 48260-48266.
73. Carbery W.P., Verma A., Turner D.B. Spin-orbit coupling drives femtosecond nonadiabatic dynamics in a transition metal compound // J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8(6), 1315-1322.
74. Matveev S.M., Budkina D.S., Zheldakov I.L. et al. Femtosecond dynamics of metal-centered and ligand-to-metal charge-transfer (t_{2g} -based) electronic excited states in various solvents: A comprehensive study of IrBr_6^{2-} // J. Chem. Phys., 2019, 150, 054302.
75. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – ИЛ, М. 1954, с. 240.
76. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 456 с.
77. Dwyer F.P., McKenzie H.A., Nyholm R.S. The chemistry of bivalent and trivalent iridium. Part II. The standard oxidation reduction potential for the chloriridite-chloriridate system in hydrochloric acid solution. // Proc. R. Soc. N.S. Wales, 1944, 78, 260-265.
78. Goldberg R.N., Hepler L.G. Thermochemistry and oxidation potentials of the platinum group metals and their compounds // Chem. Rev., 1968, 68, 229-252.
79. George P., Hanania G.I.H., Irvine D.H. A potentiometric study of the chloroiridate—chloroiridite couple // J. Chem. Soc., 1957, 3048.
80. Кравцов В.И., Петрова Г.М. Кинетика акватации хлороирид-ионов и окислительно-восстановительный потенциал $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ // Журн. неорган. химии, 1964, 9(4), 1010-1013.
81. Dong S., Wu C., Li K. et al. Coulometric titration study of the redox behavior and precise determination of hexachloroiridate(IV) ion and its monoaquo-chloro complex with electrogenerated bi-intermediates // Analyt. Chim. Acta, 2000, 415(1-2), 185-191.
82. Cecil R., Littler J.S., Easton G. Electron transfer oxidation of organic compounds. Part III. Oxidation of cyclohexanone by the hexachloroiridate(IV) anion and by related species. // J. Chem. Soc. B, 1970, 626-631.

83. Зими́на С.М., Цаю́н Г.П., Кравцо́в В.И., Смирно́ва Л.Я. Исследование кинетики и равновесия реакции окисления гексахлоридных комплексов иридия(III) в концентрированных растворах кислот. // Электрохимия, 1979, 15, 578-881.

84. Jackson E., Pantony D.A. Investigations in platinum metal group electrochemistry: 1. Some iridium(IV) – iridium(III) systems // J. Appl. Electrochem., 1971, 1, 113-126.

85. Margerum D.W., Chellappa K.L., Bossu F.P., Burce G.L. Characterization of a readily accessible copper(II)-peptide complex // J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6894-6896.

86. Peixoto Cabral J.M. Radiochemical processes in iridium complexes. Products from (n, γ) process in sodium chloroiridate and chloroiridite // J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1656-1669.

87. Sanchez J.M., Salvado V., Havel J. Speciation of iridium(IV) in hydrochloric acid medium by means of capillary zone electrophoresis and spectrophotometry // J. Chromatogr. A, 1999, 834, 329–340.

88. Чекушин В.С., Макарова Т.С., Кузмичев Г.В. О состоянии иридия в хлоридных растворах при различных температурах. // В кн.: Новое в химии и технологии металлургических процессов. Красноярск. 1973, 139-143.

89. Синицын Н.М., Пичков В.Н., Козлов А.С. et al. Взаимодействие иридия с хлором в расплавах хлоридов щелочных металлов. // Журн. неорган. химии, 1980, 25, 2603-2609.

90. Van Ooij W.J., Houtman J.P.W. Ligand exchange in iridium hexahalocomplexes. Part 2. Influence of the pH on the reactions of the hexachloroiridite and hexachloroiridate ions in aqueous solutions // Radiochim. Acta, 1973, 20, 47-50.

91. Fine D.A. On the spontaneous reduction of hexachloroiridate(IV) in aqueous solution // Inorg. Chem., 1969, 8, 1014-1016.

92. Якшин М.М., Езучевская В.М. Об электропроводности водных растворов хлороиридата аммония // Изв. сектора Платины, 1948, 21, 187-189.

93. Якшин М.М., Палкина Н.А. О молярной электропроводности некоторых соединений родия и иридия // Изв. сектора Платины, 1948, 21, 175-186.

94. Пшеницын Н.К., Гинзбург С.И. Изучение гидролиза комплексных хлоридов платиновых металлов и pH начала выделения их гидроокисей // Изв. сектора Платины, 1949, 2, 100-114.

95. Кравцов В.И., Цаюн Г.П. Потенциометрическое исследование реакций аквафикации гексахлоридных комплексов трех- и четырехвалентного иридия в растворах кислот // Электрохимия, 1970, 6(10), 1485-1491.
96. Кравцов В.И. Цаюн Г.П. Потенциометрическое исследование кинетики замещения молекулы воды в комплексе $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ на хлорид-ион и определение константы устойчивости комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ // Электрохимия, 1970, 6(5), 691-695.
97. El-Awady A.A., Bounsall E.J., Garner C.S. Kinetics of aquation of cis- and trans-diaquotetrachloroiridate(III) anions and chloride anation of 1,2,6-triaquotrichloroiridium(III) // Inorg. Chem., 1967, 6(1), 79–86.
98. Blasius E., Preetz W., Schmitt R. Untersuchung Des Verhaltens Der Chlorokomplexe Der Platinelemente In Lösung Und An Anionenaustauschern // J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 19, 115-132.
99. Коваленко Н.Л., Рогин Н.Я., Мальчиков Г.Д., Гидролиз комплексных хлоридов иридия при повышенных температурах. // Журн. неорганической химии, 1982, 27, 986-989.
100. Domingos A.J.P., Domingos A.M.T.S., Peixoto Cabral J.M. Kinetics of aquation of hexachloroiridate(III) and of chloride anation of pentachloroaquoiridate(III) // J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 2563-2573.
101. Алексеева И.И., Романовская А.Е., Козлов А.С. Изучение процесса аквафикации хлорокомплексов иридия(III), (IV) кинетическим методом // Журн. неорганической химии, 1987, 32, 2737-2741.
102. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий // Коорд. химия, 1999, 25(3), 165-176.
103. Sleight T.P., Hare C.R. The photochemistry of hexachloroiridate(IV) // Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968, 4, 165-167.
104. Glebov E.M., Plyusnin V.F., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Laser flash photolysis of IrCl_6^{2-} in aqueous solutions. // Chem. Physics. 2000, 257, 79-89.
105. Glebov E.M., Plyusnin V.F., Sorokin N.I. et al. Photochemistry of IrCl_6^{2-} complex in alcohol solutions. // J. Photochem. Photobiol. A., 1995, 90, 31-37.
106. Glebov E.M., Plyusnin V.F., Grivin V.P. et al. Photoreduction of IrCl_6^{2-} complex in alcohol solutions and its reaction with hydroxyalkyl radicals. // Int. J. Chem. Kinet. 1998, 30, 711-719.

107. Синицын Н.М., Кунаев А.М., Пономарева Е.И. и др. *Металлургия осмия* – Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1981 – 186 с.
108. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г., Синицын Н.М. *Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов* – Мн.: Университетское. 1990, - 279 с.
109. Cotton S.A. *Chemistry of precious metals* – London: Blackie Academic&Professional, 1997, – 403p.
110. Berzelius J.J. Versuche über die mit dem Platin vorkommenenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegierungen oder Platinerze // *Ann. Physik*, 1828, 13, 526-565.
111. Seubert K. Das Atomgewicht des Osmiums // *Z. anal. Chem.*, 1889, 28, 139–140.
112. Gilchrist R. A new determination of the atomic weight of osmium // *Bur. Standards J. Res.*, 1932, 9(3), 279-290.
113. Johannesen R.B., Candela G.A. Magnetic susceptibilities and dilution effects of low-spin d^4 complexes: Osmium(IV) // *Inorg. Chem*, 1963, 2(1), 67-72.
114. Jörgensen K.Ch. Vibrational structure and solvent effects on an intra-subshell transition of osmium(IV) hexachloro ions // *Acta Chem. Scand.*, 1962, 16, 793-798.
115. Dwyer F.P., Hogarth J.W. The chemistry of osmium. Part VIII. A note on the preparation of ammonium hexachlorosmate IV // *J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales*, 1951, 84, 194-195.
116. Larson L.L., Garner C.S. Non-exchange of chlorine between chloride and hexachlorosmate(IV) ions in aqueous solution // *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76(8), 2180-2181.
117. Wintrebert M.L. Recherches sur quelques sels complexes de l'osmium hexavalent // *Ann. Chim. Phys.*, 1903, 28(7), 15-144.
118. Култышкина Е.К. Взаимодействие соединений осмия с тиокарбамидом в растворах галогеноводородных кислот: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Култышкина Екатерина Константиновна. – М., 2008. 140 с.
119. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Зеленская А.А. и др. Спектрофотометрическое изучение поведения $K_2[OsBr_6]$ в растворах. – М., 2010. 18 с. Деп. в ВИНТИ 10.12.10, № 692-B201.
120. Dwyer F.P., Hogarth J.W., Rhoda R.N. Ammonium hexabromoosmate(IV) // *Inorg. Synth.*, 1957, 5, 204-206.
121. Dwyer F.P., Hogarth J.W., Rhoda R.N. Ammonium hexachloroosmate(IV) // *Inorg. Synth.*, 1957, 5, 206-207.

122. Jezowska-Trzebitowska B., Hanuza J., Wojciechowski W. The structure of osmium(IV) diamagnetic complex $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its hydrolysis products // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. p. 2701-2707.
123. Filippo J.S., Grayson R.L., Sniadoch H.J. Analysis of vibrational spectra of μ -oxo-bridged complexes // Inorg. Chem., 1976, 15(2), 269-274.
124. Tebbe von K.-F., Schnering H.G. Die Kristallstruktur des Tetracäsium- μ -oxo-decachlorodiosmat(IV), $\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ // Z. anorg. allg. Chem., 1973, 396, 66-80.
125. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Попова М.С., Сташ А.И. Строение и поведение в растворах декахлоро- μ -оксодиосмата(IV) аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ // Журн. неорган. химии, 2013, 58(10), 1370-1374.
126. Krebs B., Henkel G., Dartmann M. et al. Reaktion und Strukturen von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{OsCl}_6)$ und $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2(\text{Os}_2\text{Cl}_{10})$ // Z. Naturforsch. B, 1984, B 39, 843-849.
127. Cotton F.A., Duraj S.A., Hinckley C.C. et al. New bromo complexes of osmium(IV) and osmium(III): $[\text{Os}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$ and $\text{OsBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})$ // Inorg. Chem, 1984, 23(20), 3080-3083.
128. Bruns M., Preetz W. Darstellung, spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung von Pentachloromonocarbonylosmat(IV), $[\text{OsCl}_5(\text{CO})]^-$ // Z. Naturforsch. B, 1986, B 41, 25-31.
129. Bruns M., Preetz W. Schwingungs- und Electronenspektren der Dekahalogenodiosmate(IV), $[\text{Os}_2\text{X}_{10}]^{2-}$, X = Cl, Br // Z. anorg. allg. Chem., 1986, B 537, 88-96.
130. Heath G.A., Humphrey D.G. Discovery of osmium(III) and osmium(IV) binuclear nonahalide complexes: the synthesis, voltammetry, and spectro-electrochemistry of $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Os}_2^{\text{III}}\text{Br}_9]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Os}_2^{\text{IV}}\text{Br}_9]$, and their relationship to the corresponding di-osmium decahalides // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, 672-674.
131. Preetz W., Hollmann P., Thiele G., Hillebrecht H. Darstellung, Reaktionen und spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Os}_2\text{X}_8]^{2-}$, X = Cl, Br, I, und Kristallstruktur von $(\text{PPN})_2[\text{Os}_2\text{I}_8] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // Z. Naturforsch. B, 1990, B 45, 1416-1424.
132. Heath G.A., Humphrey D.G., Murray K.S. Characterisation of edge-sharing decahalogenodiosmate complexes in multiple oxidation states; synthesis, magneto chemistry, voltammetry and associated spectroelectrochemistry of $[\text{PPh}_4]_2[\text{Os}_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_8]$ (X = Br or Cl) // J. Chem. Soc. Dalton, 1998, 14, 2417-2424.
133. Hollmann P., Preetz W. Neue Synthesewege zu Decabromodimetallaten $[\text{M}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$, M=Re, Os und Oktabromodirhenat(III), $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$ // Z. Naturforsch 1992. 47b, 1491 – 1492.

134. Krauss F., Wilken D. Über das Osmiumtetroxyd. 1. Mitteilung. Die Wertigkeit des Osmiums im Tetroxyd // *Z. anorg. allg. Chem.*, 1924. 137(1), 349–364.

135. Белова В.И., Сыркин Я.К. Магнитная восприимчивость комплексных соединений осмия // *Журн. неорганической химии*, 1958, 3, 2016.

136. Hewkin D.J., Griffith W.P. Infrared spectra of binuclear complexes // *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 472-475.

137. Mathieson A.McL., Mellor D.P., Stephenson N.C. The crystal structure of potassium hydroxychlororuthenate, $K_4Ru_2Cl_{10}O \cdot H_2O$ // *Acta Crystallogr.*, 1952, 5, 185-186.

138. Campbell N.J., Davis V.A., Griffith W.P., Townend T.J. Preparation and vibration spectra of $[OsX_6]^{3-}$ ($X=Cl, Br$ or I) and of other platinum-group hexahalogeno-complexes // *J. Chem. Soc. Dalton*, 1985, 1673-1675.

139. Fanwick P.E., King M.K., Tetrick S.M., Walton R.A. The multiply bonded octachlorodiosmate(III) anion $[Os_2Cl_8]^{2-}$. The first example of a homoleptic halide complex of this type for the platinum metals // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5009-5011.

140. Agaskar P.A., Cotton F.A., Dunbar K.R. The multiply bonded octachlorodiosmate(III) anions. 2. Structure and bonding // *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 4850-4855.

141. Fanwick P.E., Tetrick S.M., Walton R.A. The multiply bonded octachlorodiosmate(III) anions. 3. Synthesis and characterization of the octachlorodiosmate(III) anions $[Os_2Cl_8]^{2-}$ ($X = Cl, Br$). Crystal structure determination of two forms of $(PPN)_2Os_2Cl_8$ ($PPN = bis(triphenylphosphine)nitrogen(+1)$) // *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4546-4552.

142. Gross C.L., Wilson S.R., Girolami G.S. Synthesis and characterization of $[(C_5Me_5)_2OsH]_2[Os_2Br_8]$. The eclipsed rotamer of the triply-bonded $Os_2Br_8^{2-}$ anion // *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 2582-2586.

143. Dickinson P.W., Girolami G.S. Synthesis, characterization, and X-ray crystal structure of the octabromodiosmate(III) salt $[(C_5Me_4H)_2OsBr]_2[Os_2Br_8]$ and its conversion to $[(C_5Me_4H)_2OsBr][Os_2HBr_4(cod)_2]$ // *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 2883–2890.

144. Gheller S.F., Heath G.A., Hockless D.C.R. Molecular and electronic structure of the confacial diosmium(III) nonabromide complex anion. X-ray crystallography of $Rb_3Os_2Br_9$ and direct comparison of $[Os_2Br_9]^{3-}$ with $[Ru_2Br_9]^{3-}$ // *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3986-3989.

145. McCullough J.D. The crystal structure of potassium chlorosmate, K_2OsCl_6 , and of potassium bromosmate, K_2OsBr_6 // *Z. Kristallogr.*, 1936, 94(1-6), 143-149.

146. Turner A.G., Clifford A.F., Ramachandra Rao C.N. Potassium hexachloro-osmate , K_2OsCl_6 , and potassium hexabromo-osmate, K_2OsBr_6 // *Anal. Chem.*, 1958, 1708-1709.
147. Brown D.H., Dixon K.R., Livingston C.M. et al. The infrared spectra of hexahalogenometallates(IV) // *J. Chem. Soc. A.*, 1967, 100-104.
148. Fergusson J., Hevelde P. The influence of π -bonding and steric factors on hexahalogeno-metallates // *Austr. J. Chem.*, 1974, 27(3), 661-663.
149. Armstrong R.L., Mintz D. Ferrorotative transition in the antiferroite crystal K_2OsCl_6 // *Phys. Rev. B*, 1978, 17(3), 1260-1265.
150. Saura-Muzquiz M., Avdeev M., Brand H.E.A., Kennedy B.J. Structural and magnetic properties of some vacancy ordered osmium halide perovskites // *Inorg. Chem.* 2022, 61(40), 15961–15972.
151. Takazawa H., Ohba S., Saito Y. Electron-density distribution in crystals of $K_2[MCl_6]$ ($M = Re, Os, Pt$) and $K_2[PtCl_4]$ at 120 K // *Acta. Crystallogr. B.*, 1990, 46(2), 166–174.
152. Hendra P.J., Park P.J.D. The Raman and far infra-red spectra of some octahedral transition metal anions in the crystalline phase. // *Spectrochim. Acta*, 1967, 23A, 1685 - 1640.
153. Debeau M., Poulet H. Analyse vibrationnelle de complexes hexahalogénés à l'état cristallisé // *Spectrochim. Acta* 25A, 1969, 25(9), 1553-1562.
154. Debeau M. Spectres de vibration de quelques hexahalogénométallates alcalins cristallisés // *Spectrochim. Acta* 25A, 1969, 25(7), 1311-1312.
155. Woodward L.A., Ware M.J. Raman and infra-red spectra of the hexachloro- and hexabromorhenate ions ($ReCl_6^{2-}$ and $ReBr_6^{2-}$) and the hexachloro-osmate ion ($OsCl_6^{2-}$) // *Spectrochim. Acta*, 1964, 20(4), 711–720.
156. Hollmann P., Preetz W. Darstellung und Charakterisierung von Dekachlorodiiridat(IV), $[Ir_2Cl_{10}]^{2-}$, und Normalkoordinatenanalyse an Dioktaederkomplexen des Typs $[M_2X_{10}]^{2-}$, $M = Re, Os, Ir, Pt$; $X = Cl, Br$. // *Z. Naturforsch.* 1992. 47b, 1115-1118.
157. Griffith W.P. Oxy-complexes and their vibrational spectra. // *J. Chem. Soc. A*, 1969, 211-218.
158. Westland A.D., Bhiwandker N.C. π - Bonding in inorganic compounds. III. A magnetochemical study of hexahaloosmates and hexachlororhenate // *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1284-1289.
159. Mellor D.P. A study of the magnetic behaviour of complexes containing the platinum metals // *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1944, 77, 145–155.

160. Figgis B.N., Lewis J., Nyholm R.S., Peacock R.D. The magnetic properties of some d^3 , d^4 and d^5 configurations // Discuss. Faraday Soc., 1958, 26, 103-109.
161. Earnshaw A., Figgis B.N., Lewis J., Peacock R.D. The magnetic properties of some d^4 -complexes // J. Chem. Soc., 1961, 3132-3138.
162. Fergusson J.E., Greenaway A.M. Infrared, structural and magnetic studies of solid solutions of potassium hexachlorometallates(IV) $K_2[(Pt/M)Cl_6]$ ($M = Re, Os, Ir$) // Austr. J. Chem., 1980, 33, 209-213.
163. Johannesen R.B., Lindberg A.R. The temperature-independent paramagnetism of ammonium hexabromoosmate(IV) // J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 21, 5349–5350.
164. Буслаева Т.М. Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых растворах. Рутений, осмий // Коорд. химия, 2000, 26(6), 403-411.
165. Miano R.R., Garner C.S. Kinetics of aquation of hexachloroosmate(IV) and chloride anation of aquopentachloroosmate(IV) anions // Inorg. Chem., 1965, 4(3), 337-342.
166. Большаков К.А., Синицын Н.М., Боднарь Н.М. О химическом состоянии осмия в солянокислых средах // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим., 1974, 2(4), 38-43.
167. Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Иванов Ю.А. Фотохимия комплекса $[OsCl_6]^{2-}$ в воде и метаноле // Коорд. химия, 1997, 23(8), 621-626.
168. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Matveeva S.G. et al. Primary photophysical and photochemical processes for hexachloroosmate(IV) in aqueous solution // Photochem. Photobiol. Sci., 2017, 16, 220-227.
169. Broszkiewicz K.R. Redox reactions of $OsCl_5(H_2O)^-$ and $[OsCl_6]^{2-}$. A pulse radiolysis study // Radiat. Phys.Chem., 1977, 10, 303-307.
170. Glebov E.M., Matveeva S.G., Pozdnyakov I.P. et al. Photochemistry of hexachloroosmate(IV) in ethanol // Photochem. Photobiol. Sci., 2020, 19, 1569-1579.
171. Хвостова В.П., Кадырова Г.И., Алимарин И.П. Исследование состояния осмия(IV) в солянокислых растворах // Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1977, 11, 2418-2422.
172. Müller H., Scheible H., Martin S. Trennung und charakterisierung von chloro-aquo-hydroxo-oxo-osmaten(IV) // Z. anorg. allg. Chem., 1980, 462, 18-34.
173. Рудницкая О.В., Буслаева Т.М., Лялина М.М. Диметилсульфоксидные комплексы осмия(IV) // Журн. неорган. химии. 1994, 39(6), 922-924.
174. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В. Взаимодействие гексагалогеноосматов(IV) с ДМСО // Вестник МИТХТ, 2013, 8(2), 74-78.

175. Blasius E., Preetz W.Z. Hochspannungselektrophoretische Trennung gemischter Halogeno-Komplexe des Re(IV), Os(IV), Ir(IV) und Pt(IV) // Z. anorg. allg. Chem., 1965, 335, 16-35.
176. Доброхотова Е.В. Взаимодействие галогенокомплексов осмия(IV) с диметилсульфоксидом: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Доброхотова Екатерина Валерьевна. – М., 2014. 145 с.
177. Müller H., Scheible H. Hydrolyse Produkte von Hexabromoosmat(IV), OsBr_6^{2-} // Z. anorg. allg. Chem., 1986, 533, 197-204.
178. San Filippo J., Fagan P.J., Di Salvo F.J. Resonance Raman spectra and electronic structure of binuclear μ -oxo-bridged decahalo transition metal complexes $\text{M}_2\text{OX}_{10}^{4-}$, M = ruthenium, osmium, tungsten // Inorg. Chem., 1977, 16(5), 1016–1021.
179. Dwyer F.P., Gibson N.A. Hydrolysis of osmium compounds // Nature, 1950, 165, 1012.
180. Алимарин И.П., Хвостова В.П., Кадырова Г.И. Поведение и состояние соединений Os(VIII, VI, IV) в водных растворах, используемых в аналитической химии // Журн. аналит. химии, 1975, 30(10), 2007-2019.
181. Dreyer R., Dreyer J. Einige Untersuchungen zu Isotopenaustausch- und Substitutionsreaktionen des $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ // Z. Chem., 1964, 4, 106 -107.
182. Preetz von W., Schatzel G. Protolysegleichgewichte zwischen Aquo- und Hydroxohalogenokomplexen von Osmium(IV) // Z. anorg. allg. Chem., 1976, B 423, 117–124.
183. Москвин Л.Н., Шматко А.Г. Кинетика реакций замещения лигандов в $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ в растворах HCl // Журн. неорган. химии, 1988, 33(5), 1229-1234.
184. Hasenpusch V.W., Preetz W. Photochemischer Ligandenaustausch an Hexahalogenoosmaten(IV) // Z. anorg. allg. Chem., 1977, 432, 107-114.
185. Maiboroda A., Rheinwald G., Lang H. Synthesis and reaction of novel complex $[\text{AsPh}_4][\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. X-ray structure analysis of $[\text{AsPh}_4][\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{EtOH}$ and $[\text{AsPh}_4][\text{OsCl}_5(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$ // Inorg. Chem., 2000, 39, 5725–5730.
186. Cotton F.A., Francis R. Sulfoxides as ligands. I. A preliminary survey of methyl sulfoxide complexes // J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2986-2991.
187. Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D. Sulfoxides as ligands. II. The infrared spectra of some dimethyl sulfoxide complexes // J. Phys. Chem., 1960, 64, 1534-1536.
188. Meek D.W., Straub D.K., Drago R.S. Transition metal complexes of dimethyl sulfoxide // J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 6013-6016.

189. Кукушкин Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии // Коорд. химия, 1997, 23(3), 163-174.
190. Davies J.A. The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals // Adv. Chem. and Radiochem., 1981, 24, 115-187.
191. Fotheringham J.D., Heath G.A., Lindsay A.J. Unequivocal characterization of the binding mode for dialkyl sulphoxide ligands by ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ nuclear magnetic resonance spectroscopy // J. Chem. Research (S), 1986, 82 - 83.
192. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes // Chem. Rev. 2004., 104(9), 4203–4242.
193. Cebrin-Losantos B., Krokhin A.A., Stepanenko I.N. et al. Osmium NAMI-A analogues: synthesis, structural and spectroscopic characterization, and antiproliferative properties // Inorg. Chem., 2007, 46(12), 5023-5033.
194. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В. и др. Диметилсульфоксидные комплексы осмия. Синтез и свойства $[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{DMSO})_2]$ // Журн. неорган. химии, 2014, 59(7), 887-891.
195. Bordwell F.G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution // Acc. Chem. Res., 1988, 21, 456-463.
196. Williams J.M., Kreevoy M. Structure and infrared spectrum of the solvated proton in dimethyl sulfoxide // J. Am. Chem. Soc., 1967, 89(21), 5499-5501.
197. Bertoluzza A., Bonora S., Fini G. et al. Hydrogen bonding in dimethylsulphoxide-proton donor interactions: A Raman and infrared study of the DMSO-HCl system // J. Raman Spec., 1981, 11(6), 430-436.
198. Ugo P., Daniele S., Mazzocchin G.-A., Bontempelli G. Acid-base equilibria in organic solvents. Part 2. Cyclic voltammetry in the study of hydrogen-bond formation // Anal. Chim. Acta., 1985, 173, 149-156.
199. Интернет сайт: <https://www.ccdc.cam.ac.uk>
200. Кукушкин В.Ю. Дезоксигенирование координированных и свободных сульфоксидов // Успехи химии, 1990, 59(9), 1453-1467.
201. Kukushkin V.Yu. Metal-ion mediated deoxygenation of sulphoxides // Coord. Chem. Rev., 1995, 139, 375-407.

202. Кукушкин Ю.Н., Вязьменский Ю.Э., Зорина Л.И., Пазухина Ю.Л. Комплексные соединения палладия и платины с диметилсульфоксидом // Журн. неорган. химии, 1968, 13, 1595-1599.
203. Calligaris M., Carugo O. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes // Coord. Chem. Rev., 1996, 153, 83-154.
204. Calligaris M. Stereochemical aspects of sulfoxides and metal sulfoxide complexes // Croat. Chem. Acta., 1999, 72(2-3), 147-169.
205. Haddad Y.M., Herbest H.B., Trocha-Grimshaw J. Aspects of catalysis. Part II. Dimethyl sulfoxide complexes of iridium(III) including hydrides // J. Chem. Soc., Perkin, 1974, 592-595.
206. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Шкредов В.Ф., Коновалов Л.В., Ионин Б.И. Изомерные комплексы иридия(III) с диметилсульфоксидом // Коорд. химия, 1977, 3(6), 907-913.
207. James B.R., Morris R.H., Kvintovics P. Hydrido-iridium(III) sulfoxide complexes and their reactivity toward dioxygen // Can. J. Chem., 1986, 64, 897-903.
208. Cartwright P.S., Gillard R.D. [Bis(dimethylsulphoxide)protium][trans-bisdimethylsulphoxidetetrachloroiridate(III)] // Polyhedron, 1988, 9(21), 2143-2148.
209. Dorta R., Rozenberg H., Shimon L.J.W., Milstein D. Oxidative addition of water to novel Ir(I) complexes stabilized by dimethyl sulfoxide ligands. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(2), 188-189.
210. Messori L., Marcon G., Orioli P. et al. Molecular structure, solution chemistry and biological properties of the novel [ImH][trans-IrCl₄(Im)(DMSO)], (I), and of the orange form of [(DMSO)₂H][trans-IrCl₄(DMSO)₂], (II), complexes // J. Inorg. Biochem., 2003, 95(1), 37-46.
211. Lagos Y., Palou-Mir J., Bauzá A. et al. New chloride-dimethylsulfoxide-iridium(III) complex with histaminium // Polyhedron, 2015, 102, 735-740.
212. Ridgway B.M., Foi A., Corrêa R.S. et al. Conformational and structural diversity of iridium dimethyl sulfoxide complexes // Acta Crystallogr., B: 2017, 73, 1032-1042.
213. Alberti F.M.; Fiol J.J., Garcia-Raso A. et al. Ruthenium(III) and iridium(III) complexes with nicotine // Polyhedron, 2010, 29(1), 34-41.
214. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. Синтез и строение комплекса иридия [Ph₃PR][trans-IrCl₄(DMSO)₂] // Журн. общ. химии, 2015, 85(3), 472-477.

215. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. Синтез и строение комплексов иридия $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{IrBr}_6]^{2-}$ и $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+[\text{IrBr}_4(\text{DMSO})_2]^-$ // Журн. неорган. химии, 2016, 61(8), 1017-1022.
216. Сенчурин В.С., Сырых Е.П. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{DMSO-O})][\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$ // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия», 2020, 12(2), 45-52.
217. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Коннов В.И., Ионин Б.И. Комплексы рутения(III) и осмия(III) с диметилсульфоксидом // Журн. неорган. химии, 1978, 23(2), 441-446.
218. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Коннов В.И. Комплексы рутения(II) и осмия(II) с диметилсульфоксидом // Коорд. химия, 1980, 6(10), 1585–1589.
219. McDonagh A.M., Humphrey M.G., Hockless D.C.R. Selective preparation of *cis*- and *trans*-dichlorobis{(R,R)-1,2-phenylene bis(metylphenylphosphine-P)}osmium(II) from dimethylsulfoxide complex precursors // Tetrahedron: Asymmetry, 1997, 8(21), 3579-3583.
220. Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L., Geremia S. et al. Unusual pathways for the reaction between $[\text{MCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_4]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$) and hydrazine dihydrochloride: deoxygenation of sulfoxides vs. coordination of hydrazinium // J. Chem. Soc., Dalton, 2000, 8, 1363-1371.
221. Alessio E., Serli B., Zangrando E. et al. Geometrical and linkage isomers of $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]$ – the complete picture // Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 17, 3160-3166.
222. Robinson P.D., Hinckley C.C., Ikuo A. Structure of dibromotetrakis(dimethyl sulfoxide)osmium(II) // Acta Crystallogr., C. 1989, 45, 1079-1080.
223. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Шишилов О.Н. Бромодиметилсульфоксидные комплексы осмия(II). Молекулярная структура *cis, fac*- $[\text{OsBr}_2(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})]$ // Журн. неорган. химии, 2014, 59(9), 1166-1173.
224. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Ананьев И.В. Синтез и строение $[\text{H}(\text{DMSO})_2]_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) // Коорд. химия, 2014, 40(12), 741-747.
225. Кукушкин Ю.Н., Крылов В.К., Ларионова Ю.Е., и др. Термические превращения комплексов платины(IV), осмия(IV), родия(III), содержащих протон, сольватированный Me_2SO // Журн. общ. химии, 1995, 65(6), 881-883.
226. McDonagh A.M., Humphrey M.G., Hockless D.C.R. Preparation of *cis*- and *trans*- $[\text{OsCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_4]$, and X-ray crystal structures of the all-S-bound isomers // Aust. J. Chem., 1998, 51, 807 - 811.

227. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Ананьев И.В. Диметилсульфоксидные комплексы осмия. Кристаллическая структура комплекса $[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{DMSO})_2]$ // Журн. структ. химии, 2018, 59(3), 696-698.
228. Антонов П.Г., Амантова И.А. Термические превращения диметилсульфоксидных комплексов осмия(II) // Журн. общ. химии, 1988, 58(11), 2523 - 2526.
229. Кукушкин Ю.Н., Бавина М.В., Зинченко А.В. Дезоксигенирование диметилсульфоксида в комплексе $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]$ // Журн. общ. химии, 1996, 66(2), 337.
230. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. System № 66. Osmium. Berlin: springer, 1980, 129, 149.
231. Гинзбург С.И. (ред) Аналитическая химия платиновых металлов. Справочник— М.: Наука, 1972, 617 с.
232. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. New graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM// Acta Crystallogr., 2011, D67, 271-281.
233. Evans P.R. Scaling and assessment of data quality// Acta Crystallogr., 2005, D62, 72-82.
234. CrysAlisPro, Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
235. Лобадюк В.И., Спевак В.Н., Скворцов Н.К., Сташ А.И., Бельский В.К. Молекулярная структура комплекса платины с внешнесферной координацией диметилсульфоксида $[(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{H}]_2[\text{PtCl}_6]$. // Журн. общ. химии, 1996, 66(5), 705-707.
236. Reiß G.J. The pseudosymmetric structure of bis(diisopropyl- ammonium) hexachloroiridate(IV) and its relationship to potassium hexachloroiridate(III) // Acta Crystallogr, 2002, E58, 47-50.
237. Pedersen K.S., Bendix J., Tressaud A., et al. Iridates from the molecular side // Nat. Commun. 2016, 7, 12195-12203.
238. Sanchis-Perucho A., Martinez-Lillo J. Ferromagnetic exchange interaction in a new Ir(IV)—Cu(II) chain based on the hexachloroiridate(IV) anion // J. Chem. Soc. Dalton. 2019, 48, 13925-13930.
239. Viossat B., Khodadad P., Rodier N. Structure cristalline de l'hexachlorotellurate(IV) d'hydroxydiméthylsulfrediméthylsulfoxyde (12) $[(\text{CH}_3)_2\text{SOH}]_2(\text{TeCl}_6) \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ // J. Mol. Struct., 1981, 71, 237-244.
240. Pietikainen J., Maaninen A., Laitinen R.S. et al. Halogenation of tellurium by SO_2Cl_2 . Formation and crystal structures of $(\text{H}_3\text{O})[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}] \cdot 1/2\text{SO}_2$,

$[(C_4H_8O)_2H][TeCl_5] \cdot C_4H_8O$), $[(Me_2SO)_2H]_2[TeCl_6]$, and $[Ni(NCCH_3)_6][Te_2Cl_{10}]$ // Polyhedron, 2002, 21, 1089-1095.

241. Jörgensen K.Ch. Complexes of the 4d- and 5d-Groups. II. Crystal Field and Electron Transfer Spectra of Ruthenium(II) and (III), Iridium(IV) and Platinum(IV) // Acta Chem. Scand., 1956, 10, 518-534.

242. Рудницкая О.В., Мирошниченко И.В., Сташ А.И., Сеницын Н.М. Синтез и строение транс- $[(DMCO)H][Ru(DMCO)_2Cl_4]$ // Журн. неорган. химии, 1993, 38(7), 1187-1190.

243. Кукушкин Ю.Н., Ларионова Ю.Е. Превращения $[Rh(DMCO)_3Cl_3]$ при взаимодействии с хлороводородной кислотой // Журн. общ. химии, 1994, 64(12), 1937-1939.

244. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. // J. Org. Chem. 1997, 62(21), 7512-7515.

245. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.

246. Calligaris M., Faleschini P. Dimethylacetonylsulfonium Tetrachlorobis(dimethyl sulfoxide-S)rhodate(III) // Acta Crystallogr., 1995, C51, 588-591.

247. Красочка О.Н., Пономарев В.И. Синтез и строение карбонилсодержащих сульфониевых комплексов серебра в системе ДМСО-НХ-кетон НХ // Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1989, 8, 1889-1894.

248. Ширшова Л.В., Лаврентьев И.П. Синтез комплексов серебра в системах ДМСО-НХ и ДМСО-НХ-кетон // Коорд. химия, 2001, 27(7), 546-550.

249. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. Синтез и строение комплексов платины $[Ph_4P]^+[PtCl_3(DMSO)]^-$ и $[Ph_4P]^+[PtCl_5(DMSO)]^-$ // Журн. неорган. химии, 2013, 58(1), 36-41.

250. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение комплекса платины $[Ph_4Sb(dmso)][PtCl_5(dmso)]$ // Бутлеровские сообщения, 2011, 28(20), 35-39.

251. Кукушкин В.Ю., Бельский В.К., Александрова Е.А. и др. Различные пути и продукты превращений комплексов цис- $[Pt(DMCO)(AMIN)Cl_2]$ под действием PCl_5 . Рентгеноструктурное исследование комплексов тетраэтиламмоний пентахлоро(пиридин)платината(IV), тетраэтиламмоний трихлоро(пиридин)-платината(II) и тетраэтиламмоний пентахлоро(диметилсульфоксид)платината(IV) // Журн. общ. химии. 1991, 61(2), 318-328.

252. Рудницкая О.В., Буслаева Т.М., Сташ А.И., Кисин А.В. Синтез и кристаллическая структура $[(\text{DMCO})_2\text{H}][\text{OsNO}(\text{DMCO})\text{Cl}_4]$ // Коорд. химия, 1995, 21, 144-148.
253. Jaswal J.S., Rettig S.J., James B.R. Ruthenium(III) complexes containing dimethylsulfoxide or dimethylsulfide ligands, and a new route to *trans*-dichlorotetrakis-(dimethylsulfoxide)ruthenium(II) // Can. J. Chem. 1990, 60, 1808-1817.
254. Alessio E., Balducci G., Calligaris M. et al. Synthesis, molecular structure, and chemical behavior of hydrogen *trans*-bis(dimethyl sulfoxide)-tetrachlororuthenate(III) and *mer*-trichlorotris(dimethyl sulfoxide)ruthenium(III): the first fully characterized chloride-dimethylsulfoxide-ruthenium(III) complexes // Inorg. Chem. 1991, 30, 609-618.
255. Alessio E., Santi A.S., Faleschini P., et al. New aspects of rhodium(III)-dimethyl sulfoxide chemistry: synthesis and molecular structure of $[\text{NEt}_4][\text{cis-RhCl}_4\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2]$ and chemical behaviour in aqueous solution of $[\text{RhCl}_n\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_{6-n}]^{3-n} (n=3 \text{ or } 4)$ complexes // J. Chem. Soc. Dalton. 1994, 1849-1855.
256. Sokol V.I., Rubtsova N.D., Gribenyuk A.Yu. Structure of the dimethyl sulfoxide complex of rhodium(III) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4]$ // Zh. Str. Khimii. 1974. 15, 296-298.
257. James B.R., Morris R.H. Protonated dimethyl sulfoxide, $[\text{Me}_2\text{SO} \dots \text{H} \dots \text{OSMe}_2]^+$; a novel hydrogen-bridged structure: X-ray crystal structure of *trans*- $[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2][\text{RhCl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1980. 31-32.
258. Gamage S.N., James B.R., Rettig S.J., et al. Synthesis and structural characterization of two triclinic modifications of diethylammonium *trans*-tetrachlorobis(dimethylsulfoxide-S)rhodate(III): an example of hydrogen-bond acceptor structural isomerism // Can. J. Chem. 1988, 66, 1123-1128.
259. Alessio E., Balducci G., Calligaris M. et al. Synthesis, molecular structure, and chemical behavior of hydrogen *trans*-bis(dimethyl sulfoxide)-tetrachlororuthenate(III) and *mer*-trichlorotris(dimethyl sulfoxide)ruthenium(III): the first fully characterized chloride-dimethylsulfoxide-ruthenium(III) complexes // Inorg. Chem. 1991.30, 609-618.
260. Рудницкая О.В., Мирошниченко И.В., Заславская Л.А., Сеницын Н.М. Синтез и свойства $[(\text{DMSO})_2\text{H}]\text{транс-}[\text{Ru}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4]$ // Журн. неорган. химии. 1992. 37, 2487-2493.
261. Рудницкая О.В., Сташ А.И., Сеницын Н.М. Строение и свойства $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ru}(\text{DMCO})_2\text{Cl}_4]$ // Журн. неорган. химии. 1994. 39, 262-265.
262. Warthmann W., Schmidt A. Reaktionsprodukte aus Chlorsulfonium-Salzen und Alkoholen bzw. Wasser und deren IR-Spektren // Chem. Ber. 1975, 108, 520-527.

263. Lobadyuk V.I., Spevak V.N., Skvortsov N.K., Schreiber V.M. Transformation of homo- into heteroconjugation in the process of thermal rearrangement of disulfoxide cation, $[(\text{DMSO})_2\text{H}]^+$ // Rhodium Express, 1996. 17, 10-16.

264. Adams D.M., Chandler P.J. Metal–ligand vibrations: the far-infrared spectra of some *cis*- and *trans*-platinum(IV) complexes // J. Chem. Soc., 1967, 1009-1013.

265. Goggin P.L., Goodfellow R.J., Haddock S.R. et al. Vibrational spectra and nuclear magnetic resonance parameters of some platinum(IV) complexes $[\text{PtX}_4\text{L}_2]$ and $[\text{PtX}_5\text{L}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$; $\text{L} = \text{NMe}_3, \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3, \text{or SMe}_2$) // J. Chem. Soc., Dalton. 1974, 5, 523-533.

266. Allen E.A., Wilkinson W. Complexes with ligands containing group VB and VIB atoms. Part IV. Dialkyl sulphide complexes of rhodium(III) and iridium(III) halides // J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 5, 613-617.

267. Gulliver D.J., Levason W., Smith K.G., et al. Co-ordination chemistry of higher oxidation states. Part 1. Thioether complexes of osmium(IV), iridium(IV), and platinum(IV) // J. Chem. Soc. Dalton, 1980, 10, 1872-1878.

268. Cipriano R.A., Levason W., Pletcher D., et al. Co-ordination chemistry of higher oxidation states. Part 23. Synthesis and properties of tetrahalogenoiridium(IV) complexes, $[\text{IrL}_2\text{X}_4]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ or Br ; $\text{L} = \text{pyridine}, \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{SbR}_3, \text{SR}_2, \text{or SeR}_2$]. Crystal and molecular structure of *trans*- $[\text{Ir}(\text{AsEt}_3)_2\text{Br}_4]$ // J. Chem. Soc. Dalton, 1987, 8, 1901-1910.

269. Harbon S.K., Levason W. Note. Synthesis and properties of dioxo-osmium(VI) compounds of thio- and seleno-ethers // J. Chem. Soc. Dalton, 1985, 1, 205-207.

270. Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. *trans*-Tétrachlorobis(diméthylsulfure)platine(IV) // Acta Crystallogr., C, 1987, 43, 1704-1706.

271. Комозин П.Н. ЭПР замещенных галогенокомплексов Ru(III) и Os(III) // Журн. неорганич. химии, 2000, 45(4), 662-674.

272. Лобадюк В.И., Спевак В.Н., Скворцов Н.К. и др. Катализатор ускоренной вулканизации. Патент № 2008970 С1, РФ, МПК В01 J 23/44, С 08 G 77/38, заявка 502806/04 10.02.1992, опубл. 15.03.1994

273. Елисеева А.А., Прудникова Е.Г., Паниковский Т.Л. Реакции гидридов кремния, катализируемые сульфоксидными комплексами родия(III) // Журн. общ. химии, 2017, 87(8), 1398-1400.

274 Де Векки Д.А., Ольшеев В.А., Спесак В.Н. и др. Особенности каталитического гидросилилирования в силоксановых системах в присутствии сульфоксид содержащих комплексов платины(II) // Журн. общ. хим., 2001, 71(12), 2017-2030.

275. Shilov, A.E.; Shul'pin, G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes; Kluwer Academic Publishers: New York, NY, USA; Boston, MA, USA; Dordrecht, The Netherlands; London, UK; Moscow, Russia, 2002.

276. Wójtowicz-Młochowska, H. Synthetic utility of metal catalyzed hydrogen peroxide oxidation of C-H, C-C and C=C bonds in alkanes, arenes and alkenes: Recent advances. // Arkivoc, 2017, 2, 12-58.

277. Shul'pin, G.B. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations // Mini-Rev. Org. Chem., 2009, 6, 95–104.

278. Shul'pin, G.B. Selectivity enhancement in functionalization of C–H bonds: A review. // Org. Biomol. Chem., 2010, 8, 4217–4228.

279. Kirillov A.M., Shul'pin G.B. Pyrazinecarboxylic acid and analogs: Highly efficient co-catalysts in the metal-complex-catalyzed oxidation of organic compounds // Coord. Chem. Rev. 2013, 257, 732–754.