

Ru Rh Pd

С. ЛИВИНГСТОН

ХИМИЯ

РУТЕНИЯ,
РОДИЯ,
ПАЛЛАДИЯ,
ОСМИЯ,
ИРИДИЯ,
ПЛАТИНЫ

Os Ir Pt

THE CHEMISTRY OF

RUTHENIUM,
RHODIUM,
PALLADIUM,
OSMIUM,
IRIDIUM
AND
PLATINUM

Stanley E. Livingstone

CHAPTER 43 OF
COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY

PERGAMON PRESS

Oxford • New York • Toronto
Sydney • Paris • Braunschweig

С, ЛИВИНГСТОН

ХИМИЯ

РУТЕНИЯ,
РОДИЯ,
ПАЛЛАДИЯ,
ОСМИЯ,
ИРИДИЯ,
ПЛАТИНЫ

Перевод с английского

П. А. ЧЕЛЬЦОВА-БЕБУТОВА

Под редакцией

доктора хим. наук Р. Н. ЩЕЛОКОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1978

Книга представляет собой руководство по химии платиновых металлов. Интерес к химии платиновых металлов связан с бурным развитием работ по гомогенному катализу и обширными исследованиями по применению некоторых комплексных соединений платины в качестве противораковых препаратов. В книге обобщены результаты, полученные в последнее десятилетие и не представленные достаточно полно ни в одном другом издании.

Книга предназначена для специалистов в области катализа, молекулярной биологии, медицины и фармакологии.

Редакция литературы по химии

Copyright © Pergamon Press 1973
All Rights Reserved.

Л 20502-077 77-78 © Перевод на русский язык, «Мир», 1978
041(01)-78

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Химия платиновых металлов — традиционная область исследований в нашей стране, располагающей богатейшими природными ресурсами этих металлов. Одним из первых институтов, организованных после Великой Октябрьской революции, был Институт по изучению платины и других благородных металлов (его первым директором был выдающийся русский химик Л. А. Чугаев). Выполненные в институте работы отличались настолько яркой самобытностью, научной новизной и высоким профессиональным уровнем, что видный историк химии профессор Г. Кауфман в статье, посвященной тридцати двум выпускам Известий института по изучению платины (впоследствии «Известия сектора платины ИОНХ АН СССР») дал образное сравнение этих работ с тридцатью двумя сонатами Бетховена.

В настоящее время химия платиновых металлов переживает новый интенсивнейший период своего развития. Интерес к этой области возрос прежде всего в связи с разработкой гомогенных каталитических систем на основе комплексов платиновых металлов, эффективных в реакциях гидрирования, гидроформилирования, окисления, изомеризации, гидросилилирования и т. д. Относительно недавно установлено, что некоторые аминные комплексы платины(II) обладают противоопухолевой активностью; эти соединения, а также ряд других комплексов платиновых металлов широко исследуются в бионеорганической химии. Сплавы и соединения платиновых металлов часто незаменимы при создании новых материалов с необычным набором свойств для высокотемпературной техники и радиоэлектроники. И, наконец, синтез и исследования свойств новых соединений платиновых металлов часто способствуют появлению и развитию новых разделов неорганической химии. Именно такое

влияние на неорганическую химию в целом оказало открытие соединений инертных газов (первым синтезирован $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$) и комплексов с молекулярным азотом (впервые получены для рутения).

Однако многочисленные работы, посвященные химии платиновых металлов, публикуются в самых различных научных журналах, часто узкоспециальных и малодоступных. Именно поэтому издание рекомендуемой вниманию читателей книги Ливингстона «Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины» — первой в СССР монографии по химии платиновых металлов следует считать весьма своевременным. Автор книги, известный специалист в области координационной химии платиновых металлов, поставил перед собой трудную задачу — обобщить огромный материал и, на наш взгляд, успешно с ней справился.

В книге кратко рассмотрены история открытия платиновых металлов, распространение их в природе, физические свойства, изотопный состав элементов и искусственно полученные изотопы, методы выделения и очистки, сплавы, аналитическая химия и основные области применения. Основное внимание уделено химии каждого из шести платиновых элементов. Все эти главы построены однотипно: дается общая характеристика свойств элемента в свободном состоянии, сведения о бинарных соединениях, термодинамические данные, излагается химия координационных соединений данного элемента в различных степенях окисления, причем комплексы в рассматриваемой степени окисления центрального атома систематизированы в соответствии с природой донорных атомов лигандов. Описаны методы синтеза комплексов различных классов, реакции комплексов с различными координационными числами и известные случаи изомерии. Приведены сведения о механизме действия и применении каталитически активных комплексов. Кроме чисто химических данных, Ливингстон дает довольно подробные физико-химические и спектроскопические характеристики комплексов.

Необходимо подчеркнуть, что основное внимание в монографии уделено работам последних 10—15 лет, причем автор не ограничивается только констатацией факта, а подходит к рассматриваемой работе критически. Результаты

более ранних работ, как правило, сведены в таблицы, в которых приведены ссылки на оригинальные работы.

Всего в книге цитируется более 700 работ, что делает ее ценным справочным руководством, которое, несомненно, будет интересно и полезно научным работникам, специализирующимся в области неорганического синтеза, катализа и других областях физико-химии, а также преподавателям и студентам химических факультетов.

Р. ЩЕЛОКОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Одновременное издание пяти томов подробного курса неорганической химии «Comprehensive Inorganic Chemistry» было прекрасно встречено специалистами, которые сочли целесообразным выпустить части этого курса, чтобы сделать их доступными широкому кругу читателей. Идя навстречу этому пожеланию, издатели решили опубликовать избранные главы в виде отдельных изданий, при подготовке которых в тексте основного издания были исправлены опечатки, добавлен вступительный материал и составлены отдельные указатели. Более обширная переработка материала замедлила бы публикацию и значительно увеличила бы стоимость изданий, что помешало бы широкому распространению этих подробных обзоров.

1975 г.

А. Ф. ТРОТМАН-ДИКЕНСОН,
ответственный редактор

1. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

1.1 История открытия

Шесть элементов — рутений, осмий, родий, иридий, палладий и платина — известны под названием *платиновые металлы*.

В 1901 г. появилось сообщение Бертло [1] о том, что фрагмент найденного в Фивах (Верхний Египет) ларца, датированного семнадцатым веком до новой эры, изготовлен из платины. Одна сторона ларца была покрыта иероглифами из золота, другая — иероглифами из серебра. Более тщательное изучение показало, что один из иероглифов был сделан не из серебра, а из самородной платины, содержащей небольшие количества золота и иридия. По мнению Бертло, маловероятно, что египетский ремесленник заметил разницу между этим металлом и серебром, из которого изготовлены остальные иероглифы. Несколько аналогичных находок среди поделок древних египтян описаны Лукасом [2], тем не менее не существует убедительных доказательств, что какой-либо из платиновых металлов был им известен.

Индейцы Эквадора использовали самородную платину еще до появления там конкистодоров и, возможно, за столетия до завоевания этой территории инками. Из самородной платины или из ее сплава с золотом индейцы делали изящные украшения, многие из них изготовлены из золота и покрыты с одной стороны платиновым сплавом. В 1557 г. итальянский ученый поэт Скалигер писал о неплавком металле с прииска в Гондурасе, области между Мексикой и Дарьеном (Панама). В этом районе платина не встречается, но она вполне могла быть у населения этой части Испанской Индии. Впервые вполне определенно о платине сообщил де Уллоа — испанский морской офицер и ученый, сопровождавший экспедицию в Кито, посланную Парижской академией наук для измерения дуги меридиа-

на на экваторе. В отчете об экспедиции, опубликованном в 1748 г., де Уллоа описал не поддающийся обработке металл, называемый *platina*, который добывают на приисках в районе Чоко в Новой Гранаде (Колумбия). По его сообщению, отделять платину от золота, совместно залегающего с ней в россыпях в виде мелких зерен, было трудоемко и дорого, а так как платины в руде было много, то руда фактически теряла всякую ценность.

Вначале испанцы называли этот металл *platina del Pinto* (серебрецо из Пинто), поскольку впервые платина была обнаружена в песке Рио-ди-Пинто, вероятно приток реки Сан-Хуан, в районе Чоко области Попаян, а также *oro blanco* (белое золото) и *juan blanco*. Кроме того, в Европе платину называли *восьмым металлом*, поскольку к тому времени было известно только семь металлов: золото, серебро, ртуть, медь, железо, олово и свинец; эти семь металлов были известны с древности. Позднее, в восемнадцатом веке, когда с определенностью была установлена элементарная природа платины, во многих языках название этого элемента постепенно перешло из женского рода в средний или мужской: в латинском и английском языках название *platina* перешло в *platinum*, во французском *la platine* трансформировалось в *le platine*, в немецком *die Platina* — в *das Platin*, в испанском *la platina* сменилось на *el platino*. Эти изменения произошли по той причине, что названия минералов в романо-германских языках обычно бывают женского рода, а названия элементов — мужского или среднего.

В Англию первые образцы платины доставил в 1741 г. Вуд, занимавшийся выплавкой руды на Ямайке; он приобрел их в Картахене в Новой Гранаде. В Европе новый металл вызвал значительный интерес; его свойства изучали многие талантливые химики Англии, Швеции, Германии, Франции и Испании. Оказалось, что металл трудно обрабатывать из-за его тугоплавкости; попытки получить металл в ковком состоянии не привели к успеху из-за присутствия в нем примесей железа и меди. В 1785 г. Шабено и Фаусто де Эльхуар, возглавлявшие кафедры физики и химии в университете г. Вергары в Испании, открыли метод получения значительных количеств ковкой платины, и уже в 1789 г. король Испании Карл III подарил римскому

папе Пию VI изысканно украшенный кубок весом 1,71 кг, изготовленный целиком из платины; теперь этот кубок находится в сокровищнице собора св. Петра. Потребность в платине возросла настолько, что в 1788 г. в районе Чоко было собрано 1426 кг сырой платины и отправлено на монетные дворы Испании.

В 1805 г. в Лондоне Волластон готовил ковкую платину с помощью усовершенствованного процесса, включавшего горячую ковку очищенного металла. Волластону удалось вытянуть платину в проволоку диаметром 0,0013 мм, кроме того, он изготовлял платиновые сосуды для концентрирования серной кислоты. Один из таких сосудов весил 12,7 кг, а объем его составлял 13,6 л. Изучая методы очистки платины, Волластон в 1803 г. выделил *палладий* из маточного раствора, остающегося после осаждения хлоридом аммония платины в виде хлороплатината из раствора в царской водке; новый металл был назван по имени астероида Паллады, открытого в 1802 г. В 1804 г. Волластон выделил из платиновой руды другой элемент, который он назвал *родием* (от греческого *ῥόδον* — роза), так как соединения этого элемента окрашены в красный цвет.

В 1803 г. Колле-Декотиль выделил новый элемент из порошка, остающегося после обработки сырой платины царской водкой. В том же году де Фуркруа и Вокелен также сообщили о выделении этого нового элемента. В следующем году Теннант установил, что на самом деле в нерастворимом черном порошке, который остается после обработки сырой платины царской водкой, содержится не один, а два новых элемента. Один из них Теннант назвал *иридием* (от латинского *iris* — радуга: соединения этого элемента окрашены в самые разные цвета), а другой — *осмием* (от греческого *ὀσμή* — запах, поскольку его летучая окись имеет характерный запах).

В 1827 г. Озанн заявил об открытии трех новых элементов: *плурана*, *рутена* и *полина*, которые, по его утверждению, были выделены из остатков после извлечения платины из уральской руды. В 1844 г. Клаус, профессор химии Казанского университета, показал, что препарат окиси рутения Озанна был весьма нечистым, но все же действительно содержал новый элемент, который вне зависимости от

Озанна Клаус назвал *рутением* (от латинского *Ruthenia* — Россия). Клаус сплавлял в серебряном тигле остатки, получающиеся при первичной очистке платины и состоящие в основном из осмистого иридия, с поташом и селитрой, растворял остывший плав в воде и обрабатывал получающийся раствор азотной кислотой, в результате выпадал черный осадок окислов осмия и рутения. Из этого осадка при перегонке с царской водкой отгонялась черырехокись осмия. В результате обработки остатка от перегонки хлоридом аммония был получен хлорорутенат аммония, при нагревании которого образовалось 6 г металлического рутения.

Истории платиновых металлов посвящено очень много работ: первое такое сообщение появилось еще в 1763 г. [3]. Интересное и подробное исследование истории открытия платиновых металлов опубликовано в 1960 г. Мак-Дональдом [4].

1.2. Месторождения и распространение в природе

Распространенность платиновых металлов в земной коре оценивается по-разному; наиболее распространена платина: ее содержание в земной коре составляет около 10^{-2} г/т (частей на миллион). Содержание остальных металлов составляет примерно: 10^{-3} — 10^{-2} г/т палладия, 10^{-3} г/т осмия и иридия, 10^{-4} г/т рутения и родия. Платиновые металлы обнаружены также в метеоритах.

Все шесть металлов обычно сопутствуют друг другу, образуя сплавы неопределенного состава. Платина в основном встречается в самородном состоянии; ей сопутствует один или несколько других платиновых металлов, а также золото, железо, медь и хром. Содержание платины в руде колеблется от 60 до 90%. Самородная платина встречается в россыпных (аллювиальных) месторождениях в виде мелких зерен тусклого серовато-стального или серебристо-белого, а иногда и черного (из-за слоя магнетита) цвета. Материнская порода, из которой происходят россыпи, образована основными или ультраосновными изверженными породами — периодитами, пироксенитами и дунитами. В состав периодитов и пироксенитов входят силикаты железа и магния, пироксен и авгит с роговой обманкой, оливином,

хромитом, ильменитом и магнетитом; дуниты состоят главным образом из оливина с некоторым количеством хромита. Эти породы в большей или меньшей степени превращаются в серпентин. В осадочных породах платина обычно находится совместно с кварцем, медью, никелем, серебром и палладием, а в россыпных месторождениях ей сопутствуют хромит, магнетит, ильменит, иридий и осмистый иридий. Кроме того, платина встречается в виде минералов *сперрилита* $PtAs_2$, *кунерита* PtS и *браггита* $(Pt, Pd, Ni)S$.

Встречающиеся в россыпных месторождениях сплавы осмия и иридия известны под названиями *осмистый иридий*, или *сысертскит*, и *иридистый осмий*, или *невьянскит*. В осмистом иридии содержится менее 60% (обычно $\sim 50\%$) иридия и около 35% осмия, а в иридном осмии — более 60% иридия (обычно $\sim 70\%$) и около 20% осмия. В этих минералах присутствуют небольшие количества других платиновых металлов. Осмистый иридий встречается также в золотых рудах на возвышенности Витватерс-Ранд, Трансвааль.

До 1824 г. единственным поставщиком платиновых металлов была Новая Гранада. В 1819 г. осмистый иридий был обнаружен в России в месторождениях золота севернее Екатеринбурга (Свердловск), на восточном водоразделе Уральского хребта. Платину нашли в 1824 г. на золотых приисках в районе горы Благодать, севернее Екатеринбурга. В течение года в России было обнаружено более двенадцати богатых россыпей платины и добыто более 31 кг этого металла. В 1825 г. поблизости от Нижнего Тагила были найдены еще более богатые россыпи. Эти две области Урала — гора Благодать и Нижний Тагил — были главными центрами месторождений платины в России, которые почти в течение столетия служили основными источниками мировой добычи платины. Платиновые россыпи были обнаружены и в ряде других стран, однако в 1914 г. 93% мировой добычи платины приходилось на долю России. Средняя ежегодная добыча (в килограммах) платины в течение 6 лет с 1909 по 1914 г. составляла [5]:

Россия	Колумбия	Австралия	США	Борнео	Бирма	Канада
6220	562	24,6	18,5	5,60	1,43	1,03

Платина может встречаться также и в сульфидных рудах: никельсодержащем пирротине и халькопирите (Садбери, провинция Онтарио, Канада) и в свинцово-цинковых сульфидных рудах (Брокен-Хилл, шт. Новый Южный Уэльс, Австралия). В никелево-медной руде из Садбери значительное количество палладия находится в виде арсенида и селенида. В 1909 г. очистку канадской платины начали производить в Лондоне, и к 1935 г. месторождение в Садбери стало главным источником мировой добычи платины, хотя в России и Колумбии добыча платины была довольно значительной. В 1939 г. в Садбери было добыто 4630 кг платины и 4200 кг остальных платиновых металлов.

С 1947 г. заметно возросла добыча платиновых металлов в ЮАР, к 1967 г. она составила почти половину мировой добычи. Платиновые металлы встречаются здесь в основном в виде россыпей самородной платины, а также в виде сперрилита, браггита, *стибиопалладита* Pd_3Sb и *лаурита* RuS_2 , содержащихся в основных изверженных породах месторождения Миренски-Риф в районе обширного обнажения в области Буш-Велд в Трансваале. Платиновые металлы в количествах 4—10 г/т содержатся в никелевых и медных сульфидных рудах, пирротине, пентландите и никельсодержащем пирите. Главный центр разработки этих руд расположен близ г. Рюстенбург, западнее Претории. Кроме того, значительные количества платиновых металлов получают из золотоносных руд месторождения на возвышенности Витватерс-Ранд. Платиновые металлы добывают также в Эфиопии, Японии, провинции Катанга в Конго и в шт. Аляска США (где горные разработки начались в 1934 г. в г. Гудньюс-Бей).

Средняя ежегодная добыча (в килограммах) платиновых металлов в странах, производящих основные их количества, в течение пяти лет (с 1956 по 1960 г.) составляла [6]:

ЮАР	Канада	СССР	США	Колумбия	Япония
15 600	12 400	10 900	590	560	370

Около 75% общего количества добытых металлов приходится на долю платины. В 1962 г. в Канаде, по официальным данным, было добыто 14107 кг платиновых металлов, а в ЮАР и СССР, согласно оценке, по 11 000 кг металлов. Колумбия и США (включая Аляску) добывают

около 1500 кг. Мировая добыча платиновых металлов в 1962 г. составляла, согласно оценке, около 36 730 кг [7]. В 1966 г. было объявлено, что добыча платиновых металлов на рюстенбургских платиновых рудниках к 1969 г. должна возрасти до 26 000 кг, а в 1973 г. планировалось получить 37 000 кг платины.

1.3. Физические свойства

Физические свойства платиновых металлов приведены в табл. 1. Даже ничтожные количества примесей, в том числе и платиновых металлов, вызывают заметные изменения некоторых физических свойств исследуемых образцов, в частности влияют на их твердость, предел прочности на растяжение и электрическое сопротивление, поэтому крайне важно использовать в таких исследованиях образцы металлов высокой чистоты. По мнению авторов работы [8], физические константы, определенные различными исследователями, плохо согласуются друг с другом именно потому, что использованные образцы не были достаточно чистыми. Твердость и другие механические свойства платиновых металлов, как и аналогичные свойства всех прочих металлов, зависят от степени холодной обработки или отжига исследуемых образцов. В результате интенсивной холодной обработки твердость платины (по Виккерсу) может возрасти от 40 (для отожженного образца) до 120. Аналогичным образом предел прочности на растяжение после интенсивной холодной обработки возрастает от 13 кг/мм² (отожженный образец) до примерно 21 кг/мм² [8].

1.4. Изотопы

В табл. 2 приведены встречающиеся в природе и полученные с помощью ядерных реакций изотопы платиновых металлов, а также указаны относительная распространенность природных и периоды полураспада радиоактивных изотопов. Более полные данные о каждом из изотопов даны в работе [9].

Для получения изотопов часто используют ядерные реакции, протекающие при облучении нейтронами материала мишени. Кроме того, применяют облучение α -час-

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свойство	Ru	Rh
Атомный номер	44	45
Электронная конфигурация	d^7s^1	d^8s^1
Атомный вес ^а	101,07	102,905
Кристаллическая решетка ^б	г.п.у.	г.ц.к.
Металлический радиус, А (к. ч. 12) ^б	1,34	1,34
Плотность при 20°C, г/см ^{3в}	12,45	12,41
Температура плавления, °С ^г	2427	1967
Температура кипения, °С	4150 ^д	3877 ^г
Удельная теплоемкость при 0°C, кал/(г·град) ^в	0,055	0,059
ΔH плавления, ккал/г-атом ^г	~6,1	~5,2
ΔH испарения, ккал/г-атом ^г	—	127
Энтродия при 298К (энтр. ед.) ^г	6,9	7,6
Первый потенциал ионизации, эВ ^д	7,7	7,7
Удельная магнитная восприимчивость χ , см ³ /г ($\times 10^6$) ^в	+0,43	+0,99
Ядерный спин $I^д$	$^{99}\text{Ru } 5/2$ $^{101}\text{Ru } 5/2$	$^{103}\text{Rh } 1/2$
Ядерный магнитный момент, ядерный магнетон ^д	$^{99}\text{Ru}-0,63$ $^{101}\text{Ru}-0,69$	^{103}Rh -0,088
Сечение поглощения тепловых нейтронов, барн/атом ^е	$2,56 \pm 0,12$ ~2,2	156 ± 7 $2,28^ж$
Электроотрицательность (по Полингу)		
Коэффициент линейного расширения в интервале 20—100°C ($\times 10^6$), град ^{-1в}	9,1 6,71	8,3 4,33
Удельное сопротивление при 20°C, мкОм·см ^в		
Температурный коэффициент сопротивления в интервале 0—100°C ($\times 10^3$), град ^{-1в}	4,2 42 000	4,6 32 000
Модуль упругости при растяжении, кг/мм ^{2в}		
Предел прочности при растяжении отожженного образца, кг/мм ^{2в}	—	70
Твердость отожженного образца по Виккерсу ^в	200—300 6,5	100—120 —

^а International Atomic Weights, 1961.^б Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3rd edn., Clarendon Press, Oxford, 1962, pp. 979, 984.^в Platinum Metals Review, Johnson Matthey, London, 7, 147 (1963).^г US Atomic Energy Commission Report ANL-5750.

ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Pd	Os	Ir	Pt
46 d^{10}	76 d^8s^2	77 d^9s^2	78 d^9s^1
106,4	190,2	192,2	195,09
г.ц.к.	г.п.у	г.ц.к.	г.ц.к.
1,37	1,35	1,36	1,39
12,02	22,61	22,65	21,45
1555	2697	2454	1769
3167 ^г	~5300 ^д	~4800 ^д	3827 ^г
0,058	0,031	0,031	0,031
4,12	~6,4	6,6	5,2
89	—	—	122
8,9	7,8	8,7	10,0
8,3	8,7	8,7	8,88
+5,23	+0,05	+0,13	+0,97
$^{105}\text{Pd } 5/2$	$^{187}\text{Os } 1/2$ $^{189}\text{Os } 3/2$	$^{191}\text{Ir } 3/2$ $^{193}\text{Ir } 3/2$	$^{195}\text{Pt } 1/2$
^{105}Pd -0,57	$^{187}\text{Os } 0,12$ $^{189}\text{Os } 0,651$	$^{191}\text{Ir } 0,16$ $^{193}\text{Ir } 0,17$	$^{195}\text{Pt } 0,60$
$8,0 \pm 1,5$ $2,20^ж$	$15,3 \pm 0,7$ ~2,2	440 ± 20 $2,20^ж$	$8,8 \pm 0,4$ $2,28^ж$
11,1 9,93	6,1 8,12	6,8 4,71	9,1 9,85
3,8 12 000	4,2 57 000	4,3 53 000	3,9 17 600
17,6	—	110	12,7
40—42 4,8	300—670 7,0	200—240 6—6,5	40—42 4,3

^д West R. C. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 46th. edn., Chemical Rubber Co., Cleveland, 1965, p. E62.^е Hampel C. A. (ed.), Rare Metals Handbook, 2nd edn., Reinhold, London, 1961, p. 320.^ж Allred A. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961).^з West R. C. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 46th edn., Chemical Rubber Co., Cleveland, 1965, p. F15.

Элемент	Атомный вес	Природные изотопы		Искусственно полученные изотопы	
		изотоп	содержание в природной смеси, %	изотоп	период полураспада
Рутений	101,07	⁹⁶ ₄₄ Ru	5,5	⁹³ ₄₄ Ru	50 с
		⁹⁸ ₄₄ Ru	1,9	⁹⁴ ₄₄ Ru	57 мин
		⁹⁹ ₄₄ Ru	12,7	⁹⁵ ₄₄ Ru	99 мин
		¹⁰⁰ ₄₄ Ru	12,6	⁹⁷ ₄₄ Ru	3 сут
		¹⁰¹ ₄₄ Ru	17,1	¹⁰³ ₄₄ Ru	40 сут
		¹⁰² ₄₄ Ru	31,6	¹⁰⁵ ₄₄ Ru	4 ч
		¹⁰⁴ ₄₄ Ru	18,6	¹⁰⁶ ₄₄ Ru	1 г
		¹⁰⁷ ₄₄ Ru		¹⁰⁷ ₄₄ Ru	4 мин
Родий	102,905	¹⁰³ ₄₅ Rh	100,0	¹⁰⁸ ₄₄ Ru	4 мин
				⁹⁶ ₄₅ Rh	10 мин
				⁹⁷ ₄₅ Rh	35 мин
				⁹⁸ ₄₅ Rh	9 мин
				⁹⁹ ₄₅ Rh	16 сут
				¹⁰⁰ ₄₅ Rh	21 ч
				¹⁰² ₄₅ Rh	206 сут
				¹⁰⁴ ₄₅ Rh	42 с
				¹⁰⁵ ₄₅ Rh	36 ч
				¹⁰⁶ ₄₅ Rh	30 с
				¹⁰⁷ ₄₅ Rh	22 мин
				¹⁰⁸ ₄₅ Rh	17 с
				¹⁰⁹ ₄₅ Rh	30 с
Палладий	106,4	¹⁰² ₄₆ Pd	1,0	⁹⁸ ₄₆ Pd	18 мин
		¹⁰⁴ ₄₆ Pd	11,0	⁹⁹ ₄₆ Pd	22 мин
		¹⁰⁵ ₄₆ Pd	22,2	¹⁰⁰ ₄₆ Pd	4 сут

Элемент	Атомный вес	Природные изотопы		Искусственно полученные изотопы	
		изотоп	содержание в природной смеси, %	изотоп	период полураспада
Осмий	190,2	¹⁰⁶ ₄₆ Pd	27,3	¹⁰¹ ₄₆ Pd	9 ч
		¹⁰⁸ ₄₆ Pd	26,7	¹⁰³ ₄₆ Pd	17 сут
		¹¹⁰ ₄₆ Pd	11,8	¹⁰⁷ ₄₆ Pd	7·10 ⁶ г
				¹⁰⁹ ₄₆ Pd	14 ч
				¹¹¹ ₄₆ Pd	22 мин
				¹¹² ₄₆ Pd	21 ч
				¹¹³ ₄₆ Pd	1 мин
				¹¹⁴ ₄₆ Pd	2 мин
				¹¹⁵ ₄₆ Pd	45 с
				¹⁸¹ ₇₆ Os	23 мин
				¹⁸² ₇₆ Os	22 ч
Иридий	192,2	¹⁸⁴ ₇₆ Os	0,02	¹⁸³ ₇₆ Os	12 ч
		¹⁸⁶ ₇₆ Os	1,6	¹⁸⁵ ₇₆ Os	94 сут
		¹⁸⁷ ₇₆ Os	1,6	¹⁸⁵ ₇₆ Os	15 сут
		¹⁸⁸ ₇₆ Os	13,3	¹⁹¹ ₇₆ Os	32 ч
		¹⁸⁹ ₇₆ Os	16,1	¹⁹³ ₇₆ Os	2 г
		¹⁹⁰ ₇₆ Os	26,4	¹⁹⁴ ₇₆ Os	6 мин
		¹⁹² ₇₆ Os	41,0	¹⁹⁵ ₇₆ Os	15 мин
				¹⁸² ₇₇ Ir	55 мин
				¹⁸³ ₇₇ Ir	3 ч
				¹⁸⁴ ₇₇ Ir	15 ч
		¹⁸⁵ ₇₇ Ir	5 ч		
		¹⁸⁶ ₇₇ Ir	12 ч		
		¹⁸⁷ ₇₇ Ir	41 ч		
		¹⁸⁸ ₇₇ Ir	11 сут		
		¹⁸⁹ ₇₇ Ir	11 сут		
		¹⁹⁰ ₇₇ Ir	74 сут		
		¹⁹² ₇₇ Ir	19 ч		
		¹⁹⁴ ₇₇ Ir	2 ч		
		¹⁹⁵ ₇₇ Ir			

Продолжение табл. 2

Элемент	Атомный вес	Природные изотопы		Искусственно полученные изотопы	
		изотоп	содержание в природной смеси, %	изотоп	период полураспада
Платина	195,09	$^{190}_{78}\text{Pt}^b$	0,01	$^{197}_{77}\text{Ir}$	7 мин
		$^{192}_{78}\text{Pt}^b$	0,8	$^{198}_{77}\text{Ir}$	50 с
		$^{194}_{78}\text{Pt}$	32,9	$^{184}_{78}\text{Pt}$	3 ч
		$^{195}_{78}\text{Pt}$	33,8	$^{186}_{78}\text{Pt}$	2 ч
		$^{196}_{78}\text{Pt}$	25,3	$^{187}_{78}\text{Pt}$	2 ч
		$^{198}_{78}\text{Pt}$	7,2	$^{188}_{78}\text{Pt}$	10 сут
				$^{189}_{78}\text{Pt}$	11 ч
				$^{191}_{78}\text{Pt}$	3 сут
				$^{193}_{78}\text{Pt}$	<500 г
				$^{197}_{78}\text{Pt}$	20 ч
		$^{199}_{78}\text{Pt}$	30 мин		
		$^{200}_{78}\text{Pt}$	12 ч		

^a *West R. C. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 46th edn., Chemical Rubber Co., Cleveland, 1965, p. B4.*

^b Радиоактивен, период полураспада $7 \cdot 10^{11}$ г.

^v Радиоактивен, период полураспада около 10^{15} г.

тицами, дейтронами, протонами, электронами, γ - и рентгеновскими лучами. Если образующийся в результате ядерной реакции нуклид представляет собой изотоп исходного атома, приходится прибегать к одному из методов разделения изотопов: газовой хроматографии, термодиффузии, масс-спектрометрии или фракционной дистилляции. Часто разделение проводят на больших электромагнитных разделителях изотопов. Если в результате облучения происходит превращение элементов и, таким образом, образующийся нуклид не является изотопом исходного атома, для выделения необходимого изотопа могут потребоваться химические, а также и физические методы.

В книгах по ядерной химии [10, 11] весьма подробно рассмотрены типы ядерных реакций, используемых для получения изотопов, и применяемые методы разделения.

1.5. Извлечение и очистка

Методы извлечения и очистки платиновых металлов довольно сложны и варьируются в зависимости от типа руды. Подробное описание технологических методов очистки приведено Бимишом, Мак-Брайдом и Бэефтом [8], которые тем не менее отмечают, что поскольку технология получения чистых платиновых металлов долгое время держалась в тайне, то на практике могут использоваться и другие, нигде не опубликованные методы.

В медно-никелевой сульфидной руде из Садбери (Онтарио) платиновые металлы содержатся в количестве 0,5 г/т. Сначала руду дробят и тонко измельчают, а далее с помощью флотации и магнитной сепарации отделяют сульфидные минералы. Сульфиды еще раз подвергают флотации, чтобы получить никелевый концентрат, в котором содержится основное количество платиновых металлов. Никелевый концентрат нагревают с коксом и бисульфатом натрия, чтобы растворить преимущественно сульфид меди; сульфид никеля при этом растворяется незначительно. При медленном охлаждении файнштейна * образуются два слоя; сульфид меди остается в верхнем слое, а в нижнем собирается сульфид никеля. Окисление серы регулируется таким образом, чтобы образовалось небольшое количество металлического никеля. Большая часть платиновых металлов содержится в этой металлической фракции, которую благодаря ее магнитным свойствам можно отделить на магнитном сепараторе. Далее проводят обогащение полученной фракции нагреванием ее с серой; при этом основное количество никеля переходит в сульфид. Обогащенный никелево-платиновый сплав подвергают электролитическому рафинированию, в процессе которого платиновые металлы осаждаются в анодных шламах.

Обработка платиновых руд из месторождения Миренски-Риф (Трансвааль) отличается от обработки руды из Садбери. После дробления и измельчения руду подвергают гравитационному обогащению и получают продукт, содержащий более 20% платиновых металлов в виде металла или сульфидов. Отходы гравитационного разделения обрабаты-

* Сплав сульфидов Cu и Ni.— *Прим. перев.*

вают методом флотации и в результате выделяют продукт, содержащий сульфиды платиновых металлов, наряду с сульфидами меди, никеля и железа. Этот продукт плавят и образующийся штейн продувают, чтобы удалить железо. Далее штейн плавят с коксом и бисульфатом натрия, как это было описано для руды из Садбери. Отделяют верхний слой, состоящий из сульфида меди, от нижнего слоя, образованного сульфидом никеля. Никелевую фракцию обжигают для окисления сульфида никеля в окись, которую восстанавливают углем в отражательной печи. Из полученного сырого никеля отливают аноды и производят электролитическое рафинирование; платиновые металлы накапливаются в анодных шлаках.

Платиновые концентраты, полученные по технологии, используемой в Садбери, плавят со свинцовым глетом, флюсами и древесным углем, чтобы удалить кремнезем и неблагородные металлы. Свинцовый глет восстанавливается до свинца, который служит коллектором для благородных металлов. После окисления свинца при купелировании получают слиток сплава с высокой концентрацией платиновых металлов. При обработке этого сплава концентрированной серной кислотой в раствор в виде сульфатов переходят практически все серебро и около трети палладия, а в остатке остаются платиновые металлы и золото. Серебро извлекают электролитически по методу Мёбиуса [12], а палладий извлекают из анодных шламов.

Далее концентраты обрабатывают царской водкой, в которой растворяется большая часть золота, палладия и платины, а рутений, родий и хлорид серебра остаются в остатке. К фильтрату добавляют сульфат железа(II) для осаждения золота, которое очищают, используя электролитический метод Волвилля [12]. При дальнейшей обработке раствором хлорида аммония платина выпадает в осадок в виде гексахлороплатината(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Этот осадок сушат и разлагают прокаливанием до металлической платины, которую растворяют в царской водке. Раствор выпаривают в присутствии хлорида натрия и соляной кислоты. Образующуюся соль Na_2PtCl_6 растворяют в горячей воде и обрабатывают броматом натрия, чтобы перевести иридий, родий и палладий в такие степени окисления, в которых перечисленные элементы образуют

хорошо фильтруемые гидроокиси. После удаления образовавшихся гидроокисей фильтрованием в растворе остается только платина, которую осаждают хлоридом аммония. Этот второй осадок гексахлороплатината аммония после медленного нагревания до 1000°C дает чистую платиновую губку.

Чтобы осадить палладий в виде желтого *транс*-дихлородиаминапалладия(II) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, фильтрат от первого осаждения хлоридом аммония обрабатывают последовательно избытком аммиака и соляной кислотой. Выпавший осадок очищают растворением в аммиаке и переосаждением соляной кислотой. Переосажденный $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ медленно нагревают до 1000°C для получения чистой палладиевой губки.

Осадок, не перешедший в раствор при обработке концентрата царской водкой, смешивают с кальцинированной содой, бурой, свинцовым глетом и древесным углем и плавят. Кремнезем, окись алюминия и некоторые неблагородные металлы удаляются в виде шлака, а благородные металлы собираются в свинцовом сплаве, который подвергают купелированию*, чтобы удалить большую часть свинца в виде свинцового глета. Обрабатывая полученный сплав азотной кислотой, из него удаляют свинец и серебро.

В обработанном азотной кислотой сплаве остаются родий, иридий, рутений и немного осмий. Этот остаток сплавляют с бисульфатом натрия, в результате родий превращается в растворимый в воде сульфато-комплекс родия(III), а иридий, рутений и осмий остаются без изменения.

Охлажденный плав обрабатывают водой и после фильтрования к раствору прибавляют гидроокись натрия. Осадок гидроокиси родия(III) растворяют в соляной кислоте и обрабатывают раствором нитритом натрия, чтобы перевести родий в гексанитрородидат(III) натрия. Неблагородные металлы удаляют в виде гидроокисей после добавления

* Купелирование — окислительное сплавление свинцового сплава благородных металлов с серебром на капели — пористом сосуде из костяной золы, магнезита, портландского цемента или другого огнеупорного материала. При купелировании большая часть свинца поглощается материалом капели. Для сокращения веса свинцового сплава (удаления свинца в виде глета) перед купелированием обычно проводят окислительную плавку, или шерберование. — *Прим. ред.*

щелочи, в присутствии которой $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ остается в растворе. Далее прибавляют хлорид аммония для осаждения $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, который нагревают с соляной кислотой, чтобы перевести родий в анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Примеси удаляют с помощью катионообменной смолы, прибавляют муравьиную кислоту для восстановления родия из трехвалентного состояния до металла, который выделяется в виде высокодисперсного черного порошка. При нагревании этого порошка в атмосфере водорода до 1000°C получается чистая родиевая губка.

Нерастворимый остаток от сплавления с бисульфатом натрия содержит рутений, иридий и некоторое (от пренебрежимо малого до ощутимого) количество осмия. После удаления сульфата свинца этот остаток сплавляют с гидроокисью калия и нитратом калия или перекисью натрия. При этом рутений окисляется до рутената(VI) калия или натрия K_2RuO_4 или Na_2RuO_4 , а иридий окисляется до нерастворимой окиси иридия(IV) IrO_2 . Охлажденный плав обрабатывают водой и через полученный раствор пропускают хлор. При нагревании этого раствора из него отгоняется четырехокись рутения RuO_4 ; ее поглощают смесью разбавленной соляной кислоты и метилового спирта, который восстанавливает рутений из восьмивалентного до четырехвалентного состояния. При выпаривании полученного раствора выделяется оксихлорид рутения(IV) RuOCl_2 . Прокаливая это соединение в атмосфере водорода, получают рутениевую губку.

Если в исходном продукте присутствует осмий, то он загрязняет рутений. Отделить рутений от осмия можно несколькими методами. Один из них состоит в улавливании летучих RuO_4 и OsO_4 в приемниках с соляной кислотой. При кипячении полученного раствора из него отгоняется четырехокись осмия, а рутений восстанавливается горячей соляной кислотой до трехвалентного состояния. При прибавлении хлорида аммония рутений осаждается в виде гексахлорорутената(III) аммония $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$. Осадок отделяют, прокаливают в атмосфере водорода при 1000°C , и в результате получается рутениевая губка. Улетучившуюся OsO_4 поглощают спиртовым раствором гидроокиси натрия и нагревают полученный раствор с хлоридом аммония; осмий при этом осаждается в виде $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

При прокаливании этого комплекса в атмосфере водорода получают металлический осмий. Другой метод разделения осмия и рутения состоит в обработке водного раствора, полученного при растворении плава с гидроокисью и нитратом калия, спиртом; в результате такой обработки рутений осаждается в виде RuO_2 . После удаления рутения к фильтрату прибавляют избыток гидроокиси калия, что приводит к выделению осмия в виде осмата(VI) калия K_2OsO_4 .

Нерастворимый осадок окиси Ir(IV), оставшийся после сплавления с гидроокисью и нитратом калия, растворяют в царской водке. При прибавлении к раствору хлорида аммония выпадает осадок гексахлороиридата(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. Неочищенную соль несколько раз перекристаллизуют или же растворяют в разбавленном растворе сульфида аммония, который осаждает примеси в виде сульфидов. При применении второго способа полученный раствор обрабатывают азотной кислотой и хлоридом аммония, чтобы осадить чистый $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, при прокаливании которого при 1000°C в атмосфере водорода получают чистый порошок иридия. На рис. 1 приведена схема технологического процесса извлечения платиновых металлов по методу компании «Интернейшнл никель» на актонском аффинажном заводе в Лондоне.

Платиновые руды из россыпных месторождений обычно перерабатывают, используя аналогичные описанным выше мокрые методы разделения, в которых начальной стадией является обработка руды царской водкой.

В обзоре [13] описаны методы, применяемые Национальным бюро стандартов США для получения в чистом состоянии каждого из платиновых металлов.

1.6. Производство

Плавка

Первые исследования свойств платины, начатые в Европе в 1741 г., показали, что обрабатывать этот металл чрезвычайно трудно. Все попытки расплавить платину терпели неудачу, и только в 1785 г. в Париже Макё и Боме частично расплавили небольшой образец руды, сконцентрировав на нем солнечные лучи с помощью большого вогнутого «за-

жигательного» зеркала. Недавно интерес исследователей привлекло одно место из мемуаров Казановы [14]. Знаменитый авантюрист описывает свое посещение в 1757 г. в Париже богатой дамы маркизы д'Урфе. Она интересовалась алхимией и показала Казанове образцы платины, которые сама сплвила с помощью «зажигательного» зеркала. Хотя мемуары Казановы написаны не ранее 1792 г., когда техника плавки платины была уже хорошо известна, однако у нас нет оснований сомневаться в подлинности этого рассказа, поскольку справедливы и другие утверждения Казановы относительно химии платины.

Впервые полностью расплавить платину удалось в 1783 г. Лавуазье, который нагревал мелкие частицы металла на древесном угле в струе кислорода. Однако успешными оказались лишь те плавки, в которых количество металла не превышало 0,97 г.

Еще раньше Боме обнаружил, что платину, подобно железу, можно уплотнить ковкой при высокой температуре, но часто при применении этого метода к зернам платины из россыпей не удавалось достигнуть сцепления частиц металла из-за наличия в сплаве небольших количеств железа, которое окислялось на поверхности зерен при нагревании, образуя магнетит. Таким образом, стало ясно, что перед обработкой необходимо удалить железо. С этой целью французский ювелир Жанети разработал мышьяковый метод, заключающийся в нагревании руды с окислительной смесью из поташа и белого мышьяка. При этом удалялось железо и получался сплав, из которого отливали тонкие диски и удаляли из них мышьяк, улетучивавшийся при сильном нагревании дисков при температуре ниже точки плавления сплава. Этот метод использовали для изготовления первых четырех платиновых эталонов метра, до сих пор хранящихся в Париже. Однако мышьяковый метод требовал больших затрат времени и был опасным.

В 1786 г. Эльхуар и Шабено разработали другой метод, по которому руду растворяли в царской водке, осаждали платину хлоридом аммония, прокаливали $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и проводили ковку губки при максимально достижимой температуре. Однако получаемые образцы сильно отличались друг от друга по качеству и иногда обладали плохими механическими свойствами. В 1800 г. Волластон улучшил

способ обработки платины; в деталях его метод стал известен лишь в 1828 г. Недавно опубликовано сообщение о его работе по получению ковкой платины [15]. Наиболее важные особенности метода Волластона заключаются в следующем. 1. Царскую водку следует разбавлять равным объемом воды, чтобы избежать растворения иридия. 2. Осадок $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ необходимо тщательно промыть и спрессовать перед разложением, которое выполняется при нагреве, минимально необходимом для образования платиновой губки. Волластон понял, что необходимо в какой-то мере сохранить ювенильность поверхностей и опередил, таким образом, более чем на столетие создателей порошковой металлургии. 3. Губку надо измельчить растиранием вручную в тонкий однородный порошок и промыть его водой. 4. Воду отжимают и полученную массу прессуют в твердый брусок. 5. Далее брусок сильно нагревают и подвергают ковке. В период с 1800 по 1821 г. Волластон изготовил этим методом 36 000 унций (более тонны) ковкой платины.

История усовершенствования методов плавки платины рассматривается в статье Мак-Дональда [16]. Изобретение Хейром в 1801 г. кислородно-водородной горелки привело к разработке промышленного метода плавки платины. В 1836 г. Хейр расплавил с помощью кислородно-водородной горелки платину, родий и иридий. В 1842 г в г. Мелверн, шт. Пенсильвания, Бишоп применил метод Хейра в промышленном масштабе. В 1857 г. в Париже Девиль расплавил платину в известковом тигле на пламени из светильного газа и кислорода, направленном в отверстие в верхней части тигля. С 1857 г. для изготовления различных предметов стали применять плавленную платину, и она постепенно вытеснила металл, полученный методом ковки. В 1862 г. Девиль и Дебре обнаружили, что твердость платины можно повысить, если прибавить к ней при плавке примерно 10% иридия.

В качестве материала для тиглей применяют известь, поскольку благодаря своей пористости она поглощает небольшие количества неблагородных металлов. Глина, графит или кремнезем непригодны для изготовления тиглей, так как эти материалы загрязняют металл кремнием или углеродом, которые придают металлу хрупкость из-за

образования низкоплавких структурных составляющих, расположенных по границам зерен. Однако метод плавки в известковых формах имеет некоторые недостатки. Во-первых, трудно получать куски извести, которые выдерживали бы высокие температуры без растрескивания. Во-вторых, необходим тщательный контроль за составом газовой смеси. В-третьих, если плавка происходит в атмосфере даже с очень незначительными восстановительными свойствами, металл загрязняется примесями кальция и магния. Если в составе газа имеется избыток окислителя, в металле обнаруживаются включения, влияющие на его механические свойства.

В 1920 г. Нортрап изобрел высокочастотную индукционную печь; в 1922 г. печь такого типа с огнеупором из двуокиси циркония впервые использовали для плавки платины; этот тип нагрева наиболее часто применяется в промышленности. Одно из преимуществ индукционной печи состоит в том, что при ее работе электромагнитное поле вызывает сильное вращение расплавленного металла, в результате он хорошо перемешивается. Кроме того, плавку можно проводить в вакууме или инертной атмосфере.

Позднее при работе с небольшими образцами использовали вакуумную дуговую печь. Чтобы получить платиновые металлы высокой чистоты, плавку можно проводить в атмосфере аргона в вакуумной дуговой печи с охлаждаемым водой медным тиглем и вольфрамовым электродом [8].

Плавить палладий в известной мере сложнее, чем платину. Палладий, плавленный в окислительных условиях, адсорбирует газы, а при плавке в восстановительной среде образуются краснеломкие и хрупкие слитки. Применение при плавке палладия в качестве раскислителя водорода приводит к очень плотным слиткам, хотя при этом и происходит резкое газовыделение, сопровождаемое разбрызгиванием металла. Среди других недостатков, связанных с применением водорода, следует отметить восстановление материала тигля и сопутствующее загрязнение металла, образование пара, приводящее к появлению раковин на отливках, и образование газовых пузырей при нагревании на воздухе. Наилучшие результаты дает использование в качестве раскислителя окиси углерода [17].

Родий обычно плавят методом индукционного нагрева в инертной атмосфере. Иридий переводят в компактную форму, как правило, с помощью электродуговой или индукционной плавки в атмосфере аргона или же пользуются технологией порошковой металлургии; кроме того, иридий можно плавить в известковых тиглях в кислородно-водородном пламени [17].

Рутений и осмий переводят в компактную форму обычно методом порошковой металлургии, хотя для этой цели пригодна также электродуговая плавка. Из-за летучести четырехоксида осмия его плавку необходимо проводить в инертной атмосфере. Рутений, плавленный в дуге, хуже поддается обработке, чем металл, полученный методом порошковой металлургии [17].

Обработка

Выше уже упоминалось о ковке и производстве платины по методу Волластона. При обработке платины, палладия и их сплавов особых трудностей не возникает. Платина и палладий очень пластичны и могут подвергаться горячей или холодной обработке. Слитки обычно подвергают горячей ковке с помощью механического молота. Проволоку получают холодной прокаткой или ковкой в обжимках, а затем протягивают через волокна из карбида вольфрама или алмаза. Как платина, так и палладий выдерживают интенсивную холодную обработку, их, как и золото, можно расплющить до тонкой фольги. Платину можно вытянуть в проволоку диаметром 0,0013 мм, используя серебряное покрытие, которое после обработки удаляется азотной кислотой (метод Волластона). Платина легко поддается кузнечной сварке при осторожной ковке при 1000°C. При интенсивной холодной обработке твердость по Виккерсу может возрасти от 40 (отожженный металл) до 120—125 для платины и до примерно 105 для палладия; предел прочности на растяжение возрастает от 14 до 21 кг/мм² для платины и от 17 до 28 кг/мм² для палладия. Максимальная пластичность для обоих металлов достигается в результате кратковременного отжига в инертной атмосфере при 800—1000°C. Исследования показали, что целесообразнее всего проводить отжиг в атмосфере

гелия и аргона, далее по степени ухудшения показателей следуют углекислый газ, водяной пар и азот. Воздух нельзя использовать для этой цели, поскольку кислород реагирует с абсорбированным водородом, что приводит к образованию раковин [17].

Родий и иридий более тверды и хрупки, чем платина и палладий. Порошок родия можно перевести в компактную форму или методом порошковой металлургии, или сплавлением. Если необходимы прессовки высокой плотности, следует тщательно контролировать физические свойства порошка, поскольку давление прессования и температура спекания зависят от размера частиц. Спекание обычно проводят при 1200°C на воздухе, в атмосфере водорода или в вакууме. Металл можно прокатать в полосы или проковать в обжимках в проволоку диаметром до 1 мм. Обработку начинают при температуре 1200°C, но затем температуру можно понизить. Обработанный давлением родий необходимо отжечь при 800°C, желательно в инертной атмосфере, поскольку при температуре ниже 1000°C образуется поверхностная окисная пленка. Полного отжига следует избегать, так как в результате рекристаллизации родий становится менее пластичным по сравнению с металлом волокнистой структуры. Чтобы снять внутренние напряжения между отжигами, можно провести умеренную холодную обработку родия, при этом необходим частый отжиг, так как при обработке родия при комнатной температуре быстро происходит деформационное упрочнение. Монокристаллы родия, полученные методом электронно-лучевой зонной плавки, более пластичны и выдерживают более интенсивную холодную обработку без отжига [18].

Порошок иридия можно перевести в компактную форму методом порошковой металлургии или сплавлением. Спекание можно вести на воздухе при 1500°C. Начальную обработку выполняют при 1200—1500°C, последующее волочение в проволоку — при 600—750°C. Волочение при более низких температурах приводит к возрастанию твердости и более низкой пластичности. Иридий вообще не поддается обработке холодной прокаткой. Полосы из иридия можно изготавливать прокаткой при 600—750°C, но завершать прокатку следует при 1200—1500°C [19].

Обычно рутений с трудом поддается обработке, но в

последнее время найден метод получения более пластичного металла и установлены оптимальные условия его обработки, что позволяет использовать ценные свойства рутения, например устойчивость к агрессивным средам.

Порошок рутения переводят в компактную форму, используя порошковую металлургию или электродуговую плавку в атмосфере аргона. Полосы или прутки из рутения можно изготавливать горячей ковкой, ковкой в обжимках или прокаткой. Ковку в обжимках проводят при 1150—1500°C, а прокатку целесообразнее всего выполнять в интервале 1050—1250°C. Полоску рутения, доведенную горячей прокаткой до толщины 0,5 мм, можно далее прокатать при комнатной температуре до толщины 0,08 мм. При волочении в настоящее время можно получить проволоку диаметром 0,51 мм [20].

Обработку осмия до сих пор выполнить не удавалось. Производство осмия сопряжено с опасностью из-за токсичности его летучей окиси. По этой причине все работы с осмием при повышенных температурах необходимо проводить в инертной атмосфере.

Электролитическое осаждение

Для получения гальванопокрытий из платиновых металлов в промышленном масштабе используют только родий, платину и палладий. В лабораторных условиях достигнуты некоторые успехи в получении гальванопокрытий из рутения, однако до сих пор, по-видимому, не разработан удовлетворительный состав водного электролита для электролитического осаждения слоев иридия с достаточной для решения технических задач толщиной [21]. Блестящая поверхность, высокая отражательная способность и твердость — эти свойства родия позволяют широко использовать его в качестве материала для покрытий. Покрытия из родия применяются в ювелирных изделиях и с декоративными целями, поскольку они предохраняют поверхность из серебра и серебряные гальванопокрытия от потускнения. Родий, осажденный электролитическим методом, применяют для изготовления электрических контактов.

Покрытия из родия можно непосредственно наносить на серебро, медь, никель, латунь, фосфористую бронзу и

некоторые медные сплавы. Если родием необходимо покрыть олово, свинец, цинк, кадмий, алюминий, железо или сталь, то на поверхность этих металлов следует нанести первичное покрытие из другого металла, предпочтительно из серебра. Толщина наносимого слоя родия зависит от цели, для которой предназначено покрытие. Наибольшая рекомендуемая толщина покрытия составляет 0,05 мм, а для защиты от потускнения обычно достаточно слоя родия толщиной 0,0005 мм.

Детальное описание электролитического осаждения платиновых металлов и перечень статей и патентов приведены в обширном обзоре Рейда [21]. Тонкие родиевые, платиновые и палладиевые покрытия можно сравнительно легко нанести в электролитах разного состава, однако более толстые покрытия из платины или палладия получить значительно труднее из-за образования в слое трещин. В настоящее время разработаны способы нанесения сравнительно толстых покрытий $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$ мм для промышленных целей, например для электрических контактов.

Для электролитического осаждения палладия, как правило, используют раствор, содержащий динитродиаминопалладий(II) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, «палладиевую Р-соль». Для получения платиновых покрытий применяют раствор одного из следующих веществ: 1) платинохлористоводородную кислоту H_2PtCl_6 ; 2) «платиновую Р-соль» $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$; 3) гексагидроксоплатинат(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$; 4) различные нитро-комплексы платины(II). Электролиты для получения родиевых покрытий готовят на основе сульфат- и (или) фосфатсодержащих растворов. В сульфатных растворах родий, вероятно, частично присутствует в виде анионного комплекса $[\text{Rh}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, наряду с которым, несомненно, присутствуют также катионные формы, например $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{RhOHaq}]^{2+}$ и $[\text{Rh}(\text{OH})_2\text{aq}]^+$.

1.7. Сплавы

Сплавы платиновых металлов применяют в тех случаях, когда требуется более высокая твердость, прочность и устойчивость к коррозии, чем у индивидуального металла.

Юм-Розери [22] объяснил закономерности образования сплавов платиновых металлов с рядом переходных метал-

лов на основе представлений о «концентрации электронов». В табл. 3 приведены структуры элементов конца второго и третьего рядов переходных элементов.

Таблица 3

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ГРУПП VA—IB ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО РЯДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Группа	Металл	Кристаллическая структура
VA, VIA VIIA, VIIIA VIIIБ, VIIIВ	Nb, Ta, Mo, W Tc, Re, Ru, Os Rh, Ir, Pd, Pt	Объемноцентрированная кубическая Плотнупакованная гексагональная Гранецентрированная кубическая
IB	Ag, Au	Гранецентрированная кубическая

У металлов групп VA, VIA, VIIA и VIIIA электроны находятся в гибризованных *spd*-состояниях, однако при переходе от группы VIIIA к группе VIIIБ вклад *d*-состояний быстро уменьшается. Юм-Розери полагает, что в объемноцентрированных кубических структурах элементов групп VIIA и VIIIA связи имеют более направленный характер, чем это считалось ранее. По мере того как при переходе от группы VIIIБ к группе IB становятся более устойчивыми гранецентрированные структуры, возрастает вклад *s*-функций. Палладий и в меньшей мере платина способны предоставить электроны *s*-типа серебру и золоту, которые могут встраиваться в кристаллические решетки палладия и платины соответственно, выступая в качестве растворенных фаз. Золото и палладий неограниченно растворимы друг в друге, а серебро и платина не обладают этим свойством. Причина этого различия, по-видимому, состоит в том, что более высокая валентность платины по сравнению с палладием затрудняет представление одновалентным металлом высокого вклада *d*-функции, требуемого платиной. Более высокая поляризуемость иона золота ($5d^{10}$) по сравнению с ионом серебра ($4d^{10}$) позволяет атому золота обеспечить больший вклад *d*-функции для платины. Это объясняет, почему золото и платина характеризуются неорганической взаимной растворимостью, а у серебра и

платины такой неограниченной взаимной растворимости не наблюдается.

Серебро и золото почти нерастворимы в родии и иридии, очевидно, потому, что у родия и иридия вклад d -функции настолько велик, что металлы группы IB не могут предоставить электроны с необходимыми характеристиками.

Особенности, наблюдаемые при рассмотрении диаграмм состояния бинарных систем, образованных палладием или платиной и металлами первого ряда переходных элементов, например железом, кобальтом и никелем, можно объяснить более легкой поляризуемостью электронного облака платины по сравнению с палладием.

По мнению Юм-Розери [22], удобно пользоваться понятием среднего номера группы (СНГ) сплава. Элементам групп VIIIA, VIIIB и VIIIВ приписывают соответственно номера групп 8, 9 и 10. Таким образом, СНГ сплава родия и палладия, содержащего одинаковые атомные количества металлов, равен 9,5. Основываясь на значениях СНГ, можно строить диаграммы состояния. Обычно фазы с объемноцентрированной кубической, плотноупакованной гексагональной и гранцентрированной структурами существуют в определенных интервалах значений СНГ. Например, для твердых растворов в палладии, платине и родии с гранцентрированной кубической структурой, образованных предшествующими переходными металлами, характерна область со значениями СНГ ниже примерно 8,4. Эта зависимость, в основу которой положены значения СНГ, соответствует зависимости, наблюдаемой для систем Cu—Zn и Cu—Ga и базирующейся на представлениях о концентрации электронов. Закономерности, основанные на СНГ, применимы для элементов, расположенных в конце второго и третьего ряда переходных элементов. Их нельзя применять для сплавов металлов первого ряда переходных элементов с переходными металлами последующих рядов, поскольку в этом случае соответствующие ионы не сопоставимы друг с другом по размеру.

Известно, что при тщательном отжиге некоторые бинарные сплавы платины, палладия или родия с металлами первого ряда переходных элементов образуют сверхструктуры, однако для бинарных систем из двух платиновых металлов ни одной структуры такого типа не описано.

Платиновые сплавы

На практике применяются сплавы платины с другими платиновыми металлами, золотом и неблагородными металлами, например молибденом, вольфрамом, кобальтом, никелем и медью. Для улучшения механических свойств платины наиболее широко используют иридий. Промышленные сплавы содержат от 10 до 30% иридия. Сплавы, содержащие примерно до 20% иридия, достаточно пластичны, но при 30%-ном и более высоком его содержании обработка сплавов затруднена. Иридиевые сплавы не рекомендуется применять при температурах выше 800°C, поскольку при этом изделия покрываются черным слоем окиси. На твердость и удельное сопротивление платиновых сплавов рутений влияет сильнее иридий. Так, при прибавлении к платине 30% иридия удельное сопротивление увеличивается от 10 до 33 мкОм·см (при 20°C), а твердость по Виккерсу (отожженный образец) возрастает от 40 до 285, в то время как удельное сопротивление сплава с 10%-ным содержанием рутения равно 42 мкОм·см, а твердость по Виккерсу — 200.

Добавки родия слабее влияют на механические свойства, чем добавки иридия, но родиевые сплавы более устойчивы при высоких температурах. В промышленности используют сплавы, содержащие от 5 до 40% родия. Высокое содержание родия (>40%), как и высокое содержание иридия, очень затрудняют обработку сплавов. Платина значительно увеличивает твердость золота, а платиновые тигли из сплава, в который добавлено несколько процентов золота, более прочны и имеют более тонкую зернистую структуру, чем тигли из чистой платины.

Согласно Бимешу и соавторам [8], компоненты платиновых сплавов можно расположить по оказываемому ими воздействию на физические свойства сплава в следующие ряды:

Твердость:	Ni > Ru > Cu, Au > Ir > Rh
Удельное сопротивление:	Cu > Ag > Ru > Ir, Au > Rh
Предел прочности на растяжение (для отожженного образца):	Ru > Au > Ir > Rh

Сплавы платины с кобальтом характеризуются сильными ферромагнитными свойствами. При охлаждении сплавов с примерно 50 ат. % кобальта до температуры ниже 825°C происходит упорядочение, и после термической обработки они проявляют магнитные свойства. С помощью небольших изменений в составе сплавов и режиме термической обработки можно существенно варьировать их магнитные свойства. Отожженные сплавы хорошо поддаются обработке. При полном намагничивании одного из применяемых в технике сплавов он обладает остаточным магнетизмом в 6400 Гс, коэрцитивной силой 4800 Э и магнитной энергией ($BH_{\text{макс}}$) $9,9 \cdot 10^6$ Гс·Э [23].

Составы и свойства сплавов Pt—Rh и Pt—Au рассмотрены Дарлингем [24].

Палладиевые сплавы

Наиболее широкое применение находят сплавы палладия с медью, серебром и золотом. Сплав с 40% меди в отожженном состоянии имеет твердость по Виккерсу 145, но легко поддается обработке. Сплав с 40% серебра не тускнеет на воздухе и применяется для изготовления электрических контактов и проволочных сопротивлений. Сплавы палладия с золотом несколько устойчивее к коррозии, чем чистый палладий. Твердость по Виккерсу сплава с 50% золота равна 85. Твердость палладиевых сплавов возрастает сильнее всего при введении рутения. При изготовлении ювелирных изделий для увеличения твердости и прочности к палладию часто добавляют и рутений, и родий.

Родиевые сплавы

Наибольшее значение имеют сплавы родия с платиной. При любом соотношении компонентов в сплаве платина и родий образуют твердые растворы; твердые фазы в этой системе не претерпевают каких-либо превращений. В принципе можно приготовить платино-родиевые сплавы любого состава. Платино-родиевые сплавы применяют в тех случаях, когда при высоких температурах необходима значительная механическая прочность, например при контакте изделия с расплавленным стеклом. Из сплава с 20% родия

изготавливают обмотки печей, а сплавы с 10 и 13% родия применяют в промышленности для изготовления платина—платино-родиевых термопар.

При температурах выше 845°C палладий и родий образуют непрерывный ряд твердых растворов, при температуре ниже указанной существует область несмешиваемости. Добавка родия повышает устойчивость палладия к коррозии.

Иридиево-родиевый сплав (с 40 или 60% иридия) в сочетании с чистым иридием применяют для изготовления термопар для измерения очень высоких температур. При высоких температурах родий и иридий в любых соотношениях образуют твердые растворы. Структура рутения и осмия относится к иной сингонии по сравнению с родием, поэтому эти металлы не могут образовывать с родием непрерывный ряд твердых растворов.

Родий и золото и родий и серебро характеризуются незначительной взаимной растворимостью в твердом состоянии. Сплавы родия с золотом и серебром не нашли промышленного применения. Механические свойства палладиево-родиевых сплавов заметно улучшаются при введении от 2,5 до 10% золота [25].

Небольшие добавки (до 3%) титана или циркония к родию существенно увеличивают его предел прочности на растяжение. При добавлении родия возрастает устойчивость титана и хрома к коррозии кислотами, не обладающими окислительными свойствами. Сплав родия с железом, содержащий равные атомные количества компонентов, обладает упорядоченной объемноцентрированной кубической структурой. В отсутствие внешнего магнитного поля этот сплав переходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при 87°C, а при наложении поля в 120 000 Гс переход происходит при -51°C [26].

Иридиевые сплавы

Иридий и осмий образуют природный сплав — осмистый иридий, содержащий от 30 до 65% осмия и небольшие количества остальных платиновых металлов. Содержание осмия в обогащенных иридием твердых растворах осмия и иридия может достигать 35%, при высоком содержании

осмия образуется единственная фаза с гексагональной плотноупакованной структурой. Однако в отливках из иридиево-осмиевых сплавов, содержащих от 38 до 79% осмия, обнаруживаются обе фазы, что говорит о существовании области несмешиваемости между этими двумя граничными твердыми растворами [17].

Иридий применяют для повышения твердости платины и палладия, а также для увеличения их устойчивости к коррозии. При высоких температурах платина и иридий образуют непрерывный ряд твердых растворов. Однако при более низких температурах появляется область несмешиваемости, максимум которой отвечает 50%-ному содержанию платины. С понижением температуры ниже 975°C область несмешиваемости распространяется почти на весь интервал составов.

Родий и иридий образуют непрерывный ряд твердых растворов. Прибавление нескольких процентов рутения снижает температуру плавления иридия на несколько сотен градусов. Добавки вольфрама (примерно 5%) заметно повышают, особенно при высоких температурах, предел прочности на растяжение. Из иридиево-вольфрамовых сплавов изготавливают пружины, предназначенные для работы при высоких температурах.

Интерметаллические соединения Ti_3Ir , $ThIr_2$, $ZrIr_2$, Nb_3Ir и Th_7Ir_3 известны как сверхпроводники [19].

Рутениевые сплавы

При введении рутения весьма существенно возрастает твердость как платины, так и палладия. Платино-рутениевые сплавы, содержащие до 14% рутения, используются для изготовления электрических контактов. Сплавы с высоким содержанием рутения (30—70%), в состав которых входят другие платиновые или благородные металлы, применяют для изготовления деталей с повышенной износо- и коррозионной стойкостью. Сплав рутения с молибденом (50 ат. %) при температуре ниже 10,6 К обладает сверхпроводимостью [20].

Осмиевые сплавы

В системе осмий—платина, как и в системе осмий—иридий, между граничными твердыми растворами существует область несмешиваемости. Осмистый иридий и сплавы, в которые входит около 60% осмия и некоторое количество рутения и остальных платиновых металлов, применяют для изготовления осей в приборах и наконечников перьев для авторучек, т. е. в тех случаях, когда требуется высокая твердость. Исследованы сплавы осмия с некоторыми другими металлами, например никелем и молибденом, однако, помимо уже отмеченных областей, осмиевые сплавы не нашли другого применения.

Более подробные данные по сплавам платиновых металлов приведены в работах Меллора [27], Вайнеса [28], Хансена [29] и Рауба [30], а также в цитированной выше литературе [17—20,24].

1.8. Основные области применения

Применение платиновых металлов в промышленности основано на их высокой стойкости к коррозии.

Платина

К основным областям применения платины относятся следующие: 1) химическая аппаратура, в том числе каталитические установки; 2) электротехника; 3) ювелирные изделия; 4) зубоорудное дело, медицина и лабораторные изделия; 5) приборы для измерения температур. В химической промышленности из платины и ее сплавов изготавливают детали приборов и аппаратов, непосредственно контактирующие с агрессивными веществами или подвергающиеся воздействию высоких температур. Платина исключительно стойка к действию фторсодержащих соединений при высоких температурах, в том числе к действию и плавиковой кислоты. Все более широкое применение находят покрытые платиной электроды. Платиновые реакторы работают под высоким давлением, а лабораторная посуда из платинового сплава с 3% радия выдерживает сильный нагрев. Больше всего платины расходуется для приготовления ка-

тализаторов, особенно для каталитического риформинга на нефтеперерабатывающих заводах. Платиновые сплавы применяют в стекольной промышленности, поскольку это единственный металл, выдерживающий контакт с расплавленным стеклом в невозстановительной атмосфере. Из чистой платины изготовляют большие сосуды для производства оптического и специального стекла.

В электротехнике платиновые сплавы используют для изготовления контактов, особенно в тех случаях, когда важна надежность срабатывания, поскольку на контактах из этих сплавов не образуется окисной пленки. Некоторые сплавы платины с кобальтом, обладающие сильными ферромагнитными свойствами, применяются для изготовления постоянных магнитов.

Для ювелирных изделий используют сплавы с 5—10% иридия или 5% рутения. Из наиболее чистой платины изготовляют термометры сопротивления и термодары. Платиновый термометр сопротивления служит для установки международной шкалы температур от $-182,97^{\circ}\text{C}$ (т. кип. кислорода) до $630,5^{\circ}\text{C}$ (т. пл. сурьмы). Платина — платино-родиевую термодару широко применяют в промышленности для точного измерения температур, превышающих 1000°C .

Палладий

Палладий часто используют как заменитель более дорогой платины. Для изготовления контактов в электрических реле и для зубоорачебных сплавов палладий применяют чаще, чем платину. В ювелирном деле широко распространены палладиевые сплавы с 4% рутения и 1% родия, а так называемое «белое золото» представляет собой сплав золота с палладием.

В химической промышленности палладий используется главным образом как катализатор (см. разд. 1.9) и, кроме того, как материал для защитных оболочек и облицовок.

Родий

Родий вводится как компонент в платиновые сплавы и довольно широко применяется для получения электролитических покрытий, поскольку такие покрытия отличаются

твердостью и высокой отражающей способностью. Кроме того, из родия изготавливают электрические контакты в линиях радиосвязи.

Иридий

Иридий используют для повышения твердости платины и палладия, из него изготавливают формы для выдавливания высокоплавких стекол. Иридий весьма устойчив к действию очень многих расплавленных металлов, солей и окислов. Иридиевые тигли применяют для выращивания монокристаллов высокоплавких солей, например титаната бария и вольфрамата кальция.

Рутений

Рутений вводят в палладиевые и платиновые сплавы для придания им твердости, а также добавляют в осмиевые сплавы. Кроме того, он применяется как катализатор в некоторых реакциях.

Осмий

Сплавы, содержащие около 60% осмия, применяют в тех случаях, когда требуется исключительно твердый материал, например для изготовления осей приборов.

1.9. Применение в качестве катализаторов

В 1820 г. Эдмунд Деви обнаружил, что полученная восстановлением платиновая чернь вызывает окисление спирта. Дальнейшее изучение этой реакции, проведенное Дёберрейнером в 1821 г., показало, что спирт полностью окисляется в уксусную кислоту, а платина остается неизменной и может быть вновь использована в аналогичной реакции. В 1823 г. Дёберрейнер обнаружил, что струя водородно-воздушной смеси воспламеняется при контакте с платиновой губкой. Это открытие вскоре нашло применение — была изобретена «лампа Дёберрейнера», которой пытались заменить кремень и огниво, пока на смену ей не появились фосфорные спички. Филлипс (1831 г.) и Дёбер-

рейнер (1823 г.) независимо друг от друга установили, что платина способствует окислению двуокиси серы в трехокись. В 1835 г. Берцелиус назвал это явление катализом.

Платиновые металлы используют в качестве катализаторов в следующих реакциях: 1) гидрирование олефинов, ацетиленов и ароматических соединений; 2) окисление двуокиси серы в производстве серной кислоты, хотя в настоящее время платина в значительной мере заменена на пятиокись ванадия; 3) получение окислов азота при производстве серной кислоты камерным методом; 4) окисление аммиака в азотную кислоту; 5) риформинг нефти для получения разветвленных и ароматических углеводородов с высокими октановыми числами; 6) электролитическое окисление углеводородов в топливных элементах.

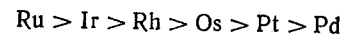
В данном разделе рассматриваются только те каталитические реакции, в которых элементы VIII группы используются в виде металлов, хотя в гомогенном катализе все чаще применяются карбонильные и другие π -комплексы платиновых металлов. Однако следует помнить, что действующий катализатор в реакциях гидрирования часто следует рассматривать как гидрированный, а не чистый металл.

В реакциях гидрирования каталитическая активность, как это признано в настоящее время, определяется двумя параметрами, а именно электронным и стерическим факторами. Значение указанных факторов объясняют следующим образом [31]. Для того чтобы хемосорбция газов на поверхности металла проходила легко, металл должен иметь свободные d -орбитали, которые могли бы занять электроны реагентов. Однако, если число свободных d -орбиталей велико, как, например, у металлов групп IIIA—VIIA, происходит прочная хемосорбция и удаление газов осуществляется с трудом. Металлы IB группы не имеют свободных d -орбиталей, следовательно, на их поверхности хемосорбция не происходит, а каталитическая активность этих металлов незначительна. Максимальную активность можно ожидать у металлов, обладающих наименьшим числом свободных d -орбиталей, т. е. металлов VIII группы. Именно эту зависимость и отражает электронный фактор. Атомы на поверхности металла должны располагаться таким образом, чтобы активный комплекс обладал наиминизшей из

возможных энергий. Это означает, что энергия активации должна быть небольшой и реакция должна протекать при сравнительно низкой температуре. Это второе требование известно как стерический фактор. При катализе металлами VIII группы оба фактора оптимальны.

Полинг [32] вычислил вклад d -характера (δ) в связи металл—металл у металлов в твердом состоянии. Значения δ лежат в интервале от 20% для металлов группы IIIA и до 40% для триады железо, кобальт, никель; для платиновых металлов δ составляет 44—50%. Величина $(100-\delta)$ является мерой числа свободных d -орбиталей. Рутений и родий, для которых значение $(100-\delta)$ составляет 50%, а металлические радиусы равны 1,34 Å, а также осмий (51%, 1,35 Å) и иридий (51%, 1,36 Å) должны быть более активными, чем обычно используемые палладий (54%, 1,37 Å) и платина (56%, 1,38 Å).

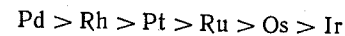
Фишер и Тропш [33] обнаружили, что по каталитической активности в реакции образования метана из окиси углерода и водорода платиновые металлы можно расположить в ряд



Все платиновые металлы проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования ацетиленов и диолефинов. Те металлы, которые дают высокий выход моноолефина, относят к высокоселективным, согласно определению [34]:

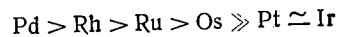
$$\text{Селективность} = \frac{\text{Выход моноолефина}}{\text{Выход моноолефина и парафина}}$$

Селективность — это параметр, характерный для данного металла, и она в известной мере не зависит от физической формы катализатора и природы гидрируемого полиненасыщенного углеводорода. Однако селективность уменьшается с повышением давления водорода и снижением температуры. По степени снижения селективности платиновые металлы располагаются в следующий ряд:



Тенденция к уменьшению селективности при переходе от второго ряда переходных элементов к третьему харак-

терна для всех платиновых металлов. Степень стереоспецифичности, например выход *цис*-бутена-2 при гидрировании диметилацетилена, возрастает слева направо в каждом ряду и уменьшается при переходе от второго ряда переходных элементов к третьему [35]. По склонности вызывать изомеризацию платиновые металлы располагаются в ряд [35].



Хемосорбция олефинов, по-видимому, протекает вследствие образования металл-олефинового комплекса [36]. Аналогичные π -комплексы, вероятно, образуются и с ацетиленами. Если это действительно так, то роль стерического фактора в данном случае невелика. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что рутений и осмий с гексагональной плотноупакованной структурой весьма близки по каталитической активности к остальным платиновым металлам, имеющим гранцентрированную кубическую структуру. Если бы хемосорбция ацетилена сопровождалась образованием двух σ -связей с металлом, то в ней участвовали бы только достаточно удаленные друг от друга атомы металла, и, хотя атомы, находящиеся друг от друга на необходимых межатомных расстояниях, имеются и у металлов с гексагональной плотной упаковкой, они менее доступны, чем аналогичные атомы у металлов с гранцентрированной кубической упаковкой. Отсюда следует, что металлы с гексагональной плотной упаковкой должны были бы проявлять более низкую каталитическую активность при гидрировании ацетилена, чем металлы с гранцентрированной кубической упаковкой, однако в действительности это не так.

Прочность π -комплексов обычно возрастает при переходе от рутения к осмию, от родия к иридию и от палладия к платине. Если в том же направлении изменяется прочность активных комплексов в каталитических реакциях, то можно заключить, что более высокая способность металлов второго ряда переходных элементов вызывать изомеризацию и олефиновый обмен по сравнению с металлами третьего ряда объясняется более низкой прочностью олефиновых комплексов, образуемых металлами второго ряда, поскольку

ку, чем менее прочен комплекс, тем легче десорбируется прореагировавший олефин [35].

Аналогично, если допустить образование π -комплексов, можно объяснить более низкую селективность металлов третьего ряда переходных элементов. Селективность зависит от того, насколько легко десорбируется олефин, который в противном случае подвергнется дальнейшему гидрированию в алкан.

В 1839 г. Кульман получил азотную кислоту, пропустив аммиачно-воздушную смесь над нагретой платиной и растворив окислы азота в воде, однако до 1909 г. в промышленном масштабе этот метод не применяли. Обычно в качестве катализатора используют платино-родиевый сплав с 10% родия, так как он увеличивает степень превращения аммиака в окислы азота и улучшает механические свойства металлической сетки. Предварительно нагретая смесь воздуха и аммиака подается под давлением 10 атм на платино-родиевую сетку, где и происходит окисление. Реакция начинается при 600°С, оптимальный выход достигается при 940°С и достигает примерно 9% NO. Потеря катализатора составляет менее 0,15 г на тонну 100%-ной азотной кислоты.

Начиная с 1950 г. все большее количество платины применяют в нефтяной промышленности в качестве катализатора платформинга. Платформинг представляет собой метод каталитического риформинга лигроина с целью улучшения его антидетонационных свойств, т. е. для получения разветвленных и ароматических углеводородов с высокими октановыми числами. В этом методе используют высоко-селективные бифункциональные катализаторы. Одну из функций в таких катализаторах выполняет платина, другая функция обеспечивается кислотными свойствами специально приготовленного носителя катализатора, выбор которого определяется поставленной задачей.

Каталитический риформинг включает реакции четырех основных типов: а) дегидрирование алициклических соединений до ароматических; б) дегидроциклизация парафиновых углеводородов до ароматических; в) крекинг в атмосфере водорода, приводящий к превращению высококипящих парафинов в низкокипящие; г) изомеризация парафинов в высокоразветвленные соединения. Платина

катализирует реакции гидрирования и дегидрирования. Кислотный компонент обеспечивает изомеризацию, крекинг и циклизацию. Оба компонента наносят на окись алюминия, содержание платины в катализаторе составляет от 0,2 до 0,75%. Реакцию проводят при температурах от 475 до 550° С и давлении водорода 18—36 атм. Таким же методом превращают бензол в циклогексан, из которого получают адипиновую кислоту для производства нейлона.

Высокая каталитическая активность и устойчивость к коррозии позволяют использовать платиновые металлы в топливных элементах. Широкому применению топливных элементов на практике препятствует главным образом высокая стоимость необходимых для их работы платиновых металлов. Топливом в топливных элементах могут служить водород, аммиак, гидразин или углеводороды. Если топливные элементы работают при комнатной температуре на простом углеводородном топливе или топливе из частично окисленных углеводородов, наилучшим материалом для катализирующих реакции электродов являются платиновые металлы. Они используются в электродах диффузионного типа в виде обладающих большой поверхностью черной, нанесенных на подложки различного типа. Аноды для топливных элементов изготавливают из палладия и палладиевых сплавов. Палладий играет роль перегородки, разделяющей газообразную и жидкие фазы. Водород диффундирует через эту перегородку и окисляется электрохимически при диффузии через границу раздела с электролитом.

Платина и палладий очень широко используются в каталитических процессах, тогда как остальные платиновые металлы применяются только в определенных реакциях [18, 20].

При каталитическом гидрировании бензола родий, нанесенный на окись алюминия, дает лучшие результаты, чем рутений, платина и палладий; аналогичный родиевый катализатор пригоден для гидрирования ароматических и гетероциклических соединений при комнатной температуре.

В ряде реакций рутений оказался более селективным, чем другие платиновые металлы. В присутствии рутениевого катализатора можно восстанавливать сахара, а при вы-

соких температурах и давлениях и полисахариды до многоатомных спиртов. Рутениевые катализаторы способны проявлять синергизм, т. е. их активность возрастает при прибавлении палладия, платины или родия. Используя это свойство, удалось подобрать более активные катализаторы для гидрирования ароматических и алифатических нитросоединений, кетонов, нитрилов и пиридина.

Из-за низкой селективности иридий очень мало используется в катализе. Однако находит применение синергический эффект, возникающий при прибавлении иридия к другим платиновым металлам.

1.10 Аналитическая химия

Аналитическая химия всех платиновых металлов подробно рассмотрена в двух недавно изданных монографиях* [37, 38]; рутению посвящена отдельная монография [39]. В этом разделе аналитическая химия платиновых металлов обсуждается лишь в основных чертах.

Если в образце содержится несколько благородных металлов, провести анализ его довольно сложно. Обычно платиновые металлы вместе с серебром и золотом отделяют от неблагородных металлов и лишь после этого проводят более сложное разделение благородных металлов. Выбор метода перевода металлов в раствор [37] определяется природой образца, который может представлять собой руду, сплав, остатки, содержащие органические вещества, отработанный катализатор или комплекс металла.

Для определения платиновых металлов пригодны большинство известных аналитических методов: весовые, объемные, спектрофотометрические, полярографические методы, оптический и рентгеноспектральный эмиссионный анализ и рентгенофлуоресценция.

Весовые методы

Бимешу принадлежит высказывание: «Разделение с помощью осаждения в конце концов уступит место таким

* См. обширную монографию коллектива авторов «Аналитическая химия платиновых металлов», «Наука», М., 1972 г.— *Прим. ред.*

методам, как ионообменное разделение, но тем не менее маловероятно, что в ближайшем будущем аналитик, работающий в платиновой промышленности или исследовательской лаборатории, сможет обойтись без хороших весовых методов». С этим утверждением нельзя не согласиться.

Координационные соединения родия, иридия, палладия или платины можно анализировать, непосредственно разлагая соединение прокаливанием до металла, при условии что в состав комплекса не входят фосфор, мышьяк или сурьма, поскольку эти элементы образуют с благородными металлами, особенно с палладием и платиной, сплавы. Щелочные металлы также должны отсутствовать. Образец помещают в кварцевый тигель и очень осторожно нагревают до полного разложения. После этого тигель сильно прокалывают на воздухе до полного окисления всего углерода. При этом палладий покрывается слоем окисла, который можно восстановить следующим образом: тигель охлаждают до температуры ниже красного каления, а затем держат у отверстия тигля листок фильтровальной бумаги, смоченный метиловым спиртом, до тех пор, пока металлическая губка перестанет раскаляться и станет серебристой после охлаждения.

Для рутения не известен специфический реагент, дающий осадок определенного состава, и во всех весовых методах приходится иметь дело с осадками нестехиометрического состава, которые необходимо переводить в металл. Однако рутений наряду с осмием можно отделить от других платиновых и неблагородных металлов отгонкой летучих четырехокисей. При отделении отгонкой сначала обрабатывают сильнощелочной раствором хлором, после чего вводят азотную кислоту, чтобы отогнать осмий в виде окисла осмия(VIII), затем окисляют рутений броматом натрия и собирают отгоняющуюся окись рутения(VIII) в приемники с восстанавливающим раствором, содержащим соляную кислоту и спирт. Далее доводят рН раствора из приемников до 6 и кипятят раствор. Количественно осаждающуюся окись рутения отфильтровывают, промывают, сушат, прокалывают на воздухе, восстанавливают в токе водорода при 750°C, охлаждают в инертной атмосфере и взвешивают полученный металл. Согласно другому варианту, раствор из

ловушек выпаривают досуха, остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, добавляют ацетат натрия до необходимого рН и осаждают рутений избытком сульфида натрия. Коагуляции осадка сульфида рутения добиваются кипячением, осадок отфильтровывают и прокалывают до получения окиси, которую восстанавливают до металла, как было описано выше.

Весовое определение осмия гидролитическим методом аналогично описанному выше определению рутения. Окись осмия(VIII) собирают в ловушки с разбавленной 1:1 соляной кислотой, насыщенной сернистым газом. Удаляют сернистый газ кипячением раствора и, добавляя бикарбонат натрия, доводят рН до 4. В этих условиях происходит количественное осаждение окиси осмия(IV). Осадок отфильтровывают на фарфоровом фильтрующем тигле, промывают 1%-ным раствором хлорида аммония и покрывают слоем хлорида аммония, чтобы избежать потерь при прокаливании. Смесь нагревают в токе водорода в кварцевой трубке для прокалывания; сначала смесь осторожно нагревают, пока не улетучится хлорид аммония, а затем сильно прокалывают в течение часа. Выделившийся металл охлаждают 5 мин в токе водорода и 15 мин в токе углекислого газа. Для весового определения осмия можно использовать 1,2,3-бензотриазол. Реактив прибавляют к раствору окиси осмия(VIII) в разбавленном растворе гидроокиси натрия, содержащем немного спирта. Далее раствор нагревают и доводят рН уксусной кислотой до 3. Выпавший в осадок комплекс отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат при 110°C и взвешивают осмий в виде $Os(OH)_3(C_6H_4N_2NH)_3$.

Как и для рутения, для родия и иридия не существует специальных реагентов для получения определенных весовых форм, и все осадки вследствие их нестехиометрического состава необходимо превращать в металл. Родий количественно осаждается сероводородом из разбавленного кислого раствора при температуре кипения. Осадок сульфида родия(III) промывают разбавленной кислотой и прокалывают на воздухе до окиси, которую восстанавливают до металла при нагревании в токе водорода.

Иридий лучше всего определять осаждением окиси иридия(IV), которую далее восстанавливают до металла.

Раствор, содержащий иридий, обрабатывают при температуре кипения 10%-ным раствором бромата натрия. Прибавлением бикарбоната натрия рН раствора доводят до 6. Выпавший осадок окиси иридия отфильтровывают, тщательно промывают 1%-ным раствором хлорида аммония и прокаливают на воздухе. Далее окись восстанавливают нагреванием в токе водорода при 700° С в течение 30 мин, полученный металл охлаждают в токе углекислого газа. Определять иридий с помощью осаждения сульфида не рекомендуется.

Известно более пятидесяти реагентов для весового определения палладия. Среди них наибольшее значение имеют оксимы; чаще всего применяют диметилглиоксим, ниоксим и салицилальдоксим. Салицилальдоксим позволяет количественно осадить палладий в присутствии рутения, иридия, платины, золота, никеля, железа и свинца. Селективность ниоксима примерно соответствует селективности диметилглиоксима. Наибольшее применение находит метод осаждения диметилглиоксимом. Единственный мешающий металл — золото — следует предварительно удалить, например восстановлением щавелевой кислотой. Спиртовой раствор диметилглиоксима прибавляют к содержащему соляную кислоту раствору соли палладия. Избыток диметилглиоксима следует избегать. Оставляют стоять выпавший желтый осадок в течение часа, затем отфильтровывают его и промывают водой. Высушивать и взвешивать комплекс не рекомендуется*. Осадок осторожно нагревают до полного сгорания фильтровальной бумаги и органического вещества, а остаток сильно прокаливают. Окисную пленку восстанавливают парами метанола, как описано выше. Вопреки некоторым утверждениям, имеющимся в литературе, о возможности потери палладия при прокаливании осадка диметилглиоксимата автор обнаружил, что этот метод дает превосходные результаты.

Для платины не известно специфических реагентов, поэтому ее необходимо отделять от мешающих элементов. Осаждение платины хлоридом аммония применялось на

* В настоящее время показано (см. «Аналитическая химия платиновых металлов», М., «Наука», 1972), что взвешивание диметилглиоксимата палладия дает очень точные результаты.— *Прим. ред.*

протяжении двух столетий. Платина должна находиться в четырехвалентном состоянии, присутствие нитратов не допускается; чтобы удалить нитрат-ионы, раствор, полученный растворением образца в царской водке, необходимо выпарить несколько раз с соляной кислотой. Палладий можно отделить осаждением диметилглиоксимом, рутений и осмий удалить отгонкой, родий и иридий осадить гидролитическим методом. Раствор должен быть довольно концентрированным, а хлорид аммония вводят в таком количестве, чтобы получить насыщенный раствор. Осадок $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ промывают 20%-ным раствором хлорида аммония и прокаливают до металла.

Для восстановления платины до металла из раствора применяют такие восстановители, как цинк, магний, формат натрия, причем последний реагент предпочтителен. Восстановление можно также провести, прибавляя к горячему кислому раствору последовательно гидразинсульфат и избыток щелочи. Осадок металла отфильтровывают, тщательно промывают и прокаливают.

Объемные методы

В принципе объемные методы определения платиновых металлов нельзя считать удовлетворительными. Обычно они применимы только к растворам чистых солей металлов. Природа частиц, присутствующих в растворе, зависит от рН, предыдущей обработки раствора и степени достижения равновесия, которое часто устанавливается медленно, особенно в растворах соединений осмия, иридия и платины.

Спектрофотометрические методы

Методы этой группы часто бывают полезны, особенно когда количество металлов очень невелико. Для определения рутения и осмия, как правило, используют тиомочевину и ее производные. Для анализа родия удобны галогениды олова(II), в частности бромид. Интенсивное поглощение иона $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ при 488 нм позволяет проводить спектрофотометрическое определение иридия. В качестве реагента на иридий применяют бромид олова(II), но при этом должны отсутствовать родий, палладий и платина.

Палладий легче всего отделить от других благородных металлов, поэтому колориметрические методы его анализа не имеют заметных преимуществ перед весовым определением с диметилглиоксимом. Тем не менее описано около пятидесяти реагентов для колориметрического определения палладия; среди них наиболее известны роданид-ион, производные *n*-нитроанилина, 8-меркаптохинолин и другие тиолы.

Для определения платины применяют хлорид олова(II) и *n*-нитрозодиметиланилин.

Колориметрическим методам анализа платиновых металлов посвящены подробные обзоры [38, 40].

Спектральные методы

Спектральный анализ с успехом применяют для определения: 1) низких и следовых концентраций платиновых металлов; 2) следов примесей в очищенных платиновых металлах; 3) средних и высоких концентраций платиновых металлов в сплавах или других материалах. Эмиссионный спектральный анализ в оптическом диапазоне используют для анализа руд и горных пород с низкой концентрацией платиновых металлов и выявления примесей в очищенных металлах. Рентгеноспектральный эмиссионный анализ в основном применяют при высоких концентрациях металлов.

Атомно-абсорбционный анализ

Этот метод состоит в измерении поглощения парами пробы, диссоциированной на атомы, при определенной длине волны. Диссоциация соединения на атомы достигается нагревом в газовом пламени. Единственное ограничивающее требование к образцу заключается в следующем: содержащийся в образце металл должен переходить в водный или органический раствор.

Число работ по атомно-абсорбционному анализу из года в год быстро растет; из числа относительно недавно опубликованных обзоров можно указать обзоры Уелша и Виллиса [41] и Элвелла и Гайдли [42]. Использование этого метода для анализа родия, палладия и платины опи-

сано в работах [43, 44]. Чувствительность определения родия, родия и палладия составляет менее 1 млн^{-1} (мкг/мл), а для платины — 8 млн^{-1} .

Другие методы

Полярграфию можно применять для определения платиновых металлов в тех немногих случаях, когда в подобных условиях в растворе устойчив определеннный комплекс.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ применялся для определения родия, иридия, палладия и платины [45].

1.11 Общие химические закономерности

Поместив три элемента из каждого периода в VIII группу, Д. И. Менделеев особо подчеркнул их сходство друг с другом. Однако это сходство ничуть не больше, чем между любыми тремя следующими друг за другом переходными элементами. По мнению Сиджвика [46], правильнее было бы разделить VIII группу по вертикали на три триады и назвать их группы VIIIA, IXA и XA, поскольку элементы каждой триады имеют соответственно на 8, 9 и 10 электронов больше, чем предшествующий благородный газ. Однако сложившаяся традиция — помещать девять элементов в одну группу — настолько прочна, что ее невозможно изменить [46].

В каждом из трех больших периодов элементы VIII группы характеризуются наименьшими атомными объемами. Следовательно, эти элементы отличаются выраженной склонностью к образованию ковалентных связей, причем данное свойство более заметно во втором и третьем рядах переходных элементов. В то время как железо, кобальт и никель легко образуют гидратированные ионы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, для всех шести платиновых металлов это мало характерно. Акво-ионы, существующие в растворе, известны для Ru(II), Rh(III) и Pd(II), но они устойчивы только в отсутствие анионов, способных к образованию комплексов. Тяжелые металлы — осмий, иридий и платина, по видимому, не образуют акво-ионов. Все соединения пла-

тиновых металлов, за исключением бинарных соединений типа окислов, галогенидов, сульфидов и т. д., являются комплексными.

Различие между железом, кобальтом и никелем и платиновыми металлами не должно послужить причиной недооценки подобия в вертикальных столбцах VIII группы. Можно обнаружить корреляцию ряда свойств элементов одного столбца; несколько примеров приведено ниже. Железо, рутений и осмий образуют мономерные карбонилы $M(CO)_5$, очень прочные комплексы $[M(CN)_6]^{4-}$, $[M(phen)_3]^{2+}$ и $[M(bipy)_3]^{2+}$ ($M = Fe, Ru, Os$); можно получить соли щелочных металлов с анионами $[MO_4]^{2-}$, хотя подобные соединения железа легко восстанавливаются. Кобальт, родий и иридий образуют комплексные анионы $[M(CN)_6]^{3-}$, $[M(NO_2)_6]^{3-}$ и $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ и димерные карбонилы $M_2(CO)_8$ ($M = Co, Rh, Ir$). Никель, палладий и платина дают очень прочные ионы $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) и нейтральные комплексы с целым рядом оксимов, из которых наиболее известны комплексы с диметилглиоксимом, применяемые для количественного определения никеля и палладия.

Устойчивость более высоких степеней окисления возрастает сверху вниз в каждой триаде: $Fe < Ru < Os$; $Co < Rh < Ir$; $Ni < Pd < Pt$ и уменьшается при движении вдоль периода $Ru > Rh > Pd$ и $Os > Ir > Pt$. Максимальная степень окисления для рутения и осмия равна восьми, для родия, иридия и платины — шести и для палладия — четырем. Наиболее низкие степени окисления, известные к настоящему времени: —II для рутения, —I для родия и иридия и 0 для осмия, палладия и платины.

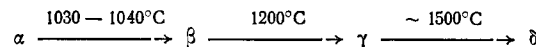
2. РУТЕНИЙ

2.1. Общая химия*

В VIII группе у второго и третьего элементов каждой триады проявляется большее сходство друг с другом, чем

* Химия рутения подробно рассматривается в опубликованной в 1965 г. монографии коллектива авторов («Химия рутения», М., «Наука», 1965). — Прим. ред.

с первым членом триады; следовательно, рутений больше напоминает осмий, а не железо. Рутений — твердый белый металл, для которого известны четыре модификации, переходы между ними осуществляются при следующих температурах:



На рутений практически не действуют неорганические кислоты, но его можно перевести в раствор сплавлением с перекисью натрия, при этом он окисляется до рутената(VI) натрия Na_2RuO_4 . При обработке водного раствора плава хлором при нагревании отгоняется четырехокись рутения. При реакции соляной кислоты с RuO_4 в присутствии хлористого калия образуется красный комплекс $K_4[Ru_2OCl_{10}]$, которому раньше приписывали формулу $K_2[RuCl_5OH]$.

В табл. 4 приведены стандартные окислительно-вос-

Таблица 4

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ^{a, б}

Реакции	Потенциал, В
$RuCl_5^{2-} + 3e = Ru + 5Cl^-$	0,4
$RuCl_5^{2-} + e = Ru(II) + 5Cl^-$	-0,08
$RuCl_5OH^{2-} + H^+ + 4e = Ru + 5Cl^- + H_2O$	0,6
$RuCl_5OH^{2-} + H^+ + e = RuCl_5^{2-} + H_2O$	0,86
$RuO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = Ru + 4H_2O$	1,19
$RuO_4^- + e = RuO_4^{2-}$	0,6
$RuO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = RuO_2 + 2H_2O$	2,01
$RuO_4^- + 7H^+ + 5Cl^- + 3e = RuCl_5OH^{2-} + 3H_2O$	1,78
$RuO_4 + 4H^+ + 4e = RuO_2 + 2H_2O$	1,39
$RuO_4 + e = RuO_4^-$	0,95

^a Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

^б Walsh T. J., Hausman E. A., The Platinum Metals in Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 8 (Kolthoff I. M., Elving P.J., eds), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 397.

становительные потенциалы для систем из соединений рутения. Рутений примечателен тем, что для него известно десять степеней окисления, которые наряду с характерными для каждой степени окисления соединениями приведены в табл. 5. Известно только одно соединение рутения (VIII) — RuO_4 , которое менее устойчиво, чем соответствующий окисел осмия (VIII). В семивалентном состоянии рутений присутствует только в перрутеноат-ионе $[\text{RuO}_4]^-$. Для рутения (VI) известно меньше соединений, чем для осмия (VI). Рутений (V) представлен только пентафторидом и некоторыми комплексными фторидами. Соединения четырехвалентного рутения восстанавливаются значительно легче, чем соединения осмия (IV). Трехвалентное состояние является наиболее обычным для рутения, соединения которого в этой степени окисления напоминают соединения Rh(III) и Ir(III) несколько больше, чем соединения Os(III) . Ru(II) несколько похож на железо (II); в этой степени окисления рутений примечателен большим числом образуемых им нитрозильных комплексов. Примеры низших степеней окисления (+I, 0, —II) ограничены карбонилами, карбонилгалогенидами и фосфиновыми комплексами.

Таблица 5

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Степень окисления	Примеры
Ru(-II)	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$
Ru(0)	$\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$
Ru(I)	$[\text{RuCOBr}]_n$
Ru(II)	$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $\text{Ru}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$
Ru(III)	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Ru(IV)	$\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, RuO_2
Ru(V)	RuF_5 , $\text{K}[\text{RuF}_6]$
Ru(VI)	$\text{K}_2[\text{RuO}_4]$, $\text{K}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$
Ru(VII)	$\text{K}[\text{RuO}_4]$
Ru(VIII)	RuO_4

В табл. 6 приведены термодинамические свойства рутения и некоторых его соединений.

Таблица 6
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТЕНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ^а

Вещество	Состояние ^б	ΔH° , ^в ккал/моль	ΔF° , ^в ккал/моль	S° , ^в кал/(моль·град)
Ru	г.	160	149	44,57
Ru	кр.	0	0	6,9
RuCl_3	кр.	-63	-46,9 ^г	
RuO_2	кр.	-52,5	-40,7 ^г	
RuS_2	кр.	-48,1	-44,1	

^а Если не указан другой источник, данные взяты из US National Bureau of Standards Circular 500, Selected Values of Thermodynamic Properties, 1952.

^б г. — газообразный; кр. — кристаллический.

^в При 25°C.

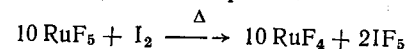
^г Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

2.2. Бинарные соединения

В табл. 7 перечислены галогениды и халькогениды рутения и указаны их физические свойства.

Галогениды

Устойчивость гексафторидов платиновых металлов уменьшается в ряду $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt}$, $\text{Ru} > \text{Rh}$. Гексафторид рутения можно приготовить действием фтора на металл; в твердом виде соединение изоструктурно другим гексафторидам платиновых металлов [47]. Соединение термически нестойко и весьма реакционноспособно, например бурно реагирует с водой. Пентафторид RuF_5 можно получить нагреванием металла во фторе при 300°C или при действии на металл трехфтористого брома. Пентафторид имеет тетрамерную структуру, причем каждая пара атомов рутения связана линейным фторо-мостиком; соединение чувствительно к влаге и дымит на воздухе. Тетрафторид рутения можно получить по реакции



ГАЛОГЕНИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ РУТЕНИЯ

Соединение	Внешний вид	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Структура	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/(моль·град)	ρ , м. Б.
RuF ₆	Темно-коричневые кристаллы	54		Октаэдрическая конфигурация			
[RuF ₆] ₄	Темно-зеленые кристаллы	85,6	227	Тетрамер с фторо-мостиками; октаэдрическая конфигурация ^а	15,236	30,4 ^г	3,60
RuF ₄ RuF ₃	Желтые кристаллы Коричневый порошок			Искаженная гексагональная решетка ^в	-22,3±4 ^г	-20,4±4 ^г	3,04
RuCl ₄ RuCl ₃	Выше 750 °С пар Темно-коричневый			Тетраэдрическая конфигурация ^д	13,4±3 ^г	8,3±3 ^г	2,07
RuCl ₂ RuBr ₃ ?	Коричневый Коричневый			Гексагональная решетка ^е			
RuBr ₂ RuI ₃	Черные кристаллы Черный порошок			Гексагональная решетка ^е	38,2±1,4 ^ж		
RuI ₂ RuO ₃	Голубой Желтые кристаллы	25,4	40	Тетраэдрическая конфигурация	-46,7±5 ^з	-39,3±5 ^з	
RuO ₂	При 1200°С пар Синие кристаллы			Структура типа рутила	-18,0±4 ^з -72,2±2 ^з	-16,6±4 ^з 12,5±2	0,78

RuS ₂	Зеленые кристаллы	Разл. при 1000°С		Структура типа пирита			
RuSe ₂	Серовато-черные кристаллы			»			
RuTe ₂	Голубовато-серые кристаллы			»			

^а Holloway J. H., Peacock R. D., Small R. W. H., J. Chem. Soc., 1964, 644.

^б Holloway J. H., Peacock R. D., J. Chem. Soc., 1963, 527.

^в Herpworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J., Acta Cryst., 10, 63 (1957).

^г Bell W. E., Garrison M. C., Merten U., J. Phys. Chem., 65, 517 (1961).

^д Fletcher J. M., Gardner W. E., Hooper E. W., Hyde K. R., Moore F. H., Woodhead J. L., Nature, 199, 1089 (1963).

^е von Schuering H. G., Brodersen K., Meers F., Breitbach H. K., Thiele G., J. Less-Common Metals, 11, 288 (1966).

^ж Щуркоба С. А., Колыч Н. И., Рябова А. Н., ЖХХ, 6, 1013 (1961).

^з Bell W. E., Tagami M., J. Phys. Chem., 67, 2432 (1963).

По данным [48], хлор и RuCl_3 при 750°C дают тетра-хлорид RuCl_4 , который можно сконденсировать при -30°C [48]. Под действием соляной кислоты четырехокись RuO_4 образует в зависимости от условий или гидратированный тетрахлорид $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде красных гигроскопических кристаллов, или красно-коричневый гидроксотрихлорид RuOHCl_3 ; последний можно получить выпариванием раствора RuO_4 в соляной кислоте [49]. Он очень хорошо растворим в воде и при обработке хлоридом олова(II) восстанавливается до RuCl_3 . Структура этих соединений не известна, по-видимому, они являются комплексными.

Трифторид RuF_3 можно получить, восстанавливая RuF_5 иодом при 250°C [50]. Он имеет тригональную решетку, атомы фтора расположены вокруг атома рутения октаэдрически, а октаэдры связаны друг с другом только через вершины. Размеры элементарной ячейки колеблются из-за отклонений от стехиометрии, вызванных присутствием катионов с валентностями, отличными от трех [51].

Безводный трихлорид рутения известен в двух формах: коричневый $\beta\text{-RuCl}_3$, растворимый в спирте, и черный $\alpha\text{-RuCl}_3$, нерастворимый в воде и спирте. β -Форму удобнее всего получать действием при 330°C смеси хлора и окиси углерода (3:1) на рутениевую губку; можно также выпаривать спиртовые растворы хлоро-комплексов Ru(IV) . В результате нагревания в токе хлора при 700°C β -форма превращается в α -форму [52]; этот необратимый переход происходит при 450°C . При низких температурах $\alpha\text{-RuCl}_3$ приобретает антиферромагнитные свойства, точка Нееля лежит при 30 K [53]; у $\beta\text{-RuCl}_3$ более низкая магнитная восприимчивость при всех температурах [53]. α -Форма имеет слоистую решетку и изоморфна фиолетовому CrCl_3 . Первоначально сообщалось [53], что в β -форме осуществляется тетраэдрическая координация, но позднее было показано [54], что координация — октаэдрическая с довольно малым ($2,83\text{ \AA}$) расстоянием Ru—Ru .

При выпаривании раствора RuO_4 в соляной кислоте и пропускании хлористого водорода образуется красное вещество, формулу которого обычно записывают как $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Продажный гидратированный хлорид рутения содержит примеси, в частности полимерные хлоро- и гидроксохлоро-комплексы рутения(IV). Интенсивно-

красный раствор темнеет при стоянии вследствие гидролиза. Из продажного препарата при восстановлении ртутью в разбавленной соляной кислоте получают растворы, содержащие Ru(III) , который на воздухе окисляется до Ru(IV) ; в растворе, подвергнутом восстановлению, обнаружено присутствие ионов $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и *цис*- и *транс*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

Трибромид рутения получен только в загрязненном виде при выпаривании растворов RuO_4 и RuO_2 в бромистоводородной кислоте. Гигроскопичные кристаллы трибромида растворяются в воде с образованием коричневого раствора, в котором при прибавлении бромид-ионов образуются бромид-комплексы. Если к растворам хлорида рутения(III) добавляют иодид калия, выпадает черный три-иодид RuI_3 . Он нерастворим в воде и легко окисляется с выделением иода.

Среди дигалогенидов рутения надежно установлено существование, по-видимому, только RuBr_2 . Под действием гипофосфита или при электролитическом восстановлении RuCl_3 можно получить голубой раствор, в котором, вероятно, содержится RuCl_2 . О появлении этого голубого окрашивания сообщили в 1804 г. Фуркруа и Вокелен. В результате каталитического восстановления спиртового раствора RuBr_3 водородом образуется голубовато-фиолетовый раствор, из которого можно выделить черные кристаллы RuBr_2 [55]. Восстановление RuI_3 в спиртовом растворе при аналогичных условиях приводит к голубому раствору, возможно содержащему RuI_2 [55]. Согласно данным работы [56], спектр голубых растворов Ru(II) в HCl можно объяснить присутствием плоских ионов $[\text{RuCl}_4]^{2-}$. В таких растворах рутений окисляется водой до Ru(III) ; кинетика этого окисления изучена авторами работы [57].

В работе [58] сообщалось, что в растворах тригалогенидов рутения при обработке фосфорноватистой кислотой появляются моногалогениды RuCl , RuBr и RuI , однако из этих растворов в твердом виде не было выделено ни одного соединения.

Оксиды

Термохимия оксидов рутения рассмотрена в работе [59].

Четырехокись рутения образуется при нагревании подкисленного, содержащего рутений раствора с сильными окислителями, например KMnO_4 , HIO_4 , Ce(IV) или Cl_2 . Четырехокись рутения можно приготовить и из металла, нагревая рутений с перекисью натрия или расплавленной смесью гидроокиси и нитрата калия и обрабатывая Cl_2 или KMnO_4 раствор полученного плава в кислоте. RuO_4 образует желтые кристаллы, умеренно растворимые в воде (2,03 г на 100 г H_2O при 20°C) и очень хорошо растворимые в четыреххлористом углероде. Это соединение рутения летуче (т. кип. 40°C), токсично, оказывает раздражающее действие на глаза, поэтому с ним следует обращаться особо осторожно. RuO_4 имеет тетраэдрическую конфигурацию, менее устойчива, чем OsO_4 , и при нагревании выше 180°C образует RuO_2 и кислород; реакция идет со взрывом. Четырехокись рутения — сильный окислитель, восстанавливающийся под действием HCl до Ru(IV) , а в щелочном растворе до Ru(VI) с образованием рутенат-иона $[\text{RuO}_4]^{2-}$. Раствор RuO_4 в четыреххлористом углероде применяли для специальных реакций окисления в органической химии [60, 61]. Молекулы с донорными свойствами, например NH_3 , пиридин, PF_3 и NO , образуют с RuO_4 черные гигроскопичные аддукты. Можно указать состав некоторых из них: $\text{RuO}_4 \cdot \text{PF}_3$, $(\text{RuO}_4)_2 \cdot \text{PF}_3$, $\text{RuO}_4(\text{NO})_2$; структуры этих соединений не известны.

Как было показано, трехокись RuO_3 существует в парообразном состоянии при 1200°C , но в твердом состоянии она не выделена. Темно-синюю двуокись RuO_2 можно получить нагреванием металла или RuCl_3 в кислороде при 1000°C . Обычно она содержит примесь Ru_2O_3 . Кислоты не действуют на RuO_2 на холоду. Низкий магнитный момент (0,78 при 278 К) по сравнению со значениями 2,8—3,0 м. Б., найденными для большинства соединений Ru(IV) , говорит о взаимодействии металл—металл, однако расстояние Ru—Ru (3,11 Å) не особенно мало [62]. В результате восстановления водного раствора RuO_4 водородом образуется моногидрат $\text{RuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, или RuO(OH)_2 ,

который можно получить также нагреванием RuO_4 в токе водорода.

Опубликованы сообщения о приготовлении оксидов Ru_2O_5 , Ru_2O_3 и RuO , однако сомнительно, что хотя бы один из них был получен в твердом виде в близком к чистому состоянии. Утверждают, что черная гидроокись Ru(OH)_3 осаждается при прибавлении щелочи к раствору трихлорида рутения, однако осадок трудно отмыть от щелочи, получающийся продукт весьма нестоек и легко окисляется на воздухе до Ru(IV) .

*Соединения с серой, селеном, теллуrom
и фосфором*

Нагреванием металлического рутения с соответствующим халькогеном можно получить RuS_2 , RuSe_2 и RuTe_2 . Все эти соединения имеют структуру пирита. Сульфид рутения встречается в природе в виде минерала лаурита, содержащего небольшие количества осмия. При длительном пропускании сероводорода через раствор RuCl_3 выпадает желтовато-коричневый осадок RuS_2 . Его легче выделить в виде черного осадка при обработке раствора K_2RuCl_6 сероводородом при 80°C . Сообщалось, что сульфиды RuS_3 и RuS_6 осаждаются сероводородом из растворов, содержащих рутений, при 0°C , однако в действительности эти продукты являются полисульфидами или, что более вероятно, смесями RuS_2 и элементарной серы.

Дифосфид RuP_2 образуется из элементов при температурах выше 650°C и сохраняет устойчивость при давлении паров фосфора в 1 атм до 900°C [63.] Он имеет структуру марказита. Известны низшие фосфиды Ru_2P и RuP , изоструктурные Co_2P и FeP соответственно.

Тройные соединения RuAsS , RuAsSe , RuAsTe , RuSbS , RuSbSe и RuSbTe получены спеканием при $700—900^\circ\text{C}$ прессованных таблеток из тщательно перемешанных компонентов. Структура этих соединений аналогична структуре арсенипирита FeAsS ; они диамагнитны, не имеют металлического характера и по электропроводности относятся к полупроводникам [64].

2.3. Оксо- и гидроксогалогениды

В литературе описан ряд оксо- и гидроксогалогенидов рутения. Светло-зеленые кристаллы RuOF_4 можно получить, обрабатывая металлический рутений смесью трехфтористого брома и брома [65]. Темно-коричневый RuOHCl_3 можно приготовить из RuO_4 и соляной кислоты [66]. Ru_2OCl_6 и Ru_2OCl_5 синтезируют, пропуская через раствор RuCl_3 хлор [53]. Фиолетовое окрашивание, появляющееся при взаимодействии Ru(IV) в хлорной кислоте с хлорид-ионами, авторы работы [67] объяснили образованием $\text{Ru(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, который, возможно, имеет тримерное строение. При гидролизе $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ выделен гидроксохлорид $\text{RuOH(H}_2\text{O)Cl}_2$.

2.4. Комплексы рутения(—II)

Электронная конфигурация рутения в тетраэдрических комплексах Ru(—II) соответствует электронной конфигурации следующего инертного газа, поэтому эти комплексы должны быть термодинамически устойчивы. Ряд известных комплексов Ru(—II) ограничен анионами $[\text{Ru(CO)}_4]^{2-}$, $[\text{Ru(P—P)}_2]^{2-}$ ($\text{P—P} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) и $[\text{Ru(PF}_3)_4]^{2-}$. Первый из этих комплексов лучше всего получать действием натрия на $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в жидком аммиаке; при испарении полученного раствора выделяется светло-желтый осадок, вероятно $\text{Na}_2[\text{Ru(CO)}_4]$ [68]. В результате обработки этого осадка фосфорной кислотой образуется гидридный комплекс $\text{H}_2\text{Ru(CO)}_4$. Комплекс $[\text{Ru(P—P)}_2]^{2-}$ получен в качестве промежуточного продукта при синтезе *цис*- $[\text{H}_2\text{Ru(P—P)}_2]$ [69]. Известен также комплекс с трехфтористым фосфором $\text{K}_2[\text{Ru(PF}_3)_4]$.

2.5. Комплексы рутения(0)

Карбонилы

Первое сообщение о пентакарбониле Ru(CO)_5 и трехъядерном додекакарбониле $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ появилось в 1936 г. Пентакарбонил можно получить с довольно низким выходом (10%) нагреванием порошка рутения при 180°C с

окисью углерода под давлением 200 атм [70]. Кроме того, его можно синтезировать нагреванием при 170°C в течение 24 ч смеси RuI_3 с избытком серебряной пудры в атмосфере окиси углерода под давлением 450 атм. Летучий Ru(CO)_5 можно извлечь из газовой фазы с помощью охлаждаемой ловушки; образующийся в этом синтезе $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ можно экстрагировать бензолом [70]. Пентакарбонил представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. -22°C), легко растворимую в органических растворителях. ИК-спектр этого соединения позволяет предположить, что его структура отвечает тригональной бипирамиде [71].

Додекакарбонил рутения, которому первоначально приписывали формулу $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, можно синтезировать, как описано выше, или нагреванием Ru(CO)_5 в бензоле, или обработкой раствора RuCl_3 в метаноле цинком и окисью углерода (10 атм) при 65°C , выход 75%. Он образует оранжевые кристаллы (т. пл. $154-155^\circ\text{C}$), умеренно растворимые в органических растворителях. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ изоморфен и изоструктурен $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, представляющему собой кластер с атомами металла в вершинах равностороннего треугольника и концевыми группами CO . Реакции $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ рассмотрены в статье [72].

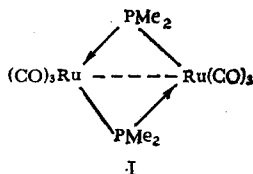
Наряду с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ из Ru(CO)_5 образуется с низким выходом полимерный карбонил $[\text{Ru(CO)}_n]_n$. Он образует растворимые в спирте зеленые кристаллы неизвестной структуры. Описаны смешанные карбонилы $\text{Fe}_2\text{Ru(CO)}_{12}$, $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_2\text{Os(CO)}_{12}$ и $\text{RuOs}_2(\text{CO})_{12}$.

Известны карбонильный кластер $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ и родственные соединения типа «карбонилкарбидных кластеров» $\text{Ru}_6\text{C(CO)}_{17}$ и $\text{Ru}_6\text{C(CO)}_{14}$ аренов [72]. Рентгеноструктурное исследование комплекса, содержащего мезитилен, показало, что атом карбидного углерода расположен вблизи от центра незначительно искаженного октаэдра из атомов рутения, каждый из которых имеет восьмерную координацию. Ковалентный радиус Ru(0) в этом комплексе равен $1,45 \text{ \AA}$ (ср. $1,42 \text{ \AA}$ в $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) [73].

Фосфин- и арсинкарбонильные комплексы

Комплексы $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)_2$ можно получить при взаимодействии $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$) с порошкообразным цинком и CO. Эти соединения растворимы в органических растворителях и не подвергаются тримеризации. Имеются данные, свидетельствующие о том, что структура указанных соединений отвечает тригональной бипирамиде, в которой группы CO занимают экваториальные положения. При взаимодействии фосфин- и арсинкарбонильных комплексов с галогенами происходит окисление и отщепляется одна группа CO, в результате чего получают комплексы $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [74]. При реакции $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ с HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) образуются $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{X}]\text{X}$ и $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{HgX}]\cdot\text{HgX}_3$ [75].

Додекакарбонил $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ реагирует с PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, n\text{-Bu}, \text{OC}_6\text{H}_5$) с образованием $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_3$ [76, 77], однако с Me_2PPh_2 образуется димерный комплекс (I) [76].



$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$ реагирует с галогенами с образованием $\text{Ru}_2\text{X}_4(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ и $\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, а при реакции его с CO (150 атм, 150° C) получается весьма реакционноспособный $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ [77].

В реакциях $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с тетрадентатными лигандами $[o\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4]_3\text{P}$ (QP) и $[o\text{-Ph}_2\text{AsC}_6\text{H}_4]_3\text{As}$ (QAS) образуется $\text{RuCO}(\text{QP})$ и $\text{RuCO}(\text{QAS})$ [72]. Известно соединение *транс*- $[\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Ru}(\text{CO})_3$ [78].

Фосфиновые комплексы

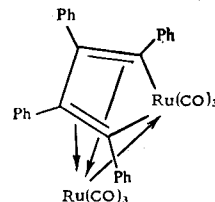
Описаны комплексы $\text{Ru}(\text{PF}_3)_5$ [79] и $\text{Ru}(\text{P}-\text{P})_2$ ($\text{P}-\text{P} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) [69]; первый из них можно рассматривать как производное $\text{Ru}(\text{CO})_5$, в котором все группы CO замещены на PF_3 . Второй комплекс находится в тау-

томерном равновесии с шестикоординационным гидридо-комплексом $\text{Ru}(\text{II}) \text{RuH}(\text{CH}_2\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$ ($\text{P}-\text{P}$), однако в реакции он вступает в форме комплекса $\text{Ru}(0) \text{Ru}(\text{P}-\text{P})_2$ [69].

 π -Комплексы

Образование связи между олефинами или ароматическими системами и атомом металла в этих комплексах обычно объясняют взаимодействием π -электронов органического лиганда и орбиталей металла. Для рутения известен ряд олефиновых комплексов: циклооктатриен-1,3,5-бициклооктадиен-2,4-рутений $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{RuC}_8\text{H}_{10}$, циклооктадиен-1,5-циклогептатриенрутений $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_8$, норборнадиен-циклогептатриенрутений $\text{C}_7\text{H}_8\text{RuC}_7\text{H}_8$ и бензолциклогексадиен-1,3-рутений $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_8$ [80, 81].

Можно привести много примеров карбонильных комплексов $\text{Ru}(0)$, содержащих ненасыщенные углеводороды; так, в работе [72] описаны следующие соединения: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ ($\text{C}_8\text{H}_{12} =$ циклооктадиен-1,3), $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_8 =$ циклогексадиен-1,3), $(\text{R}_4\text{C}_4\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_3$ ($\text{R}_4\text{C}_4\text{CO} =$ четырехзамещенный циклопентадиенон; $\text{R} = \text{Ph}$ или CF_3), $\text{C}_8\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ ($\text{C}_8\text{H}_8 =$ циклооктатетраен), $\text{C}_8\text{H}_8\text{Ru}_2(\text{CO})_6$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ и $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ru}_3(\text{CO})_4$. Синтезированы следующие комплексы с дифенилацетиленом (Ph_2C_2) : $(\text{Ph}_2\text{C}_2)\text{Ru}_3(\text{CO})_9$, $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_6$, $(\text{Ph}_2\text{C}_2)\text{Ru}_2(\text{CO})_6$, $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8$, $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_7$ и $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Ru}(\text{CO})_4$. Структуры нескольких из этих соединений сходны со структурами аналогичных комплексов железа, поэтому было высказано предположение, что $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ имеет структуру II [72]. С 4,4'-дихлорфенилацетиленом образуются комплексы



$[(C_6H_5)_2C_2]_3Ru_3(CO)_9$ и $[(C_6H_5)_2C_2]_2Ru_3(CO)_8$. При действии на циклооктатетраеновый комплекс $C_8H_8Ru(CO)_3$ гексафторацетилен и других реакционноспособных соединений происходят реакции 1,2-присоединения, в то время как при действии этих реагентов на диеновые системы обычно происходит 1,4-присоединение [82].

2.6. Комплексы рутения(I)

При реакции галогенидов Ru(III) с окисью углерода под давлением были получены полимерные соединения $[RuCOBr]_n$ и $[Ru(CO)_xI]_n$ [83, 70]. Циклопентаденильный комплекс $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ можно синтезировать из $Ru(CO)_2I_2$ и циклопентаденида натрия [84]. Описаны карбонилгидриды $H_4Ru_4(CO)_{12}$ и $H_2Ru_4(CO)_{13}$; их ИК-спектры согласуются с наличием в комплексах мостика Ru—H—Ru [85]. Сообщалось о получении нитрозильных комплексов, содержащих лиганд NO^+ : $[RuNOX_2]_n$ ($X = Br, I$), $RuNOI_2py_2$, $RuNOI_2bipy$ и $RuNOI_2Ph_2MeAs$ [86].

2.7. Комплексы рутения(II)

Для рутения(II) известно большое число комплексов, некоторые из них весьма устойчивы; координационное число рутения в этих комплексах почти неизменно равно шести. Все комплексы диамагнитны, что говорит о низкоспиновой электронной конфигурации Ru(II) (t_{2g})⁶. Обычно комплексы Ru(II) получают восстановлением хлорида Ru(III) или галогено-комплексов Ru(III) или Ru(IV) в присутствии соответствующего лиганда. Акво-ион $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ можно выделить в виде солей с BF_4^- или *n*-толуолсульфонат-ионом, но не с перхлорат-ионом, который восстанавливается акво-ионом. Значение E_0 для системы Ru(III)/Ru(II) равно $-0,25$ В [87].

В качестве лигандов в комплексы могут входить Cl^- , CN^- , NH_3 , *ep*, азотсодержащие гетероциклы и третичные фосфины, арсины и стибины. Получено много катионных, нейтральных и анионных нитрозильных комплексов Ru(II), число последних превышает число нитрозильных

комплексов любого другого элемента. Описан ряд карбонильных и гидридных комплексов. Особый интерес представляют недавно открытые комплексы, содержащие координированный молекулярный азот.

Галогенидные и цианидные комплексы

Очень прочный комплекс $K_4[Ru(CN)_6]$ получается при действии KCN на K_2RuO_4 или хлорид Ru(III). Сообщалось о нескольких соединениях, содержащих анионы $[RuCl_4]^{2-}$ и $[RuCl_5H_2O]^{3-}$, но они не были достаточно надежно идентифицированы.

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Известен ряд комплексов гексаминового типа: $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ [88], $[Ru(en)_3]Br_2$ [89], $[Ru(bipy)_3]X_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, Br, I, ClO_4, NO_3, n = 6; X = OH, n = 8; 2X = CO_3, n = 10$) [90], $[Ru(phen)_3]Cl_2$ [90], $[Ru(terpy)_2]Cl_2$ [91], $[Ru(NH_3)_2phen_2]I_2$, $[Ru(enphen)_2]I_2$, $[Rupy_2phen_2] \cdot (ClO_4)_2$, $[Ru(NH_3)_2py_2bipy](ClO_4)_2$, $[Rupybipyterpy] \cdot (ClO_4)_2$, $[Rupy_4bipy](ClO_4)_2$ [92] и $[Ru(o-C_5H_4NCH_2NH_2)_3] \cdot Cl_2$ [93]. Красный комплекс $[Rubipy_3]Cl_2$ чрезвычайно устойчив, на него не действует нагревание до 300° С, обработка кипящей HCl или 50%-ной KOH. Оптические изомеры этого комплекса не рацемизируются на холоду и медленно рацемизируются при 90° С. Катион *cis*- $[Rupy_2phen_2]^{2+}$ расщеплен на энантиомеры, из которых получены оптически активные монозамещенные производные [94].

Все комплексы с менее чем 6 молекулами NH_3 , кроме $Ru(NH_3)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ [95], содержат или NO (см. разд. «Нитрозильные комплексы»), или группы SO_2 , HSO_3^- или SO_3^{2-} , выступающие в роли монодентатных лигандов. Комплексы второго типа получены при действии $NaHSO_3$ на амминные комплексы Ru(III); к их числу относятся $[Ru(NH_3)_5SO_3] \cdot 2H_2O$, $[Ru(NH_3)_5SO_2]X_2$ ($X = Cl, Br, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$), $[Ru(NH_3)_4(SO_3H)_2]$, $[Ru(NH_3)_4SO_2X]X$ ($X = Cl, Br$) и $Na_4[Ru(NH_3)_2(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ [95].

В литературе описаны следующие комплексы с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом: $[Rubipy_2X_2]$ ($X = Cl,$

Br, I, $1/2\text{C}_2\text{O}_4$) [96], $[\text{Ruphen}_2\text{X}_2]$, $[\text{Rupy}_3\text{bipyCl}]\text{Cl}$, $[\text{Rupy}_2\text{X}_2\text{chel}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{chel} = \text{bipy}, \text{phen}$), $[\text{RupyClphen}_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rupy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{bipy}]$, $[\text{RuterpybipyCl}]\text{ClO}_4$, $[\text{Ruchel}(\text{acac})_2]$, $[\text{Ruphen}_2\text{acac}]\text{ClO}_4$, $[\text{Rupy}_2\text{acac}\cdot\text{bipy}]\text{ClO}_4$, $[\text{Rupy}(\text{H}_2\text{O})\text{phen}_2](\text{ClO}_4)_2$ [92] и $[\text{Rubipy}_2\cdot(\text{CN})_2]$ [97]. Известен аддукт фталоцианинового комплекса Ru(II) с двумя молекулами анилина [98]. Авторы работы [99] исследовали антибактериальную активность ряда комплексов Ru(II) с 1,10-фенантролином и его производными.

Пентаммин $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ реагирует в водном растворе с газообразным азотом с образованием $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$, в котором молекула N_2 связана с металлом одним концом, как CO в карбонилах. В качестве источника координированной молекулы N_2 используются также NH_3 , NH_2NH_2 и N_3^- [100]. Этот комплекс можно превратить в димер $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N}_2-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$; оба соединения более устойчивы к окислению, чем амминаты Ru(II). Окисление сопровождается количественным отщеплением N_2 . Комплексы Ru(II) представляют собой единственный пример комплексов с N_2 , в которых с помощью боргидрида удаётся восстановить азот до NH_3 . Таким образом, эти соединения являются ближайшими известными аналогами биологических систем фиксации азота. При фиксации азота с помощью металлофермента нитрогеназы происходит координация N_2 с ионом металла, находящимся в активном центре фермента, а далее координированный азот восстанавливается до NH_3 , который удаляется из комплекса, так что становится возможной повторная координация N_2 [101]. Бензонитрильный комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NCPH})]\text{Br}$ аналогичен комплексу с N_2 в том смысле, что в обоих комплексах содержится система $\text{Ru}-\text{N}\equiv$; это соединение можно окислить в соответствующий комплекс Ru(III) [102].

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

Комплексы с указанными лигандами довольно многочисленны; соединения, содержащие CO или H, рассмотрены в разд. «Карбонильные комплексы» и «Гидридные комплексы». С монодентатными лигандами описаны комплексы $[\text{RuX}_2(\text{MR}_3)_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{M} = \text{P}, \text{As}$) [103], димерные соединения с хлоро-мостиком $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$ [103]

и пятикоординационные комплексы $\text{RuCl}_2(\text{MPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{P}, \text{Sb}$) [104], которые имеют конфигурацию тетрагональной пирамиды, а свободное шестое положение октаэдра заблокировано в них фенильным кольцом. С бидентатными лигандами $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) и $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ получены *цис*- и *транс*- $\text{RuCl}_2(\text{P}-\text{P})_2$ ($\text{P}-\text{P} =$ бидентатный дифосфин) [103], в то время как с $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ образуется *транс*- $\text{RuX}_2(\text{As}-\text{As})_2$ ($\text{As}-\text{As} =$ диарсин) [105].

Нитрозильные комплексы

Группировка RuNO встречается в катионных, анионных и нейтральных октаэдрических комплексах. Она исключительно устойчива к действию кислотных реагентов и окислителей; присутствие этой группировки можно установить по наличию в ИК-спектре интенсивной полосы в области $1930-1845\text{ см}^{-1}$ [106]. Нитрозильную группу рассматривают как положительно заряженный лиганд NO^+ ; полагают, что нейтральная NO-группа отдает электрон Ru(III) и в результате образуется комплекс Ru(II), содержащий NO^+ . Короткое расстояние Ru—N, колеблющееся в пределах $1,70-2,07\text{ \AA}$ в зависимости от комплекса, согласуется с представлением об образовании связи $\text{Ru}=\overset{+}{\text{N}}=\text{O}$. Группа NO образует с рутением π -связь и обладает сильным трансвлиянием [107]. В качестве реагентов для синтеза нитрозильных комплексов применяют HNO_3 , KNO_2 , NO_2 и NO. Цвет нитрозильных комплексов варьируется от желтого, оранжевого и красного до коричневого и черного.

Известно более ста нитрозильных комплексов Ru(II); полный перечень типов соединений и ссылки на литературу приведены в книге Гриффита [108]. Во всех комплексах присутствует только одна группа NO; остальные места могут быть заняты самыми разными лигандами: анионами Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , NO_3^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , оксалат-, ацетилацетонат- и диалкилдитиокарбамат-ионами или нейтральными лигандами H_2O , NH_3 , *py*, *ep*, *bipy*, *phen*, *terpy*, PR_3 , AsR_3 , SbR_3 и R_3PO . Темно-красную соль $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ впервые получил в 1847 г. Клаус; ее можно приготовить, нагревая рутений с KOH и KNO_3 и растворяя полученный продукт в HCl. Известны анало-

гичные комплексы $K_2[RuNOX_5]$ ($X = Br, I, SCN, CN$) и оксалато-комплексы $K_2[RuNO(C_2O_4)_2Cl]$ и $K_2[RuNO(C_2O_4)_3]$. Идентифицированы все члены ряда хлоро-комплексов от $[RuNOCl(H_2O)_4]^{2+}$ до $[RuNOCl_5]^{2-}$ и изучены их ИК-спектры [109]. К главным типам нитрозильных комплексов относятся следующие: $[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$ [110], $[RuNO(NH_3)_5]^{3+}$ [111], $[RuNO(NH_3)_4X]^{2+}$ ($X = Cl, Br, I, NO_3, NO_2$) [112], $[RuNOCl_3L_2]$ ($L = PR_3, AsR_3, SbR_3; 2L =$ диарсин, *bipy*, *phen*) [113] и $[RuNOX_3]_n$ [112].

В соединениях типа $[RuNONO_2L_2OH]$ прочность связи $Ru-N$ уменьшается по мере усиления донорных свойств L в ряду $H_2O < NH_3 < py < n-Bu_3PO$ [114]. Рентгеноструктурное исследование диэтилдитиокарбаматного комплекса $[RuNO(S_2CNET_2)_3]$ показало [115], что координационное число металла в нем равно не семи, а шести, причем одна из дитиокарбаматных групп, находящаяся в *цис*-положении к NO -группе, занимает в октаэдре только одно координационное место.

Карбонильные комплексы

В большинстве карбонильных комплексов $Ru(II)$ присутствует ковалентно связанный с металлом галоген, однако в состав таких комплексов могут входить и другие отрицательно заряженные лиганды, например диалкилдитиокарбамат-ионы. Карбонилхлоридные комплексы получают довольно легко: обычно при действии CO , контролируемом присутствием хлорид-ионов, на спиртовые растворы продажного $RuCl_3 \cdot 3H_2O$. В ряде случаев источником CO может служить муравьиная кислота; например, при взаимодействии смеси соляной и муравьиной кислот с хлоридом $Ru(III)$ образуется $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$. В табл. 8 перечислены типы карбонильных комплексов. Большинство соединений окрашено в желтый цвет, некоторые бесцветны, а некоторые имеют оранжевую или коричневую окраску.

Соединения типа $[Ru(CO)_2X_2]_n$ представляют собой полимеры с галогено-мостиками; иодо-комплекс реагирует со многими лигандами, давая мономерные комплексы $Ru(CO)_2I_2L_2$. Соединение $Ru(CO)_4I_2$ имеет *цис*-конфигурацию, а для $Ru(CO)_2X_2(PR_3)_2$ известны *цис*- и *транс*-

Соединение	Литература
$Ru(CO)_4X_2$ ($X=Cl, I$)	<i>Corey E. R., Evans M. V., Dahl L. F., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 926 (1962); Porri L., Gallazzi M. C., Colombo A., Allegra G., Tetrahedron Letters, 1965, 4187</i>
$[Ru(CO)_2X_2]_n$ ($X=Cl, Br, I, NO_2$)	<i>Manchot W., König F., Ber., 57, 2130 (1924); Candlin J. P. Joshi K. K., Thomson D. T., Chem. Ind. (London), 1966, 1960; Collman J. P., Roper W. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 4008 (1965)</i>
$[Ru(CO)_2Cl_4]^{2-}$	<i>Halpern J., James B. R., Kemp A. L. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 5142 (1966)</i>
$[Ru(CO)_2X_2(SnX_3)_2]^{2-}$ ($X=Cl, Br$)	<i>Stephenson T. A., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945 (1966); Kingston J. V., Jamieson J. W. S., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 133 (1967)</i>
$Ru(CO)_2(R_2NCS_2)_2$ $RuCO(R_2NCS_2)_2$ $Ru(CO)_3I_2PPh_3$	<i>Kingston J. V., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2709 (1966)</i>
$Ru(CO)_3IPMe_2$ $Ru(CO)_2I_2L_2$ ($L=NH_3, py, PPh_3, AsMePh_2$)	<i>Candlin J. P., Joshi K. K., Thomson D. T., Chem. Ind. (London), 1966, 1960</i>
$Ru(CO)_2X_2(MPh_3)_2$ ($X=Cl, Br, I; M=P, As, Sb$)	<i>Irving R. J., J. Chem. Soc., 1956, 2879</i>
$Ru(CO)_2X_2L_2$ ($X=Cl, I; L=py, \beta-pic, PR_3$) $RuCOX_2(PR_3)_3$	<i>Irving R. J., J. Chem. Soc., 1956, 2879; Stephenson T. A., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945 (1966)</i>
($X=Cl, Br, I, SCN$)	<i>Tam же</i>
$Ru(CO)_2X_2(PR_3)_3$ ($X=Cl, Br, I$)	<i>Chat J., Shaw B. L., Field A. E., J. Chem. Soc., 1964, 3466; Jenkins J. M., Lupin M. S., Shaw B. L., J. Chem. Soc. A, 1966, 1787</i>
$[RuCO(S_2CNR_2)_2]_n$	<i>Jenkins J. M., Lupin M. S., Shaw B. L., J. Chem. Soc. A, 1966, 1787</i>
$Ru(CO)_2X_2L_2$ ($X=Cl, Br; L=PhNH_2; 2L=phen, bipy$)	<i>Kingston J. V., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2709 (1966)</i>
$Ru(CO)_2(o-SC_6H_4NH_2)$ $[Ru(CO)_2(SeT_2)_3SnCl_3]^+$ $[Ru(CO)_2X_2(SnX_3)_2]^{2-}$ ($X=Cl, Br$)	<i>Kingston J. V., Jamieson J. W. S., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 133 (1967)</i>
$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2HgX]HgX_3$ ($X=Br, I$)	<i>Tam же</i>
	<i>Tam же</i>
	<i>Tam же</i>
	<i>Collman J. P., Roper W. R., Chem. Commun., 1966, 244</i>

Продолжение табл. 8

Соединение	Литература
$C_5H_5Ru(CO)_2Br$	<i>Fischer E. O., Müller J., Ber., 96, 3217 (1963)</i>
$RuCO$ диен Cl_2 (диен= C_7H_8 , C_8H_{12})	<i>Robinson S. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1966, 300</i>
$RuCOCl_2py_3$ $(Me_3Sn)_2Ru(CO)_4$	Там же <i>Bruce M. I., Stone F. G. A., Angew. Chem. Int. Edn., 7, 427 (1968)</i>
$Ru(CO)_2(PR_3)_2(MMe_3)_2$ ($M=Si, Sn$)	Там же

изомеры. Описано несколько карбонильных комплексов со связями $Ru-M$ (где $M = Hg, Si$ или Sn) [72].

π -Комплексы

Помимо CO , ряд других лигандов, образующих π -связи, дают комплексы с $Ru(II)$. Рутеноцен $Ru(C_5H_5)_2$ получают из хлорида $Ru(III)$ и циклопентадиенида натрия в тетрагидрофуране. Это — светло-желтое вещество, плавящееся при $200^\circ C$; его теплоты плавления, испарения и возгонки равны соответственно 4,75, 12,9 и 17,6 ккал/моль [116]. В отличие от ферроцена в рутеноцене циклопентадиенильные кольца находятся по отношению друг к другу в заслоненной (призматической) конфигурации. Ацетилрутеноцен и ацилрутеноцены можно получить по реакции Фриделя—Крафтса; диацетилрутеноцен и дибензоилрутеноцен имеют заслоненную конфигурацию рутеноцена. В триметилсилилрутеноцене $C_5H_5RuC_5H_4SiMe_3$ кислотное расщепление связи $C-Si$ происходит с большей скоростью, чем в аналогичных соединениях осмия и железа. Изучена кинетика сольволиза α -рутеноценилэтилацетата. Химия ферроцена, рутеноцена и осмоцена рассмотрена в обзоре [116].

Циклопентадиенильные соединения $C_5H_5Ru(CO)_2X$ ($X = Br, I$) синтезируют действием галогена на $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ [84]. Кроме того, известны комплексы $[C_5H_5Ru(CO)_2C_2H_4]^+$ и $C_5H_5Ru(CO)_2R$ ($R = Me, Et$)

[84, 117]. бис-(Инденильный) комплекс $Ru(C_9H_7)_2$ можно прогидрировать до бис-(тетрагидроинденил)рутения(II) $Ru(C_9H_{11})_2$. Согласно спектроскопическим данным [118], в обоих комплексах пятичленные кольца связаны с атомом металла π -связями; кристаллическая структура $Ru(C_9H_7)_2$ описана в статье [119].

Желтые бензолные и мезитиленовые комплексы $[(C_6H_6)_2Ru](ClO_4)_2$ и $[(C_6H_3Me_3)_2Ru](ClO_4)_2$ можно получить по реакции Фриделя—Крафтса; при взаимодействии бензолного комплекса с $LiAlH_4$ образуется смесь дициклогексаденилрутения(II) $Ru(C_6H_7)_2$ и изомерного комплекса $Ru(0) C_6H_6RuC_6H_8$ [120].

Известен ряд комплексов с диенами: $[C_8H_{12}RuCOCl_2]_2$ ($C_8H_{12} =$ циклооктадиен-1,5), $[C_8H_{12}RuX_2]_n$ ($X = Cl, Br, I$), $C_8H_{12}RuCl_2 \cdot n-NH_2C_6H_4Me$, $[C_7H_8RuCl_2]_n$ ($C_7H_8 =$ норборнадиен), $C_7H_8RuCl_2 \cdot n-NH_2C_6H_4Me$ и $C_7H_8Ru(PPh_3)_2X_2$ ($X = Cl, Br$) [121].

Гидридные комплексы

В гидридных комплексах переходных металлов имеются ковалентные связи $M-H$, для которых не характерны ионизация или гидролиз. Большинство гидридных комплексов относится к типу MH_xL_y ($L = CO, X^-$, циклопентаденил, PR_3). Следует отметить, что L должен создавать сильное кристаллическое поле, чтобы стабилизировать гидридный комплекс металла, находящегося в низкой степени окисления — в случае рутения, как правило, в степени окисления II. Гидридные комплексы обычно получают восстановлением или протонированием подходящего комплекса. В спектрах ЯМР комплексов, содержащих атом водорода, связанный с переходным металлом, наблюдается положительный химический сдвиг (по шкале τ), очень значительный по сравнению с наблюдаемым для соединений, в которых водород связан с непереходными элементами. В ИК-спектрах гидридных комплексов проявляются две интенсивные полосы в области 2250—1700 cm^{-1} и 850—660 cm^{-1} , отвечающие соответственно валентным и деформационным колебаниям связи $M-H$. В ИК-спектрах карбонилгидридов иногда трудно сделать точное отнесение этих полос. При замещении PPh_3 на CO заметно возрастает

стойкостью гидридных комплексов к нагреванию и окислению. Гидриды переходных металлов рассмотрены в обзоре [122]*.

В табл. 9 приведен перечень гидридных комплексов

Таблица 9

ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II)

$H_2Ru(CO)_4^a$	
$H_2Ru_3(CO)_{12}^a$	
$H_2Ru_4(CO)_{13}^a$	
$H_4Ru_4(CO)_{12}^a$	
<i>цис-</i> и <i>транс</i> - $H_2Ru(P-P)_2^b$	
<i>транс</i> - $HRuX(P-P)_2^b$	(X=Cl, Br, I, SCN)
<i>цис-</i> и <i>транс</i> - $HRuR(P-P)_2$	(P=Me, Et, Ph)
$HRuX(CO)_2(PR_3)_3^b$	(X=Cl, Br, I; R=Ph, Et, Ph)
$HRu(CO)_2(C_5H_5)_3^b$	
$HRuCl(PPh_3)_3^b$	
$[H\{Ru(CO)_2(C_5H_5)\}_2]^{+b}$	
$H_2Ru(CO)_2(PR_3)_2^a$	(P = Et, Ph)

^a Bruce M. I., Stone F. G. A., Angew. Chem., Int. Edn., 7, 427 (1968).

^b Chatt J., Hayter R. G., J. Chem. Soc., 1961, 2605; 1963, 6017. (P-P)=дифосфин $R_2PCH_2CH_2PR_2$ или $o-C_6H_4(PEt_2)_2$.

^b Chatt J., Science, 160, 723 (1968).

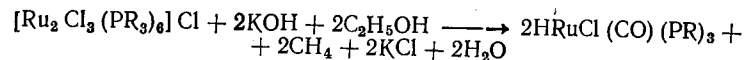
Ru(II). Карбонилгидрид железа $H_2Fe(CO)_4$ известен уже давно, тем не менее сообщение о его рутениевом аналоге $H_2Ru(CO)_4$ появилось сравнительно недавно [68]. Он представляет собой очень нестойкую бесцветную жидкость, быстро разлагающуюся при температурах выше $-40^\circ C$ до красновато-коричневого вещества, вероятно $H_2Ru_3(CO)_{12}$. В спектре ЯМР $H_2Ru(CO)_4$ в области сильного поля наблюдается сигнал гидридных протонов при $\tau = 17,6$; полоса, отвечающая валентным колебаниям Ru—H, находится при 1980 см^{-1} . Этот комплекс дает с фосфинами соединения $H_2Ru(CO)_2(PR_3)_2$ (R = Et, Ph), которые обычно получают восстановлением $Ru(CO)_2Cl_2(PR_3)_2$ с помощью $LiAlH_4$. Реакция взаимодействия таких гидридов с хлорсодержащими растворителями типа CCl_4 приводит к галогено-комплексам $Ru(CO)_2Cl_2(PR_3)_2$ [72]. Многоядерный карбонилгидрид $H_4Ru_4(CO)_{12}$ приготавливают, дей-

* Дополнительно можно рекомендовать монографию «Гидриды переходных металлов», М., «Мир», 1975.— *Прим. ред.*

ствуя CO и водородом на обработанные CO растворы $RuCl_3$ в присутствии порошка серебра [72].

При реакции боргидрида натрия с $(C_5H_5)Ru(CO)_2I$ получается бесцветная жидкость — циклопентадиенилгидридный комплекс $HRu(CO)_2(C_5H_5)$. Обработка этого комплекса амальгамой натрия в тетрагидрофуране приводит к натриевой соли $Na[(C_5H_5)Ru(CO)_2]$, которая реагирует с иодистыми алкилами с образованием алкильных производных $(C_5H_5)Ru(CO)_2R$ (R = Me, Et) [117].

Гидриды $HRuCl(CO)(PR)_3$ можно получить по реакции



Согласно данным спектров ЯМР и измерений дипольных моментов, группа CO в этих комплексах находится в *транс*-положении к хлору [103]. *транс*- $HRuX(P-P)_2$ образуется при взаимодействии *цис*- или *транс*- $RuX_2(P-P)_2$ с $LiAlH_4$. *транс*- $HRuR(P-P)_2$ можно получить из $RuClR(P-P)_2$ (R = Me, Et, Ph) восстановлением $LiAlH_4$ [103]. *цис*- $HRuR(P-P)_2$ (R = Ph, 2-нафтил) можно синтезировать взаимодействием *цис*- или *транс*- $RuCl_2(P-P)_2$ с ионами аренов в тетрагидрофурановом растворе [69].

2.8. Комплексы рутения(III)

Комплексы трехвалентного рутения более многочисленны и более устойчивы, чем комплексы Os(III). Следует отметить, что химия Ru(III) значительно больше, чем химия Os(III) или Fe(III), напоминает химию Rh(III) и Ir(III). Координационное число Ru(III) почти всегда равно 6, а для случаев, когда это, возможно, не так, отсутствуют структурные данные. Все комплексы Ru(III), как и комплексы Ru(II), являются низкоспиновыми, и все, за исключением K_2RuCl_5 (см. ниже), при комнатной температуре обладают магнитными моментами порядка 1,8—2,2 м. Б. Если допустить приближенно октаэдрическую симметрию кристаллического поля, электронная конфигурация Ru(III) — $(t_{2g})^5$.

В комплексы Ru(III) могут входить следующие лиганды: галогенид-, гидроксил-, карбоксилат- и сульфит-ионы,

алкилсульфиды, аммиак, амины, азотсодержащие гетероциклы и другие лиганды с донорными атомами азота, третичные фосфины и арсины, СО и циклопентадиенильное кольцо. Известен один фторо-комплекс $[\text{RuF}_6]^{3-}$ и несколько хлоро-комплексов; бром-комплексы не охарактеризованы достаточно полно, а иодо- и циано-комплексы не известны, хотя иодид-ион может входить в качестве лиганда в амминные и фосфиновые комплексы. Для аква-иона $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ не было выделено ни одной соли, но получены доказательства существования этого иона в восстановленных растворах перхлората $\text{Ru}(\text{IV})$ и окисленных растворах $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [87, 123].

Галогенидные и цианидные комплексы

Фторо-комплекс $\text{K}_3[\text{RuF}_6]$ получают обработкой RuCl_3 расплавленным KHF_2 ; он нерастворим в воде, но растворяется в разбавленной кислоте, очевидно, без разложения. При исследовании водных систем, содержащих хлоридные комплексы $\text{Ru}(\text{III})$, установлено существование следующих комплексов: $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, *цис*- и *транс*- $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ [124]. Выделены комплексы с отношением $\text{Cl}:\text{Ru}$, равным 4, 5, 6 и 7. Соединение $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ можно получить в виде красных кристаллов при восстановлении спиртом растворов RuO_4 в HCl [124]. $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$ синтезируют, обрабатывая $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ хлористым водородом; электронный спектр поглощения гексахлоро-комплекса рассмотрен в работе [125]. Синтезированы соединения типа $[\text{NR}_4]_2[\text{RuCl}_5]$ и $[\text{NR}_4]_4 \cdot [\text{RuCl}_7]$ [126]. В первом из них, вероятно, содержится димерный ион с хлоро-мостиком, а второе может представлять собой $[\text{NR}_4]_3[\text{RuCl}_6] \cdot \text{NR}_4\text{Cl}$, однако структуры этих соединений не известны. $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ можно получить в виде коричневых кристаллов при нагревании $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ при 200°C . Магнитный момент этого комплекса возрастает от 1,14 при 80 К до 1,64 м. Б. при 300 К, что свидетельствует о некотором взаимодействии металл—металл; вероятно, анион имеет димерное строение с хлоро-мостиками [127]. В растворе $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ происходит медленная гидратация с образованием $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$;

известны аддукты этого комплекса с аммиаком и пиридином. Тетрахлоро-комплексы $\text{M}_2[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) получают, обрабатывая RuO_4 соляной кислотой и SnCl_2 , а затем галогенидом щелочного металла или аммония.

Описаны бром-комплексы $\text{K}_2[\text{RuBr}_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{K}_2[\text{RuBr}_5]$, $[\text{NR}_4]_2[\text{RuBr}_5]$, $[\text{NR}_4]_4[\text{RuBr}_7]$ и $\text{NH}_4[\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [126], однако не известно ни одного иодо-комплекса.

Комплекс, аналогичный феррицианид-иону, $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$, не известен, хотя описаны $\text{Ru}(\text{CN})_3$, $\text{Ru}_2(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ru}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ [128].

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Известны *трис*-комплексы с ацетилацетоном (асас), бензоилацетоном, дибензоилметаном и другими β -дикетонами. Согласно данным ПМР [129], в комплексе $\text{Ru}(\text{асас})_3$ перенос заряда с лиганда на металл превалирует над переносом заряда в обратном направлении. Некоторые карбоксилатные комплексы, в состав которых, по-видимому, входят $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Ru}(\text{III})$, являются сложными олигомерными соединениями [130]. С анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4EDTA) получены комплексы $\text{Ru}(\text{HEDTA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RuCl}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}$. Известны оксалато-комплексы $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$ и *цис*- и *транс*- $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{ру}_2]^-$. Попытки расщепить на энантиомеры калиевую соль $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ оказались безуспешными, что объясняют быстрой рацемизацией, протекающей, вероятно, через стадию образования семи- или восьми-координационных аква-комплексов [131].

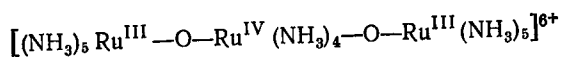
Сульфито-комплексы

Сульфит-ион координируется с $\text{Ru}(\text{III})$, но описанные в литературе соединения, например $\text{Ru}_2(\text{SO}_3)_3$ и $\text{K}_2[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, охарактеризованы недостаточно полно.

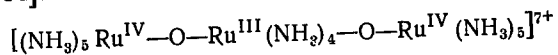
Комплексы с лигандами, координированными
через азот

В состав амминных комплексов входит от 6 до 3 молекул NH_3 . Бесцветный гексаммин $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ удобнее всего получать окислением $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; этот ион устойчив к действию кислот, но не по отношению к щелочам. Известны пентамины $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , NO_3 , OH) и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$, тетрамины *цис*- и *транс*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{X}]^+$ и триаммины $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) [132, 108]. При обработке гексаммина кипящей HCl образуется желтый пентаммин $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, который при взаимодействии с NH_4OH и последующем осторожном подкислении переходит в желтый $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$. Основной гидролиз иона $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$ протекает в 10^6 раз быстрее кислотного, то же самое наблюдается у аналогичного комплекса $\text{Co}(\text{III})$, но не у комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Rh}(\text{III})$ [133].

Окисление на воздухе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ дает интенсивно окрашенный раствор, о котором впервые сообщил в 1892 г. Жоли. Соединение, обуславливающее интенсивный цвет раствора, известно под названием «рутениевая красная». Под действием слабых окислителей подкисленный раствор становится желтым, однако под действием сильных восстановителей типа $\text{Ti}(\text{III})$ красный цвет восстанавливается. Из раствора был выделен диамагнитный красный комплекс, которому приписана структура [134]



При окислении рутениевой красной $\text{Ce}(\text{IV})$ образуется парамагнитный коричневый комплекс предполагаемой структуры [134]:



В литературе описаны следующие комплексы с аминами и пиридином: $[\text{Ru}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{OH})\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, I), $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$ [135]. Известен ряд комплексов с 2,2'-дипиридиллом и 1,10-фенантролином, например [92] $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{chel})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ ($\text{chel} = \text{phen}$, bipy),

$[\text{Ru}(\text{chel})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Ru}(\text{chel})\text{Cl}_2\text{acac}]$, $[\text{Ru}(\text{bipy}(\text{acac}))_2]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{bipy})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Ru}(\text{bipy})\text{Cl}(\text{terpy})]$.

Взаимодействие избытка 1,2-дицианбензола с RuCl_3 приводит к образованию фталоцианинового комплекса $\text{PcRuClC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, из которого можно получить PcRuClpy_2 ($\text{PcH}_2 = \text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$) [98].

Не известно ни одного нитро- или нитрозильного комплекса $\text{Ru}(\text{III})$; комплекс, которому первоначально приписывали формулу $\text{K}_2[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_5]$, в действительности оказался $\text{K}_2[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}(\text{OH})(\text{NO}_2)_4]$.

Комплексы с фосфинами и арсинами

Монодентатные фосфины и арсины образуют коричневые комплексы $\text{RuX}_3(\text{MR}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{M} = \text{P}$, As) [1036, 136] и зеленый комплекс $[\text{RuCl}_4(\text{PR}_3)_2]^-$ [130]. С диарсином *о*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)$ ($\text{As}-\text{As}$) получаются зеленые комплексы *транс*- $[\text{Ru}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), $[\text{Ru}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2][\text{Ru}(\text{As}-\text{As})\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) и $[\text{Ru}(\text{As}-\text{As})_3]$. $[\text{Ru}(\text{As}-\text{As})\text{I}_2]$ [105]. Описаны двухъядерные комплексы с хлоро-мостиком $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{Pn}-\text{Bu}_3)_4$ и $\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{Pn}-\text{Bu}_3)_4$; в последнем из них содержатся $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Ru}(\text{III})$ [137].

Карбонильные комплексы

Известно только несколько карбонильных комплексов $\text{Ru}(\text{III})$: $\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2$ [104], $[\text{Ru}(\text{CO})_2\{(\text{PhCH}_2)_2\text{NCS}_2\}_2]\text{Cl}$ [138] и $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$. При поглощении CO раствором $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ образуется $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$, который можно восстановить до $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$; полученный в результате восстановления комплекс является катализатором гидратации ацетиленов [139].

π -Комплексы

При анодном окислении рутеноцена образуется светло-желтый $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}$, ClO_4) [116].

2.9. Комплексы рутения(IV)

В четырехвалентном состоянии рутений образует относительно мало комплексов, ни один из которых не относится к катионным. Наибольшее значение имеют галогенидные комплексы, известно также несколько комплексов с лигандами, координирующимися через кислород, и с азотсодержащими гетероциклами. Для лигандов, эффективно стабилизирующих низкие степени окисления (фосфины, арсины и CO), как и следовало ожидать, комплексы четырехвалентного рутения не известны.

Комплексы Ru(IV) имеют октаэдрическую конфигурацию; при комнатной температуре их магнитные моменты лежат в интервале 2,7—3,0 м. Б., что является нормальным для электронной конфигурации (t_{2g})⁴. Однако при более низких температурах магнитные моменты уменьшаются пропорционально квадрату корню из абсолютной температуры. Для K_2RuX_6 (X = F, Cl, Br) значение $\mu_{эфф}$, равное при комнатной температуре ~ 2,85 м. Б., снижается при 80 К до ~ 0,5 м. Б. [140]. Это явление объясняют сравнительно высокой константой спин-орбитального взаимодействия для Ru(IV); в случае Os(IV) константа спин-орбитального взаимодействия значительно больше, поэтому для комплексов Os(IV) наблюдаются аномально низкие магнитные моменты (1,2—1,7 м. Б) при комнатной температуре.

Галогенидные комплексы

Известны галогено-комплексы двух типов: $[RuX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br) и $[Ru_2OX_{10}]^{4-}$ (X = Cl, Br); ни один иодокомплекс не получен. Желтый фторо-комплекс $K_2[RuF_6]$ получен при обработке $K[RuF_6]$ водой [141]. В водных растворах он подвергается медленному, а при нагревании быстро гидролизу с образованием гидратированной RuO_2 . Темно-коричневый хлоро-комплекс $K_2[RuCl_6]$ получают, сплавляя порошок рутения с хлоратом калия и прибавляя к раствору полученного плава хлорид калия. Он изоморфен соответствующим солям Os, Ir, Pd и Pt. Цезиевая соль аниона $[RuCl_6]^{2-}$ — кристаллическое соединение пурпурного цвета, почти нерастворимое в воде. При рас-

творении калиевой соли образуется желтый раствор, вскоре темнеющий вследствие гидролиза; электронный спектр $[RuCl_6]^{2-}$ рассмотрен в [125]. Бром-комплекс $K_2[RuBr_6]$ получают, окисляя бромом $K_2[RuBr_5H_2O]$. Он образует черные кристаллы и легче подвергается гидролизу, чем хлоро-комплекс.

Темно-красный комплекс $K_4[Cl_5Ru—O—RuCl_5]$, которому первоначально приписывали формулу $K_2[RuCl_5OH]$, получают, действуя HCl на RuO_4 или восстанавливая K_2RuO_4 спиртом в присутствии HCl. При растворении этого соединения в горячей воде образуется красновато-коричневый раствор, из которого вследствие медленно протекающего разложения выделяется черный осадок. Если его растворить в концентрированной HCl, из раствора кристаллизуется гексахлорид $K_2[RuCl_6]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что $K_4[Cl_5Ru—O—RuCl_5]$ действительно является двухъядерным соединением с линейным мостиком Ru—O—Ru. Комплекс диамагнитен, хотя Ru(IV) является d^4 -ионом. Диамагнетизм этого комплекса был объяснен в рамках теории молекулярных орбиталей: трехцентровые молекулярные орбитали образуются из d_{xz} -орбиталей каждого атома рутения и орбитали p_z кислорода; аналогичным образом орбитали d_{yz} взаимодействуют с орбиталью p_y кислорода, и, таким образом, неспаренные электроны отсутствуют [142]. Черный бром-комплекс $K_4[Ru_2OBr_{10}]$, несомненно имеющий такое же строение, получают в водном растворе из $RuBr_4$ и KBr .

Равновесия, устанавливающиеся в водных растворах хлоридных комплексов Ru(IV), сложны; при прибавлении хлорид-ионов к разбавленному кислому раствору перхлората Ru(IV) наблюдается такая последовательность изменения цветов: красноватый → желтый → фиолетовый → желтый. Выдвинуто предположение, что изменение цвета связано с образованием различных комплексов, однако природу частиц, действительно присутствующих в растворе, еще нельзя считать полностью установленной.

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Рутенаты стронция и бария MRuO_3 получают нагреванием металлического рутения с соответствующим карбонатом щелочноземельного металла. В BaRuO_3 атом рутения находится в центре октаэдра из атомов кислорода, а расстояние $\text{Ru}-\text{Ru}$ довольно мало (2,55 Å) [143].

Имеются некоторые данные о существовании гексаакво-иона $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ в растворе перхлората $\text{Ru}(\text{IV})$, полученном растворением RuO_4 в HClO_4 и восстановлением с помощью H_2O_2 . Однако этот ион легко гидролизуется с образованием соединений типа $[\text{RuOaq}]^{2+}$. Черный оксалато-комплекс $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ синтезировали окислением $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ с помощью H_2O_2 . Ярко-красный раствор сульфата $\text{Ru}(\text{IV})$ можно получить обработкой серной кислотой BaRuO_3 ; почти наверняка этот сульфат является комплексным соединением, но структура его не известна.

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Для $\text{Ru}(\text{IV})$ достоверно не установлено существование ни одного амминного комплекса; описаны следующие комплексы с азотсодержащими гетероциклами: $[\text{Ru py}_2\text{Cl}_4]$ (желтый), $[\text{Ru bipyCl}_4]$ (пурпурный) и $[\text{Ru phenCl}_4]$ (пурпурный) [92].

2.10. Комплексы рутения(V)

Единственными надежно установленными комплексами единвалентного рутения являются соли иона $[\text{RuF}_6]^-$. Калиевую соль $\text{K}[\text{RuF}_6]$ получают при взаимодействии BrF_3 и Br_2 с RuBr_4 в присутствии KBr [141]. Водой фторорутенаты(V) разлагаются до $[\text{RuF}_6]^{2-}$ с выделением кислорода. Магнитные моменты $\text{K}[\text{RuF}_6]$ и $\text{Cs}[\text{RuF}_6]$ составляют соответственно 3,5 и 3,6 м. Б. и не зависят от температуры [140].

2.11. Комплексы рутения(VI)

Рутенат калия K_2RuO_4 получают сплавлением рутения с KOH и KNO_3 . Он кристаллизуется в виде гигроскопичных черных кристаллов с зеленым блеском, при растворении которых в воде получается темно-оранжевый раствор. Ион $[\text{RuO}_4]^{2-}$ неустойчив в нейтральных и кислых растворах, но умеренно устойчив по отношению к щелочам; органические соединения восстанавливают его. Соль K_2RuO_4 парамагнитна, число неспаренных электронов у рутения равно двум. Известны соли с другими щелочными и щелочноземельными катионами. При обработке K_2RuO_4 аммиаком получается вещество состава $(\text{NH}_4)_2\text{RuO}_4$, однако его свойства совершенно отличаются от свойств других рутенатов. Высказано предположение, что строение этого соединения отвечает формуле $[\text{RuO}_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$. Аналогичное соединение $[\text{Et}_3\text{NH}]_2\text{RuO}_4$ выделено при взаимодействии с триэтиламинном [132].

При действии на RuCl_4 хлора и HCl образуется кислота $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующаяся в виде коричневых гигроскопичных кристаллов, очень хорошо растворимых в воде и спирте. В разбавленном растворе это соединение подвергается гидролизу, а при действии концентрированной HCl превращается в H_2RuCl_6 . Цезиевую соль $\text{Cs}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ можно получить при прибавлении CsCl к раствору RuO_4 в HCl . Она образует красновато-пурпурные кристаллы, легко гидролизуется и диамагнитна, что необычно для $\text{Ru}(\text{VI})$, который является d^2 -ионом. Согласно данным ИК-спектра, оксо-группы находятся в *транс*-положении друг к другу. Известна аналогичная рубидиевая соль.

2.12. Комплексы рутения(VII)

Семивалентный рутений существует только в перрутенатах, напоминающих перманганаты и перренаты. Перрутенат калия KRuO_4 является первичным продуктом, образующимся при сплавлении рутения с KNO_3 и избытком KOH . Его можно получить, пропуская хлор в концентрированный щелочной раствор K_2RuO_4 до тех пор, пока оранжевая окраска не изменится на зеленую. Кроме

того, $KRuO_4$ можно синтезировать, собирая отгоняющуюся RuO_4 в охлаждаемый льдом 1 М раствор КОН. Соединение образует черные кристаллы, устойчивые в сухом виде. $KRuO_4$ изоморфен $KOsO_4$ и KIO_4 , но не $KMnO_4$. Под действием щелочей на желтовато-зеленые растворы, содержащие ион RuO_4^- , происходит восстановление до RuO_4^{2-} . Отнесения в электронном спектре RuO_4^- приведены в [144].

3. ОСМИЙ

3.1. Общая химия

Химия осмия сходна с химией рутения: так, для осмия известно столько же степеней окисления, сколько и для рутения. Как и следовало ожидать, соединения осмия в высоких степенях окисления более устойчивы по сравнению с соединениями рутения.

Осмий представляет собой голубовато-белый металл с высокой плотностью (22,61), более высокую плотность имеет только иридий (22,65). Осмий легко окисляется до летучей тетрахлоридосмии OsO_4 . Легкость окисления зависит от степени измельчения металла: тонкий порошок медленно окисляется на воздухе при комнатной температуре, так что можно обнаружить слабый запах, в то время как крупные куски металла не изменяются на воздухе при температурах до 400°C. При температуре свыше 100°C осмий реагирует с фтором и хлором, однако минеральные кислоты, в том числе и царская водка, не действуют на него. Наилучший способ переведения осмия в раствор состоит в щелочном окислительном сплавлении с гидроокисью натрия и перекисью натрия или хлоратом калия. Удобное исходное соединение для синтеза комплексов осмия — осмат калия $K_2[OsO_2(OH)_4]$ лучше всего получать восстановлением спиртом перосмата калия $K_2[OsO_4(OH)_2]$, который можно синтезировать обработкой OsO_4 холодным раствором КОН [145]. Гексахлороосмат(IV) аммония $(NH_4)_2[OsCl_6]$ можно приготовить, растворяя OsO_4 в концентрированной HCl и восстанавливая раствор $FeCl_2$ [146].

Таблица 10
СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ДЛЯ СИСТЕМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ^{a, б}

Реакция	Потенциал, В
$OsCl_6^{3-} + 3e = Os + 6Cl^-$	0,71
$OsCl_6^{2-} + e = OsCl_6^{3-}$	0,85
$OsO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = Os + 4H_2O$	0,99
$OsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = OsO_2 + 2H_2O$	1,61
$HOsO_5^- + 9H^+ + 8e = Os + 5H_2O$	0,85
$HOsO_5^- + H^+ + 2e = OsO_4^{2-} + H_2O$	0,71
$OsO_4(r) + 6Cl^- + 8H^+ + 4e = OsCl_6^{2-} + 4H_2O$	1,0
$OsO_4(r) + 2e = OsO_4^{2-}$	0,46

^a Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

^б Walsh T. J., Hausman E. A., The Platinum Metals, in "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8 (Kolthoff I. M., Elving P. J., eds), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 397.

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ОСМИЯ

Таблица 11

Степень окисления	Примеры
Os(-II)	$[Os(CO)_4]^{2-}$
Os(0)	$Os(CO)_5$, $Os_3(CO)_{12}$, $Os(CO)_3(PPh_3)_2$
Os(I)	$[Os(CO)_4Br]_2$, $Os(C_5H_5)(CO)_2Br$
Os(II)	$[Os(phen)_3]^{2+}$, $[Os(CN)_6]^{4-}$, $Os(CO)_4Cl_2$, $[HOsCl(CO)(PR_3)_3]$, $[HOsCl(P-P)_2]^{1a}$
Os(III)	$[Os(bipy)_3]^{3+}$, $[OsCl_6]^{3-}$, $Os(PR_3)_3X_3$
Os(IV)	$[Os(bipy)Cl_4]$, $[OsCl_6]^{2-}$, $[Os(As-As)_2X_2]^{2+6}$
Os(V)	OsF_5 , $[OsF_6]^-$
Os(VI)	OsF_6 , $OsOCl_4$, $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, $[OsO_2Cl_4]^{2-}$
Os(VII)	OsF_7 , $OsOF_5$
Os(VIII)	OsO_4 , OsO_3F_2 , $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$, $[OsO_3N]^-$

^a (P-P) = дифосфин $R_2PCH_2CH_2PR_2$.

^б (As-As) = диарсин $o-C_6H_4(AsMe_2)_2$.

В табл. 10 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для систем, содержащих соединения осмия. Для осмия, как и для рутения, известны соединения в десяти степенях окисления (см. табл. 11). Осмий, по-видимому, не образует простых аква-ионов ни в одной из степеней окисления. Восьмивалентное состояние у осмия более устойчиво, чем у рутения; в этой степени окисления для осмия известны четырехокись и ионы перосмат $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, дифторперосмат $[\text{OsO}_4\text{F}_2]^{2-}$ и осмиамат $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$. Следует подчеркнуть, что во всех этих соединениях имеются связи $\text{Os}=\text{O}$. Семивалентное состояние представлено соединениями OsF_7 , OsOF_5 и солями аниона $[\text{OsO}_5]^{3-}$. Для осмия(VI) известны гексафторид, осмат калия $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ и большое число оксо-комплексов, например $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Степень окисления V не характерна для осмия и рутения; надежно установлено существование только двух соединений OsF_5 и $\text{K}[\text{OsF}_6]$. Четырехвалентное состояние наиболее обычно для осмия; Os(IV) присутствует в окисле OsO_2 , галогенидах OsX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и гексагалогеноосмиатах(IV) $[\text{OsX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); последний тип комплексов относится к наиболее важным соединениям осмия. Комплексы Os(III) менее многочисленны, чем комплексы Ru(III) , среди них наибольший интерес представляют комплексы с лигандами, координированными через азот, например $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+}$, а также комплексы с фосфинами и арсинами. Комплексы осмия(II) имеют октаэдрическое строение, диамагнитны, отличаются довольно устойчивой электронной конфигурацией $(t_{2g})^6$ и, как правило, кинетически инертны. Двухвалентное состояние представлено катионными комплексами типа $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$. Существует ряд комплексов Os(II) с фосфинами, арсинами и окисью углерода; кроме того, описаны гидридо-комплексы, содержащие фосфины или CO . Для осмия(I) известны очень прочные карбонилгалогениды $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ и циклопентадиенильный комплекс $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$. Осмий(0) существует только в карбонилах, а осмий(—II) — в карбонильном анионе $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$. В табл. 12 приведены термодинамические свойства осмия и некоторых его соединений.

Таблица 12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСМИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ^a

Вещество	Состояние	ΔH° , ккал/моль	ΔF° , ккал/моль	S° кал/(моль·град)
Os	г.	174	163	45,97
Os	кр.	0	0	7,8
OsO_4	г.	-79,9	-67,9	65,6
OsO_4 (белая)	кр.	-91,7	-70,5	34,7
OsO_4 (желтая)	кр.	-93,4	-70,7	29,7
OsO_4	ақ.		-68,6	
OsS_2	кр.	-35		
H_2OsO_5	ақ.	-54,96	-37,60	-2,5

^a US Bureau of Standards Circular 500, Selected Values of Thermodynamic Properties, 1952.

Магнетохимия

Магнитные моменты ионов металлов первого ряда переходных элементов обычно близки к «чисто спиновым» значениям и, следовательно, могут служить показателем числа неспаренных электронов, которое в свою очередь говорит о степени окисления и в некоторых случаях о стереохимии. Для ионов металлов второго и третьего ряда переходных элементов это не всегда так, поскольку для этих ионов характерны состояния со спаренными спинами, так что при наличии нечетного числа электронов неспаренным может оказаться только один электрон, а при четном числе электронов соединение часто диамагнитно. Кроме того, наблюдаемый магнитный момент часто меньше вычисленного «чисто спинового» значения. Это обстоятельство обусловлено несколькими причинами. Во-первых, орбитали $4d$ и $5d$ больше по размеру, чем орбитали $3d$, поэтому два электрона, занимающие одну и ту же $4d$ - и $5d$ -орбиталь, испытывают меньшее межэлектронное отталкивание, чем два электрона на $3d$ -орбитали. Во-вторых, при одних и тех же лигандах расщепление в кристаллическом поле для орбиталей $4d$ может быть на 50%, а для орбиталей $5d$ — на 70% больше, чем расщепление для

Степень окисления	Электронная конфигурация	Комплекс	μ , м. Б. при комнатной температуре	Примечания
Os(VII)	t_{2g}^1	OsF ₇	1,08 (195 K)	$\chi \propto T^{-1}$; μ не зависит от T
Os(VI)	t_{2g}^2	OsF ₆	1,50	$\chi \propto (T + \theta)^{-1}$; μ почти не зависит от T
		OsOCl ₄	Диамагнитен	
		K ₂ [OsO ₄]	»	
		CS ₂ [OsO ₄]	»	
		K ₂ [OsNCl ₅]	»	
Os(V)	t_{2g}^3	K ₂ [OsO ₃ (NO ₂) ₂] · 3H ₂ O	»	
		[OsF ₅] ₄	2,06	μ уменьшается с уменьшением T
		Na[OsF ₆]	3,05	$\chi \propto T^{-1}$; μ не зависит от T
		K[OsF ₆]	3,34	То же
		CS[OsF ₆]	3,23	»
Os(IV)	t_{2g}^4	K ₂ [OsF ₆]	1,31	$\mu \propto T^{1/2}$
		CS ₂ [OsF ₆]	1,50	$\mu \propto T^{1/2}$
		K ₂ [OsCl ₆]	1,51	$\mu \propto T^{1/2}$
		CS ₂ [OsCl ₆]	1,66	$\mu \propto T^{1/2}$
		K ₂ [OsBr ₆]	1,20	$\mu \propto T^{1/2}$
		CS ₂ [OsBr ₆]	1,76	$\mu \propto T^{1/2}$
		(NH ₄) ₂ [OsBr ₆]	1,51	$\mu \propto T^{1/2}$
		K ₂ [OsI ₆]	1,38	$\mu \propto T^{1/2}$
		CS ₂ [OsI ₆]	1,65	$\mu \propto T^{1/2}$
		[Os(As—As) ₂ X ₂](ClO ₄) ₂ (X = Cl, Br, I)	1,16—1,25	a
Os(III)	t_{2g}^5	OsI ₃	1,8	a
		[Os(NH ₃) ₆]Br ₃	1,8	a
		[Os(NH ₃) ₆]I ₃	2,2	a
		[Os(NH ₃) ₆][OsBr ₆]	1,76	a
		[Os(NH ₃) ₅ Br]Br ₂	2,1	a
		(Os(NH ₃) ₅ Br)I ₂	1,6	a
		[Os(en) ₃]I ₃	1,60	a
		[Os(terpy) ₂](ClO ₄) ₃	1,67	a
		Os(acac) ₃	1,81	a
		Os(Ph ₂ MeAs) ₂ Br ₃	1,95	$\chi \propto (T + \theta)^{-1}$
		[Os(As—As) ₂ X ₂]X (X = Cl, Br, I)	1,85—1,93	a

^a χ измерена только при комнатной температуре.

орбиталей 3d. В-третьих, для более тяжелых ионов выше константы спин-орбитального взаимодействия (λ). Если величина λ значительно больше kT , магнитный момент даже при комнатной температуре может быть намного ниже «чисто спинового» значения. Для d^4 -ионов Cr(II) и Mn(III) значения λ составляют примерно 90 и 170 см⁻¹ соответственно; эти величины сопоставимы с kT при комнатной температуре (~200 см⁻¹). Следовательно, при комнатной температуре низкоспиновые октаэдрические ионы Cr(II) и Mn(III) располагаются на пологом участке кривой Котани (зависимость магнитного момента μ от $-kT/\lambda$). Магнитные моменты рассматриваемых ионов равны ~3,6 м. Б. из-за наличия двух неспаренных электронов, что дает магнитный вклад, который следует ожидать от конфигурации со спаренными спинами (t_{2g}^4). В то же время для осмия(IV) значение λ очень велико (~3600 см⁻¹) и даже при комнатной температуре отношение kT/λ достаточно мало, чтобы Os(IV) попал на крутую часть кривой Котани, и для него следовало бы ожидать магнитный момент около 1,2 м. Б. Магнитные моменты комплексов Os(IV) лежат при комнатной температуре в интервале 1,2—1,7 м. Б. и зависят от температуры. Для Ru(IV) значение λ составляет 800 см⁻¹, и комплексы Ru(IV) при комнатной температуре обладают практически нормальными (2,7—2,9 м. Б.) магнитными моментами. Магнитные моменты соединений осмия(IV) уменьшаются пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры. Магнитные моменты низкоспиновых ионов с конфигурацией d^5 не должны зависеть от температуры, исключение составляют лишь ионы с очень низкими значениями kT/λ , но даже и для них зависимость магнитных моментов от температуры очень незначительна. Именно так ведут себя комплексы Os(III). Магнитные свойства 5d- и 6d-ионов подробно обсуждаются в работе [140].

В табл. 13 приведены магнитные моменты комплексов осмия.

3.2. Бинарные соединения

Галогениды и халькогениды осмия приведены в табл. 14.

Галогениды

Для высоких степеней окисления Os(VII), Os(VI) и Os(V) известны только фториды, в то время как для низких степеней окисления описаны только иодиды. Сообщение Руффа об октафториде OsF₈ появилось в 1913 г. и в течение сорока лет цитировалось как единственный пример получения бинарного соединения типа АВ₈. Однако, как оказалось, желтые кристаллы, о которых сообщил Руфф, в действительности являются кристаллами гексафторида OsF₆ [147, 148]. До недавнего времени единственным примером соединения типа АВ₇ был IF₇, но в настоящее время известны ReF₇ и OsF₇. Гептафторид OsF₇ синтезирован при действии фтора на металлический осмий при температуре 600° С и давлении 400 атм. Его ИК-спектр согласуется со структурой в форме пентагональной бипирамиды [149]. Гексафторид осмия — наиболее устойчивое соединение среди гексафторидов платиновых металлов, но он легко гидролизуетсся водой. Это соединение изучено с применением ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа, а в парообразном состоянии — методом электронографии [150]. Магнитный момент OsF₇ измерен в интервале температур 81—297 К; он подчиняется закону Кюри—Вейсса, причем значение постоянной θ велико (66 К); при 297 К величина μ составляет 1,50 м. Б. Пентафторид осмия OsF₅ можно получить при взаимодействии OsF₆ с I₂ в среде IF₅ или восстановлением W(CO)₆; второй метод дает смесь OsF₅ и OsF₄, которую можно разделить вакуумной перегонкой [151]. Пентафторид осмия образует голубые кристаллы, при плавлении которых получается зеленая жидкость, однако пары его бесцветны. Эти изменения цвета, вероятно, обусловлены полимеризацией в твердом и жидком состояниях. Кристаллы OsF₅ изоморфны кристаллам [RuF₅]₄, и, таким образом, в твердом состоянии OsF₅, вероятно, как и [RuF₅]₄, имеет тетрамерную структуру с фторо-мостиками. В газообразном состоянии соединение, по-видимому, мономерно, и координационное число осмия равно 5. При комнатной температуре магнитный момент OsF₅ составляет 2,06 м. Б., при 101 К он уменьшается до 1,73 м. Б. [151]. Осмий(V) характеризуется электронной

ГАЛОГЕНИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ ОСМИЯ

Таблица 4

Соединение	Внешний вид	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Структура	μ, м. Б.
OsF ₇	Желтое твердое вещество	32	46	Конфигурация пентагональной бипирамиды ^а Октаэдрическая конфигурация; обменноцентрированная кубическая решетка ^{б, в}	1,08 ^а 1,50 ^б
OsF ₆	Желтое твердое вещество	70	226		Вероятно, тетрамер с фторо-мостиками, но в парах мономер ^б Вероятно, полимер ^б
OsF ₅	Голубые кристаллы	230	450 350 с разл. 450 с разл. 450 с разл.	Кубическая сингония ^г Тетраэдрическая конфигурация	1,8 ^а 0,6 ^а 0,5 ^а
OsF ₄	Желтое твердое вещество			Тетраэдрическая конфигурация	
OsCl ₄	Красные кристаллы				
OsBr ₄	Черные кристаллы				
OsCl ₃	Темно-серый порошок				
OsBr ₃	Темно-серый порошок				
OsI ₃	Черный аморфный порошок				
OsI ₂	Черный аморфный порошок				
OsI	Серый порошок				
OsO ₄	Бледно-желтое твердое вещество	40	131		
OsO ₂	Темно-коричневые кристаллы				
OsS ₂	Черное твердое вещество				
OsSe ₂	То же				
OsTe ₂	»				

^а Glemser O., Roessky H. W., Hellberg K. H., Writber H. U., Chem. Ber., 99, 2652 (1966).

^б Hargreaves G. B., Peacock R. D., Proc. Chem. Soc., 1959, 85; J. Chem. Soc., 1960, 2618.

^в Weinstock B., Malm J. G., J. Am. Chem. Soc., 80, 4466 (1958).

^г Семечов И. Н., Колбач И. И., ЖХХ, 7, 219 (1962).

^д Ferguson J. E., Robinson B. H., Roper W. R., J. Chem. Soc., 1962, 2113.

^е Ueki T., Zalkin A., Templeton D. H., Acta Cryst., 10, 157 (1965).

^ж Krauss F., Schröder G., Z. anorg. Chem., 176, 394 (1928).

^з Meisel A. K., Z. anorg. Chem., 219, 141 (1934).

и Thomassen L., Z. Physik. Chem., B2, 349 (1929).

конфигурацией $(t_{2g})^3$, а низкие значения магнитного момента OsF_5 свидетельствуют о том, что у него имеются некоторые антиферромагнитные свойства, обусловленные взаимодействием металл—металл. Согласно работе [151], при взаимодействии OsF_6 и I_2 образуется OsIF_4 — черное твердое вещество, о структуре которого пока ничего не известно. Восстановлением OsF_6 получают тетрафторид OsF_4 — нелетучее желтое твердое вещество; структура его не известна, но, вероятно, как и OsF_5 , это — полимерное соединение. OsF_4 хорошо растворим в воде, но в растворе медленно гидролизуется.

При нагревании металлического осмия с хлором образуется смесь OsCl_4 и OsCl_3 ; если ввести избыток хлора при температуре выше 650°C , получается чистый тетрахлорид, красные кристаллы которого возгоняются при 450°C . OsCl_4 растворяется в воде и спирте с разложением до $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и не растворяется в неполярных растворителях. Теплота образования твердого соединения из элементов ΔH_{298}° составляет $-60,9 \pm 2,8$ ккал/моль [152]. Тетрабромид осмия получается при нагревании элементов в запаянной трубке. Он образует черные кристаллы, нерастворимые в воде и кислоте [152]. Кроме того, описано соединение Os_2Br_7 [152]. Об образовании тетраиодида OsI_4 под действием иодистоводородной кислоты на OsO_4 сообщалось в 1893 г., однако в относительно недавно опубликованной работе показано, что продуктом этой реакции является $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{OsI}_6]$.

Известны тригалогениды OsX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), кроме трифторида. Трихлорид осмия OsCl_3 можно получить, нагревая тетрахлорид при 470°C в атмосфере хлора [152]. Он нерастворим в воде, кислотах и органических растворителях и изоморфен $\alpha\text{-RuCl}_3$. Трибромид OsBr_3 образуется при нагревании тетрабромид, по свойствам он похож на OsCl_3 . Трииодид получают термическим разложением $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{OsI}_6]$ или нагреванием диодида с иодом. Его магнитный момент равен 1,8 м. Б.

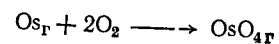
Единственным дигалогенидом осмия, по-видимому, является черный аморфный диоксид OsI_2 , образующийся в результате нагревания $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{OsI}_6]$. Повторное исследование продукта, которому приписывали формулу OsCl_2 , выделенного при нагревании OsCl_3 в вакууме или в атмос-

фере хлора, показало, что этим способом синтезировать OsCl_2 нельзя и что при разложении OsCl_3 образуется только металл [151].

Другим продуктом, который можно выделить при термическом разложении $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{OsI}_6]$, является моноиодид OsI ; его магнитный момент 0,5 м. Б. свидетельствует о взаимодействии Os—Os .

Оксиды

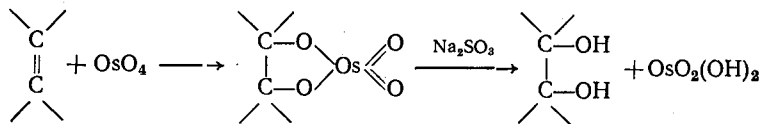
Четырехокись OsO_4 представляет собой наиболее важное соединение осмия; она образуется при нагревании металла на воздухе и при окислении соединений осмия в растворах азотной кислотой. В то же время RuO_4 нельзя получить окислением соединений рутения в растворе одной азотной кислотой. Четырехокись осмия — светло-желтое твердое вещество с низкой температурой плавления (40°C). Расстояние Os—O в твердом веществе составляет $1,74 \text{ \AA}$ [153], а в парах — $1,71 \text{ \AA}$ [154]. Данные электронографии, ИК- и КР-спектроскопии говорят о том, что молекула OsO_4 имеет форму тетраэдра; дипольный момент в бензоле практически равен нулю. Соединение диамагнитно (конфигурация $\text{Os(VIII)} d^0$); удельная электропроводность в жидком состоянии $< 10^{-11} \text{ Ом}^{-1}$. Стандартная энтальпия ΔH_{298}° реакции



равна $-79,9$ ккал/моль [59]. Растворимость OsO_4 в воде при 25°C составляет 7,24 г на 100 г воды, а в четыреххлористом углероде — 250 г на 100 г CCl_4 при 20°C . В обоих растворителях не наблюдается ассоциации. Водные растворы имеют незначительную, но измеримую электропроводность вследствие образования слабой перосмиевой кислоты $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, для которой значение K_1 равно $8 \cdot 10^{-13}$. При растворении четырехокиси осмия в холодном щелочном растворе образуется ион $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, для которого выделены соли с катионами калия, рубидия, цезия и аммония.

Полярнографическое поведение растворов OsO_4 изучено авторами работы [155]. И OsO_4 , и RuO_4 являются сильными окислителями, но более устойчивая OsO_4 — более

слабый окислитель по сравнению с RuO_4 . Соляной кислотой с плотностью больше 1,6 OsO_4 восстанавливается с образованием $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ и Cl_2 , но разбавленная соляная кислота, восстанавливающая RuO_4 , на нее не действует. Четырехокись осмия применяют в качестве окислителя в органической химии, поскольку в среде эфира, бензола или циклогексана она присоединяется по олефиновым двойным связям, образуя циклические эфиры осмиевой(VI) кислоты, которые восстанавливаются сульфитом натрия до *цис*-диолов:



Четырехокись осмия можно использовать в качестве катализатора для аналогичных реакций гидроксирования с применением водных растворов хлоратов серебра или бария или перекиси водорода в *трет*-бутиловом спирте. Гидроксирование олефинов с помощью OsO_4 рассмотрено в обзоре [156].

Благодаря легкости восстановления четырехокиси осмия органическими соединениями до двуокиси или даже до металла разбавленные водные растворы OsO_4 используют для окраски биологических препаратов. OsO_4 отличается сильным и неприятным запахом и очень токсична. Особенно сильно она действует на слизистые оболочки; однако никаких данных о том, что OsO_4 относится к ядам, накапливающимся в организме, не получено. Поскольку соединения осмия легко окисляются до четырехокиси, а этот окисел летуч, работать с соединениями осмия следует, соблюдая все меры предосторожности — в первую очередь в хорошем вытяжном шкафу. Токсикология OsO_4 рассмотрена в статье [157].

Трехокись осмия, вероятно, неустойчива в твердом состоянии и пока не выделена, однако ее присутствие в газовой фазе установлено методом масс-спектрометрии. Двуокись OsO_2 можно получить, нагревая осмий при 650°C в токе окиси азота или при 600°C в токе OsO_4 [158]. OsO_2 легко окисляется при нагревании на воздухе до четырехокиси, а при растворении в соляной кислоте дает $[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Чер-

ную гидратированную окись $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить восстановлением четырехокиси в растворе или обработкой $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ углекислым калием. Полоторную окись Os_2O_3 описали в 1859 г. Девильт и Дебре, о гидроокиси $\text{Os}(\text{OH})_2$ сообщил в 1829 г. Берцелиус, а моноокись OsO описана в 1847 г. Клаусом; до сих пор существование этих соединений надежно не установлено, и двуокись OsO_2 можно считать низшим окислом осмия.

Соединения с серой, селеном и фосфором

Дисульфид OsS_2 является единственным сульфидом осмия. Его можно получить нагреванием элементов при температуре выше 600°C или пропусканием сероводорода через раствор $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$. OsS_2 нерастворим в растворах щелочей или сульфида натрия и в кислотах; исключение составляет азотная кислота, которая окисляет его до OsO_4 . Диселенид OsSe_2 и дителлурид OsTe_2 получают из элементов при 800°C , по своим свойствам они напоминают OsS_2 . Все три соединения имеют структуру пирита, и поэтому их определенно следует относить к соединениям $\text{Os}(\text{II})$.

Дифосфид OsP_2 образуется при нагревании элементов при температуре выше 500°C ; он имеет структуру марказита. OsP_2 сохраняет устойчивость при нагревании в вакууме вплоть до 1000°C и примерно при этой температуре распадается на элементы. Кислоты и водные растворы щелочей не действуют на OsP_2 , но при сплавлении со щелочью он растворяется.

Тройные соединения OsPS , OsAsS , OsSbS , OsPSe , OsAsSe и OsAsTe получены из элементов при $700\text{--}900^\circ\text{C}$. Они похожи на соответствующие соединения рутения, диамагнитны, не обладают металлическим характером, по электропроводности относятся к полупроводникам и имеют структуру арсениопирита [64].

3.3. Оксо- и гидрооксогалогениды

Надежно охарактеризованные оксогалогениды осмия перечислены в табл. 15. При действии BrF_3 на OsO_4 образуется оксофторид $\text{Os}(\text{VIII}) \text{OsO}_3\text{F}_2$ [159]. Структура

этого оксофторида не известна, но его высокая температура плавления позволяет предположить для него структуру димера с фторо-мостиками. Оксофторид Os(VII) OsOF_5 получают действием фтора на OsO_2 при 200°C [160]; он изоморфен UF_6 . Диамагнитное соединение OsOF_4 выделено при синтезе OsF_6 [151]. Соответствующий оксихлорид OsOCl_4 можно получить действием при 400°C смеси хлора и кислорода на осмий; он также диамагнитен [159].

Таблица 15

ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ОСМИЯ

Соединение	Цвет	Т. пл., °C	Структура
OsO_3F_2	Оранжевый	170	Димер с фторо-мостиками (?)
OsOF_5	Изумрудно-зеленый	60	Октаэдрическая конфигурация
OsOF_4	Золотисто-желтый	90 (возгоняется)	Димер с фторо-мостиками (?)
OsOCl_4	Темно-коричневый	32	Димер с хлоро-мостиками (?)

Красновато-оранжевый гигроскопичный гидроксохлорид Os(OH)Cl_3 получают, пропуская хлористый водород через раствор OsO_4 в соляной кислоте. Гидроксобромид Os(OH)Br_3 можно выделить в виде темно-красных кристаллов из раствора OsO_4 в бромистоводородной кислоте. Он очень хорошо растворим в воде и спирте. Оба соединения реагируют с галогенидами щелочных металлов с образованием $\text{M}_2[\text{Os(OH)X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [161].

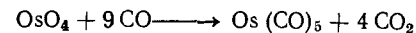
3.4. Комплексы осмия(—II)

Анионный карбонильный комплекс $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ образуется под действием на карбонил $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ натрия в жидком аммиаке. Комплекс $\text{K}_2[\text{Os}(\text{PF}_3)_4]$ был выделен в виде бесцветных кристаллов, устойчивых на воздухе [79].

3.5. Комплексы осмия(0)

Карбонилы

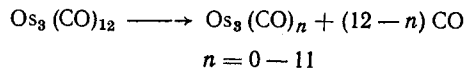
Известно два карбонила $\text{Os}(0)$: пентакарбонилосмий $\text{Os}(\text{CO})_5$ и додекакарбонилтриосмий $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Пентакарбонил можно получить при взаимодействии OsI_3 с CO при давлении 200—300 атм и температуре 150—300°C в присутствии порошка меди или серебра, служащего акцептором галогена. Однако наилучший метод синтеза—восстановление четырехоксида осмия окисью углерода в отсутствие растворителя:



Если реакция проводится при 300°C и 300 атм, выход пентакарбонила количественный [162]. Пентакарбонил осмия—бесцветная мономерная жидкость (т. пл.—15°C). Данные ИК-спектров согласуются со структурой в форме пентагональной бипирамиды, которая обнаружена у $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [162].

Додекакарбонил $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, которому первоначально ошибочно приписывали формулу $\text{Os}_2(\text{CO})_9$, образуется рядом с $\text{Os}(\text{CO})_5$ при описанном выше взаимодействии галогенидов осмия(III) с CO под давлением в присутствии акцептора галогена, однако выходы обычно составляют ~5%. С выходом 70% этот карбонил можно получить, нагревая OsO_4 в ксилоле при температуре 175°C и давлении CO 120 атм [163]. По данным [164], при реакции OsO_4 с CO в метаноле при различных температурах и давлениях выходы достигали 85%. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ образует желтые кристаллы (т. пл. 224°C), хорошо растворимые в углеводородах. Тримерная структура соединения надежно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа; три атома осмия расположены в вершинах равностороннего треугольника, и каждый из них связан с четырьмя концевыми группами CO , мостиковых групп CO нет; среднее расстояние Os—Os равно 2,88 Å. В ИК-спектре наблюдаются ожидаемые четыре полосы в области, характерной для концевых групп CO , но нет ни одной полосы, которую можно было бы отнести к мостиковым группам CO [162].

Масс-спектрометрические исследования говорят о следующей реакции:



В масс-спектрометре не образуются какие-либо мономерные или димерные частицы; кластер из трех атомов осмия остается неизменным, даже если удалены все карбонильные группы. Устойчивость кластера из атомов металла в соединениях $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ уменьшается в ряду $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$ [85, 165]. По отношению к галогенам $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ведут себя по-разному. Кластер $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ разрушается с образованием мономерного комплекса *цис*- $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2$, после чего следует полимеризация одноядерного комплекса, приводящая к $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_6$. В осмиевом же кластере $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ разрыв связей металл—металл не происходит, из него образуется галогенокарбонил $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_2$.

Другие комплексы

Пятикоординационный карбонилфосфиновый комплекс $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ можно получить, действуя CO на $\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ при температуре 140°С и давлении 4 атм в присутствии цинковой пыли. Этот комплекс реагирует с HX с образованием $\text{OsX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, а с X_2 дает $[\text{OsX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [167]. Комплекс с трифторидом фосфора $\text{Os}(\text{PF}_3)_5$ получен в виде бесцветных кристаллов при восстановлении OsCl_3 в присутствии трифторида фосфора и в отсутствие водорода [79].

В работе [168] описано образование неустойчивого гексамминосмия(0) $\text{Os}(\text{NH}_3)_6$ при восстановлении $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ калием в жидком аммиаке. Однако, возможно, что это соединение является гидридом Os(I) или Os(II).

Описан аренолефиновый комплекс бензолциклогексадиен-1,3-осмий(0) $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_6)$ [169].

Из реакционной смеси при взаимодействии OsO_4 и CO (200 атм, 150°С, 15 ч) можно выделить комплекс $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{OsO}_4$. Он растворим в органических раствори-

телях; частоты валентных колебаний CO в его ИК-спектре значительно отличаются от соответствующих частот в спектре $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [170].

3.6. Комплексы осмия(I)

Ярко-желтый комплекс гексамминового типа $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$ получен восстановлением $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ калием в жидком аммиаке; его магнитный момент 1,5 м. Б. [168]. Известны вполне устойчивые желтые димерные карбонилгалогениды $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$); в них имеются галогено-мостики и, возможно, связи металл—металл.

В последнее время синтезирован ряд карбонилгидридов. Додекакарбонил $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ взаимодействует с гидроксидом или амальгамой натрия с образованием четырехъядерных гидридов $\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{13}$; кроме того, выделен трехъядерный гидрид $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. При реакции OsO_4 с CO в метаноле в различных условиях получается $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, но наряду с ним образуются также гидриды $\text{HOs}_2(\text{CO})_{10}\text{OH}$ и $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{OMe}$ и метоксипроизводное $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{OMe})_2$ [164, 165].

Известен диамагнитный циклопентаденильный комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ [171].

3.7. Комплексы осмия(II)

В отличие от железа, которое легко образует аква-ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, и рутения, для которого ион $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ можно выделить в виде тетрафторобората, Os(II), по-видимому, не образует гексааква-иона. Для железа(II) известны как высоко-, так и низкоспиновые соединения, однако Os(II), подобно Ru(II), образует только низкоспиновые диамагнитные соединения с электронной конфигурацией $(t_{2g})^6$. Как правило, комплексы Os(II) кинетически инертны, координационное число осмия в них неизменно равно 6. Двухвалентное состояние осмия стабилизируется лигандами, обладающими сравнительно сильными π -акцепторными свойствами. Известны комплексы Os(II) с цианид-ионом, азотсодержащими гетероциклами, например с пиридином, 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилем, 2,2', 2''-трипиридилом, фосфинами, арсинами, стибинами, CO и циклопентадие-

нил-ионом; все эти лиганды—типичные π -акцепторы. Комплексы такого типа обычно синтезируют, восстанавливая $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ или галогениды Os(III) в присутствии соответствующего лиганда, который часто сам служит восстановителем.

Известно несколько нитрозильных комплексов, содержащих лиганд NO^+ , однако они не так многочисленны, как в случае Ru(II) . Описан один катионный комплекс, содержащий молекулярный азот, — $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$, но, несомненно, будут открыты и другие комплексы с молекулярным азотом. Ниже рассмотрены различные типы комплексов Os(II) .

Галогенидные и цианидные комплексы

В голубых растворах, полученных восстановлением $[\text{OsCl}_6]^{3-}$, возможно, присутствует ион $[\text{OsCl}_6]^{4-}$, однако он не был выделен в виде солей. Другие галогено-комплексы не известны. Бесцветный цианидный комплекс $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можно получить сплавлением $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ с KCN или выпариванием раствора, содержащего KCN и K_2OsO_4 . Электронные спектры поглощения $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ и других гексациано-комплексов рассмотрены в работе [172] в рамках теории молекулярных орбиталей. Безводную кислоту $\text{H}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ выделяют в виде бесцветных кристаллов, прибавляя к $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ соляную кислоту и эфир. ИК-спектры говорят о наличии в твердом соединении несимметричных водородных связей [173]. Известны различные другие соли аниона $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ [174].

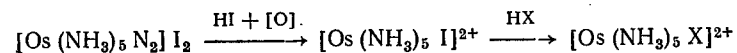
Сульфито-комплекс

Темно-коричневый комплекс $\text{Na}_4[\text{Os}(\text{SO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен действием Na_2SO_3 на эфиры осмиевой кислоты [174].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Имеются данные о существовании $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в растворе $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в жидком аммиаке, который был обработан калием. Получены диамагнитные комплексы с азо-

том $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{BPh}_4$). $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ получают в виде светло-желтого порошка при нагревании с обратным холодильником $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ в гидразингидрате. Хлорид и бромид устойчивы на воздухе, но остальные соли медленно разлагаются, особенно на сильном свете. При сильном нагревании хлорида выделяется 87% теоретического количества N_2 . Полоса, отвечающая колебаниям связи $\nu(\text{N} \equiv \text{N})$, расположена при 2064—2010 cm^{-1} ; наблюдаемое при координации понижение частоты колебания $\nu(\text{N} \equiv \text{N})$ на $\sim 300 \text{cm}^{-1}$ говорит об образовании прочной связи $\text{Os}-\text{N}_2$. Полоса, отвечающая колебаниям связи $\nu(\text{Os}-\text{N}_2)$, находится при 546—520 cm^{-1} [175]. При действии на $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2] \text{II}$ иодистоводородной кислоты в присутствии окислителя средней силы с высоким выходом образуется $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$. Эта реакция является удобным методом синтеза ацидопентамминов Os(II) [175]:



Двайер и сотр. [176, 177] синтезировали ряд комплексов Os(II) с пиридином, 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилем и 2,2,2'-трипиридилем; эти комплексы приведены в табл. 16. *трис*-Комплексы $[\text{Os} \text{bipy}_3]\text{Cl}_2$ и $[\text{Osphen}_3]\text{I}_2$ и комплекс с трипиридилем $[\text{Osterpy}_2]\text{Cl}_2$ получены из $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и избытка соответствующего лиганда, который, очевидно, действует как восстановитель. Комплексные ионы $[\text{Osphen}_3]^{2+}$, $[\text{Os} \text{bipy}_3]^{2+}$, $[\text{Os} \text{py}_2\text{phen}_2]^{2+}$ и $[\text{Os} \text{bipyphen}_2]^{2+}$ расщеплены на оптические изомеры, которые можно обратимо окислять и восстанавливать без потери оптической активности [177]. Изучены реакции переноса электрона с участием иона $[\text{Os} \text{bipy}_3]^{2+}$ [178]; оказалось, что эти реакции протекают очень быстро. Известны димерные комплексы с одной мостиковой аминогруппой — $[\text{Os}_2\text{bipy}_4\text{Cl}_2\text{NH}_2] \cdot \text{ClO}_4$ и с двумя мостиковыми аминогруппами — $[\text{Os}_2\text{bipy}_4(\text{NH}_2)_2]$.

Нитрозильные комплексы

Как и Ru(II) , Os(II) образует нитрозильные комплексы, но для осмия их известно значительно меньше, чем для рутения. Все нитрозильные комплексы Os(II) диамагнитны. Желтый $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO})(\text{OH})(\text{NO}_2)_4]$ можно получить при дли-

Таблица 16

КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ [117]

Соединение ^a	Цвет
<i>транс</i> -[Osру ₄ X ₂] [Os chel ₃]X ₂ ^b	(X = Cl, Br) (chel = bipy, phen; X = Cl, I, ClO ₄) (X = Cl, I)
[Os terpy ₂]X ₂ ^b	Зеленый
[Os enchel ₂]I ₂	Темно-коричневый
[Os ру ₂ chel ₂]X ₂	(X = I, ClO ₄)
[Os ру ₂ phenbipy]I ₂	Темно-зеленый
[Os руbipy·terpy]X ₂	(X = I, ClO ₄)
[Os γ-pic bipy terpy](ClO ₄) ₂	Темно-коричневый
[Os ру ₄ bipy]X ₂	(X = I, ClO ₄)
[Os (NH ₃) ₂ bipy ₂]I ₂	Темно-зеленый
[Os bipy ₂ phen]X ₂	(X = I, ClO ₄)
[Os bipy phen ₂]X ₂	(X = I, ClO ₄)
[Os ру ₃ bipyX]X	(X = Cl, Br, I)
[Os chel ₂ C ₂ O ₄]	Малиновый
[Os bipy ₂ gly]I	Темно-коричневый
[Os phen ₂ acac]Cl	Темно-пурпурный
[Os bipy ₂ acac]X	(X = Cl, ClO ₄)
[Os phen bipy acac]Cl	Темно-пурпурный
[Os chel ₂ Cl ₂]	Пурпурный
[Os phen bipy Cl ₂]	Темно-фиолетовый
[Osру chel ₂ X]X	(X = Cl, Br, I)
[Os NH ₃ bipy ₂ Cl]X	(X = Cl, I)
[Os ру ₂ terpy Cl]X	(X = Cl, I, ClO ₄)
[Os bipy terpy X]X	(X = Cl, Br, I, SCN)
[Os bipy terpy NO ₂]I	Коричневый
[Os ₂ bipy ₄ Cl ₂ NH ₂]ClO ₄	Коричневый
[Os ₂ bipy ₄ (NH ₂) ₂]	Коричневый

^a phen = 1,10-фенантролин; bipy = 2,2'-дипиридил; terpy = 2,2',2"-трипиридил; ру = пиридин; γ-pic = γ-пиколин; acac = ацетилацетонат; gly = глицинат.

^b Burstall F. H., Dwyer F. P., Gyarfas E. C., J. Chem. Soc., 1950, 953.

^c Morgan G., Burstall F. H., J. Chem. Soc., 1937, 1649.

тельном действии KNO₂ на K₂[OsCl₆]. При нагревании этого комплекса с галогеноводородными кислотами образуются темно-красновато-пурпурные соединения K₂[Os(NO)X₅] [179].

Таблица 17

КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(II) С ФОСФИНАМИ, АРСИНАМИ И СТИБИНАМИ

Соединение	Цвет	Литература
[Os ₂ (PR ₃) ₆ Cl ₃]Cl	Желтый Зеленый Желтый » » » Красный Пурпурный Оранжевый Красный	В
[Os ₂ (PPh ₃) ₆ Br ₄]		Г
<i>цис</i> -и <i>транс</i> -[Os(P-R) ₂ X ₂] ^a		В
<i>транс</i> -[Os(C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂) ₂ ClMe]		В
<i>цис</i> -[Os(C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂) ₂ R ₂]		В
[Os(AsR ₃) ₂ X ₂]		В
[Os ₂ (AsR ₃) ₄]		В
<i>транс</i> -[Os(As-As) ₂ X ₂] ^b		Д
[Os(SbPh ₃) ₂ Br ₂]		Д
[OsNO(SbPh ₃) ₂ Cl ₃]		Е
(R = Ph ₂ Et, Ph ₂ Me, PhEt ₂)	Желтый Зеленый Желтый » » » Красный Пурпурный Оранжевый Красный	Ж
(X = Cl, I)		
(R = Me, Et)		
(X = Cl, Br; R = MePh ₂ , Me ₂ Ph)		
(R = Me ₂ Ph, MePh ₂)		
(X = Cl, Br, I, SCN)		

^a (P-R) = o-C₆H₄(PEt₂)₂, C₂H₄(PPh₂)₂, CH₃(PPh₂)₂.

^b (As-As) = o-C₆H₄(AsMe₂)₂.

^c Chatt J., Hayter R. G., J. Chem. Soc., 1961, 896; 1963, 6017.

^d Vaska L., Chem. Ind. (London), 1961, 1402.

^e Dwyer F. P., Nijholm R. S., Tyson B. T., J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 81, 272 (1947).

^f Nijholm R. S., Sutton G. J., J. Chem. Soc., 1958, 572; Lewis J., Nijholm R. S., Rodley G. A., J. Chem. Soc., 1965, 1483.

^g Araneo A., Bianchi C., Gazzetta, 97, 885 (1967).

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

В табл. 17 приведены известные комплексы Os(II) с фосфинами, арсинами и стибинами. Двухъядерные комплексы $[\text{Os}_2(\text{PR}_3)_6\text{Cl}_3]\text{Cl}$, вероятно, содержат по три хлоро-мостика. Соединения, которые, согласно литературным данным, отвечают формулам $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_2$ и $\text{Os}(\text{AsR}_3)_3\text{I}_2$, на самом деле, вероятно, являются димерами с галогено-мостиками и приведены в табл. 17 как $[\text{Os}_2(\text{PPh}_3)_6\text{Br}_4]$ и $[\text{Os}_2(\text{AsR}_3)_6\text{I}_4]$. Известны комплексы с некоторыми дифосфинами и диарсинами; лиганды этого типа образуют прочные π -связи и эффективно стабилизируют низкие степени окисления. Комплексы с дифосфинами известны в *цис*- и *транс*-формах.

При обработке комплекса Os(III) $[\text{Os}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]$ окисью азота получается красный нитрозильный комплекс Os(II): $[\text{OsNO}(\text{SbPh}_3)_2\text{Cl}_3]$.

Карбонильные и гидридные комплексы, в состав которых входят фосфины, рассмотрены ниже в разд. «Карбонильные комплексы» и «Гидридные комплексы».

Карбонильные комплексы

В табл. 18 приведены карбонильные комплексы Os(II). При взаимодействии CO с OsCl_3 при температуре 160°C и давлении 200 атм образуется бесцветный мономерный карбонилхлорид $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Карбонилгалогениды $\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) можно получить аналогичным образом из Os_2Br_9 и $\text{H}_2[\text{OsI}_6]$. Соединение с иодом известно в двух формах — бесцветной и желтой; возможно, эти две формы представляют собой *цис*- и *транс*-изомеры. Димерные карбонилгалогениды $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$ получены из галогенидов осмия и CO под давлением; в этих соединениях, вероятно, содержатся галогено-мостики. Полимерные соединения $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) получены при нагревании мономерных или димерных карбонилгалогенидов; их структуры не известны, но, вероятно, они имеют полимерное строение с галогено-мостиками.

Катионный комплекс $[\text{Os}(\text{CO})_6]\text{Cl}_2$ получен при взаимодействии $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ с CO при давлении 400 атм в присутствии AlCl_3 .

Реакция $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ с третичными фосфинами в кипящем бензоле приводит к образованию $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$.

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(II) Таблица 18

$[\text{Os}(\text{CO})_6]\text{Cl}_2^a$		$\text{OsCl}(\text{RCO}_2)(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)_2^b$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et};$
$\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2^b$	($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	$\text{R}' = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11},$
$[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2^b$	($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	($\text{R} = \text{Ph}, \text{OPh}$)
$[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$	($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)	$[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]^{2+g}$
$\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2^b$	($\text{R} = \text{Ph}, \text{OPh}$)	$\text{OsX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2^g$
$\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3^e$		($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_2^e$		$[\text{OsX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^{+g}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)
		$\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}^d$

^a Hieber W., Kruck T., Angew. Chem., 73, 580 (1961).

^b Hieber W., Stallmann H., Ber., 75, 1472 (1942).

^g Hieber W., Frey V., Z. Naturforsch., Ser. B., 21, 704, (1966).

^r Collmann J. P., Roper W. R., J. Am. Chem. Soc., 88, 3504 (1966).

^d Fisher E. O., Vogler A., Z. Naturforsch., Ser. B., 17, 421 (1962).

^e Araneo A., Bianchi C., Gazzetta, 97, 885 (1967).

Cl_2 , в котором атомы хлора находятся в *цис*-положении друг к другу, а фосфины — в *транс*-положении. При реакции этих соединений с CO при давлении 300 атм в присутствии AlCl_3 образуются комплексы *транс*- $[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2] \cdot [\text{AlCl}_4]_2$. Хлоро-комплекс $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ можно получить из OsCl_3 , CO и PPh_3 . Бром-комплекс $\text{Os}(\text{CO})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ получают таким же образом из $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$, но аналогичный иодо-комплекс синтезирован из $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ и HI . Продуктами взаимодействия галогенидов ртути(II) и $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ являются катионные комплексы $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{X}]^+ [\text{X} = \text{I}, \text{Br}]$ и $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{HgX})] \text{HgX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), в соединениях последнего типа имеется связь $\text{Hg}-\text{Os}$ [75]. Реакция $\text{OsCl}_3(\text{SbPh}_3)_3$ с CO в хлороформе приводит к светло-зеленому $\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3$ и бесцветному *цис*- и желтому *транс*-изомерам $\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_2$.

Циклопентадиенильный комплекс $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$ выделен при обработке $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ бромом [171].

Гидридные комплексы

В табл. 19 показаны различные типы гидридных ком-

Таблица 19

ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(II)

$H_2Os(CO)_4^a$	
<i>цис</i> - $H_2Os(CO)_3PPh_3^a$	
$HOs(CO)X(PPh_3)_3^b$	(X = Cl, Br)
$HOs(CO)X(AsPh_3)_3^b$	(X = Cl, Br)
<i>транс</i> - $H_2Os(P-P)_2^b$	(P-P = <i>o</i> -C ₆ H ₄ (PEt ₂) ₂)
<i>транс</i> - $HOsX(P-P)_2^b$	(X = Cl, Br, I, SCN; P-P = <i>o</i> -C ₆ H ₄ (PEt ₂) ₂ или C ₂ H ₄ (PR ₂) ₂ , R = Me, Et, Ph)
<i>транс</i> - $HOsR(P-P)_2^b$	(R = Me, Et; P-P = C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂)

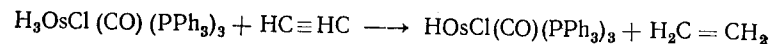
^a L. Eplattener F., Calderazzo F., Inorg. Chem., 6, 2092 (1967).

^b Vaska L., J. Am. Chem. Soc., 86, 1943 (1964).

^b Chatt J., Hayter R. G., J. Chem. Soc., 1961, 2605; 1963, 6017.

плексов Os(II). Карбонилгидрид $H_2Os(CO)_4$ образуется с высоким выходом при реакции OsO_4 с CO и H_2 в гептане при 160° С и 180 атм. Кроме того, его можно синтезировать при взаимодействии $Os(CO)_5$ и H_2 при давлении 80 атм и температуре 100° С. ИК-спектр этого карбонилгидрида согласуется с предположением о его *цис*-конфигурации. $H_2Os(CO)_4$ реагирует с PPh_3 с образованием *цис*- $H_2Os(CO)_3PPh_3$, а с тетрагалогенидами углерода он дает $OsX_2(CO)_4$ (X = Cl, Br) [180]. Галогеногидридокарбонилы $HOsX(CO)(MR_3)_3$ (M = P, As) получают при взаимодействии $(NH_4)_2[OsX_6]$ с фосфином или арсином в среде одного из спиртов, обычно в диметоксиэтаноле или в этиленгликоле. Реакцию можно проводить в присутствии KOH; например, $HOsCl(CO)(PEt_2Ph)_3$ выделен при обработке $OsCl_3(PEt_2Ph)_3$ гидроокисью калия в кипящем этиловом спирте. Атом углерода карбонильной группы происходит из спирта или гликоля. Рентгеноструктурный анализ показывает, что $HOsBr(CO)(PPh_3)_3$ имеет октаэдрическую конфигурацию, причем атом брома находится в *транс*-положении к карбонильной группе, а три группы PPh_3 и гидрид-ион расположены в экваториальной плоскости. Расстояние Os—P для фосфина в *транс*-положении к атому водорода равно 2,56 Å, а для двух других фосфинных групп— 2,34 Å [181]. Фосфинкарбонилгидриды осмия относятся к наиболее устойчивым гидридным комплексам, они устойчивы на воздухе при комнатной температуре. Комплекс $HOsCl(CO)(PPh_3)_3$ обладает каталитической активностью:

он ускоряет восстановление водородом ацетилена в этилен. Высказано предположение [182], что при этом образуется восьмикоординационный гидрид $Os(IV) H_3OsCl(CO)(PPh_3)_3$, который реагирует с ацетиленом [182]:



Комплексы *транс*- $HOsX(P-P)_2$ получают восстановлением *цис*- или *транс*- $OsX_2(P-P)_2$ алюмогидридом лития. Дальнейшее взаимодействие $HOsCl(P-P)_2$ с $LiAlH_4$ дает *транс*- $H_2Os(P-P)_2$. Аналогичным образом восстановление *транс*- $OsClR(P-P)_2$ алюмогидридом лития приводит к гидридам $HOsR(P-P)_2$ (R = Me, Et).

π-Комплексы

К числу π-комплексов Os(II) относятся осмоцен, его производные и несколько олефиновых комплексов. Осмоцен $Os(C_5H_5)_2$ можно получить с выходом 20% из $OsCl_3$ и циклопентадиенида натрия. В отличие от оранжевого ферроцена и желтого рутеноцена осмоцен образует бесцветные кристаллы (т. пл. 229°С, т. кип. 311°С). Теплоты плавления, испарения и сублимации осмоцена равны 7,0, 11,0 и 18,0 ккал/моль соответственно. В осмоцене, как и в рутеноцене, два циклопентадиенильных кольца находятся по отношению друг к другу в заслоненной (призматической) конфигурации, а не в заторможенной (антипризматической), наблюдаемой в случае ферроцена. Измерения ПМР в растворе в CCl_4 показали, что значения τ уменьшаются от ферроцена (5,96) к осмоцену (5,29). Диамагнитные комплексы $Os(IV) [(C_5H_5)_2Os(OH)]^+$ и $[(C_5H_5)_2OsI]^+$ образуются при окислении осмоцена. Ацил- и алкилосмоцены получены по реакции Фриделя—Крафта [116]. Описан синтез триметилсилосмоцена; константы скорости первого порядка для расщепления связи C—Si в соединениях $(C_5H_5)M(C_5H_4SiMe_3)$ (M = Fe, Ru, Os) в метанольных растворах, содержащих HCl, уменьшаются в ряду $Ru > Os > Fe$ [183].

Олефиновый комплекс $OsCl_2(C_8H_{12})(PEtPh_2)_2$ (C_8H_{12} = циклооктадиен-1,5) получен при взаимодействии этого диена с $[Os_2Cl_3(PEtPh_2)_6]Cl$ [103]. Известно также соединение $[Os(C_6H_6)I]_{2n}$ [184]. Реакция $Os_3(CO)_{12}$ с 2,3-ди-

метилбутадиеном-1,3 дает интересный комплекс $(C_6H_8)Os_2(CO)_6$ [185]. Рентгеноструктурный анализ показал, что между атомами осмия с октаэдрической конфигурацией имеется связь металл—металл (2,74 Å), причем с каждым атомом осмия связаны три карбонильные группы. Однако один атом осмия двухвалентен, поскольку он образует две σ -связи с концевыми атомами углерода бутадиена, а другой атом осмия нульвалентен и образует π -связи с обеими двойными связями диена [186].

3. 8. Комплексы осмия(III)

Соединения осмия(III), по-видимому, менее устойчивы, чем соединения Ru(III), и комплексов осмия в этой степени окисления описано меньше. Трехвалентный осмий образует галогено-комплексы $[OsX_6]^{3-}$ ($X = Cl, Br$) и ацетилацетонатный комплекс. Выделено несколько комплексов с лигандами, координированными через серу. Os(III) образует комплексы с аммиаком, азотсодержащими гетероциклами и третичными фосфинами, арсинами и стибинами. Карбонильных и гидридных комплексов Os(III), очевидно, не дает, хотя для Ru(III) известно несколько таких комплексов. Все комплексы Os(III) имеют октаэдрическую конфигурацию и являются низкоспиновыми: электронная конфигурация $(t_{2g})^6$. Низкоспиновые d^6 -ионы характеризуются нормальными магнитными свойствами, за исключением тех случаев, когда значение kT/λ становится очень мало. Для Os(III) значение λ довольно велико (~ 5000 см $^{-1}$), но, несмотря на это, магнитные моменты лежат в интервале 1,6—2,2 м.Б. (см. табл. 13), и их можно считать, по существу, «нормальными».

Галогенидные комплексы

Гексахлоро-комплекс $K_3[OsCl_6]$ можно приготовить, действуя хлором на смесь металлического осмия и KCl при температуре выше 600°C или обрабатывая осмиат калия $K[OsO_3N]$ соляной кислотой. $K_3[OsCl_6]$ образует красные кристаллы, очень хорошо растворимые в воде и спирте, но при стоянии растворы разлагаются. Известен также тригидрат этого комплекса [174]. Бром-комплекс

$K_3[OsBr_6]$ получают в виде коричневых кристаллов при электролитическом восстановлении раствора $K_2[OsBr_6]$ в атмосфере углекислого газа [187]. Спектры этих комплексов рассмотрены в работе [125]. Иодо-комплекс $[OsI_6]^{3-}$ обнаружен в растворе, а существование циано-комплекса установлено методом полярографии, но ни одной соли с этими комплексными анионами не выделено.

Комплекс с ацетилацетоном

Соединение $Os(acac)_3$ образуется при обработке раствора $[OsBr_6]^{3-}$ ацетилацетоном; его магнитный момент равен 1,8 м. Б. [188].

Комплексы с лигандами, координированными через серу

Комплекс $[Os\{CS(NH_2)_2\}_6]Cl_3$ получен из $[OsCl_6]^{2-}$ и тиомочевина, которая образует с осмием связь, вероятно, через атом серы [189]. Сообщалось также о комплексе с 5-хлор-8-меркаптохинолином [190].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Гексаммины $[Os(NH_3)_6]X_3$ можно получить из $(NH_4)_2[OsX_6]$ ($X = Cl, Br$) и аммиака под давлением при температуре 290°C; наряду с гексамминами, образуются также с низким выходом галогенопентаммины $[Os(NH_3)_5X]X_2$ [168]. Гидроксопентаммин $[Os(NH_3)_5OH]Cl_2$ выделен при гидролизе $[Os(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Анионный комплекс $K_2[Os(NH_3)Cl_5]$ можно синтезировать, восстанавливая $K_2[OsNCl_5]$ хлоридом олова(II) [191].

Этилендиаминовый комплекс $[Os(en)_3]I_3$ получен восстановлением $[Os(en-H)en_2]^{3+}$ [192]. При реакции с аммиаком калия $[Os(en)_3]I_3$ образуются диамагнитные продукты, в которых, как полагают, присутствуют депротонированные комплексы Os(III): $[Os(en-H)en_2]^{2+}$, $[Os(en-H)_2en]^+$ и $[Os(en-H)_3]$ [192].

Как и для Os(II), для Os(III) известно много комплексов с азотсодержащими гетероциклами: пиридином, 2,2'-дипиридиллом, 1,10-фенантролином и 2,2',2''-трипиридиллом; эти соединения приведены в табл. 20. Большинство этих ком-

Таблица 20

КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(III)^a С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ [177]

[Os py ₃ Cl ₃]	
[Os chel ₃]X ₃ ^b	(chel = bipy, phen; X = Cl, ClO ₄)
[Os terpy ₂]Cl ₃	
[Os chel ₂ X ₂]X	(chel = bipy, phen; X = Cl, Br)
[Os phen ₂ bipy](ClO ₄) ₃	
[Os bipy ₂ phen](ClO ₄) ₃	
[Os py ₂ chel ₂](ClO ₄) ₃	(chel = bipy, phen)
[Os bipy(H ₂ O)Cl ₃]	
[Os terpy bipy X] ²⁺	(X = Cl, Br, I, SCN, NO ₂)
[Os chelCl ₄] ⁻	(chel = bipy, phen)
[Os bipyCl ₂ acac]	(acac = ацетилацетонат)
[Os bipyCl ₂ gly]	(gly = глицинат)
[Os bipy acac ₂]I	
[Os bipy gly ₂]I	
[Os terpy py ₂ Cl] ²⁺	
[Os ₂ bipy ₂ (NH)Cl ₂](ClO ₄) ₂	
[Os ₂ bipy ₂ Cl ₄ (OH) ₂]	
[Os ₂ O bipy ₂ terpy ₂](ClO ₄) ₄ ^b	

^a Все перечисленные комплексы осмия, кроме указанных особо, окрашены в коричневый цвет.

^b Красный.

^в Голубой.

плексов получено окислением соответствующих комплексов Os(II) хлором или солями Ce(IV). При окислении [Os bipy₂(NH₃)Cl]Cl солью Ce(IV) образуется темно-коричневый комплекс с мостиковой имидогруппой [Cl bipy₂Os—NH—Os bipy₂Cl]²⁺, выделенный в виде перхлората [177]. Из *d*- и *l*-изомеров [Osphen₃]²⁺ были получены *d*- и *l*-изомеры [Os phen₃](ClO₄)₃; их можно восстановить до комплексов Os(II) без потери оптической активности [177]. Окислительно-восстановительный потенциал для системы [Os phen₃]³⁺/[Os phen₃]²⁺ в 0,1 н. HCl составляет 0,859 В, а потенциал соответствующей системы с дипиридиллом в нейтральной среде равен 0,877 В [176].

Синий фталоцианиновый комплекс Os pc ClC₆H₄(CN)₂ (pc = C₃H₂N₈²⁻) получен действием 1,2-дицианбензола на (NH₄)₂[OsCl₆]; его магнитный момент равен 1,1 м. Б. [193].

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

Красные или пурпурные комплексы [Os(MR₃)₃X₃] (MR₃ = PEtPh₂, AsPh₃, AsMe₂Ph, AsMePh₂, SbPh₃; X = Cl, Br) образуются из (NH₄)₂[OsX₆] и MR₃ в этаноле [194, 195]. Комплекс [Os(Ph-Bu₂Ph)₃·Cl₃] более устойчив к окислению, чем аналогичное соединение рения, которое окисляется под действием CCl₄, однако при кипячении в сухом CCl₄ в атмосфере N₂ осмиевый комплекс окисляется до желто-коричневого [OsCl₄(Ph-Bu₂Ph)₂] [196]. Комплексы с третичными диарсинами типа [Os(As—As)₂X₂]⁺ получены окислением комплексов Os(II) [Os(As—As)₂X₂]. ИК-спектры этих соединений говорят об их *транс*-конфигурации [197]; магнитные моменты приведены в табл. 13.

3.9. Комплексы осмия(IV)

Наиболее важны галогено-комплексы [OsX₆]²⁻, часто применяющиеся в качестве исходных веществ для приготовления комплексов Os(IV) и Os(III). Из аминатов Os(IV) известны только комплексы [OschelX₄] (chel = phen, bipy) и ряд диамагнитных этилендиаминовых комплексов, в которых одна из аминогрупп одной или большего числа молекул этилендиамина депротонирована. Описаны несколько комплексов с третичными арсинами и интересный фосфингидридный комплекс. Комплексы Os(IV) имеют октаэдрическое строение, электронную конфигурацию (t_{2g})⁴ и обладают аномальными магнитными свойствами (см. обсуждение в разд. 3.1). Магнитные моменты комплексов Os(III) лежат в интервале 1,2—1,8 м. Б., что существенно ниже чисто спинового значения (2,83 м. Б.), вычисленного для конфигурации (t_{2g})⁴ с двумя неспаренными электронами. Удовлетворительная трактовка *d*—*d*-переходов в спектрах поглощения комплексов Os(IV) отсутствует, поскольку полосы, отвечающие этим переходам, обычно перекрыты интенсивными полосами переноса заряда.

Галогенидные комплексы

Гексагалогено-комплексы $[\text{OsX}_6]^{2-}$ известны для всех четырех галогенов. Фторо-комплекс $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$ можно выделить в виде светло-желтых кристаллов при обработке раствора $\text{K}[\text{OsF}_6]$ гидроокисью калия [198] или получить из OsF_4 и KF. Комплекс имеет гексагональную решетку [198], умеренно растворим в воде (1,2 г на 100 г H_2O при 20°C); $\text{Cs}_2[\text{OsF}_6]$ еще менее растворим (0,7 г при 20°C). В спектре поглощения цезиевой соли наблюдаются три полосы: при 23 500, 30 000 и 33 000 см^{-1} . Полосу при 23 500 см^{-1} отнесли к запрещенному по спину переходу ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^5E_g$, который проявляется в спектре вследствие спин-орбитального взаимодействия, уменьшающего строгость правила отбора по спину [199].

Гексахлороосмат(IV) калия $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ можно получить нагреванием смеси осмия и KCl в токе хлора или прибавлением KCl и спирта к раствору OsO_4 в соляной кислоте. Комплекс образует красные кристаллы, изоморфные $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и устойчивые на воздухе до 600°C . Выделены также гексахлороосматы(IV) натрия, аммония, рубидия, цезия, серебра, таллия и бария. Эти соли окрашены в различные цвета: оранжевый (Cs), красный (K, NH_4), оливково-зеленый (Tl), коричневый (Ag), но в растворе ион $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ имеет желтый цвет. Удобный метод синтеза $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ состоит в следующем: восстанавливают раствор OsO_4 в HCl хлоридом железа(II), после чего прибавляют NH_4Cl [200]. ИК- и КР-спектры иона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ рассмотрены в статье [201]. Результаты изучения кинетики гидратации $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ говорят об образовании ионов $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [202].

Гексабromoосмат(IV) калия $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$, который можно получить, прибавляя KBr раствору OsO_4 в бромистоводородной кислоте, кристаллизуется в виде черных кристаллов, изоморфных $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Известно большое число солей аниона $[\text{OsBr}_6]^{2-}$; все они, за исключением натриевой соли, умеренно растворимы в воде, растворы окрашены в темно-пурпурный цвет. Способ получения $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ из OsO_4 , HBr и NH_4Br описан в работе

[200]. Иодо-комплекс $\text{K}_2[\text{OsI}_6]$ образуется под действием иодистоводородной кислоты на $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$; темно-фиолетовые кристаллы комплекса умеренно растворимы в воде, но растворимость его выше, чем у $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$. При нагревании водных растворов иодо-комплекс разлагается даже в присутствии иодистоводородной кислоты. Выделены смешанные галогено-комплексы типа $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ [203, 204]. В работе [205] приведены электронные спектры ионов $[\text{OsX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и сделаны отнесения $d-d$ -переходов центрального атома и переходов с переносом заряда.

При восстановлении с помощью сульфата железа(II) OsO_4 в водном растворе в присутствии NH_4Cl образуется темно-коричневое соединение $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ [202], такой структуры, что и $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ [206]. Калиевая соль, которой приписывают формулу $\text{K}_2[\text{OsCl}_5\text{OH}]$, несомненно, имеет подобное же строение. В состав комплексов $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{OsCl}_3\text{Br}_2\text{OH}]$ и $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{OsBr}_5\text{OH}]$, вероятно, входят аналогичные димерные анионы [206].

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Гексаакво-ионы $[\text{Os}(\text{OH})_6]^{2-}$, вероятно, существуют в растворах, полученных при восстановлении четырехоксида осмия в щелочной среде [207]. Описано большое число сульфито-комплексов [208] следующих типов: $\text{Na}_8[\text{Os}(\text{SO}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (коричневый), $\text{K}_6[\text{Os}(\text{SO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (бесцветный), $\text{Na}_7[\text{Os}(\text{SO}_3)_5\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (светло-фиолетовый), $\text{Na}_6[\text{Os}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (пурпурный) и $\text{K}_8[\text{Os}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_4]$ (коричневый). Все они получены из $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и сульфита натрия или калия при различных условиях. Эти соединения не были подробно изучены, и структуры их не известны; сульфитогруппа, несомненно, монодентатна и, вероятно, связана через кислород, а не через серу, поскольку осмий обладает низким сродством к лигандам, координирующимся через серу [209].

Комплексы с лигандами, координированными
через азот

Диамагнитные нитридо-комплексы $[\text{Os}_2\text{N}(\text{NH}_3)_8\text{X}_2]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) получены при обработке $[\text{OsX}_6]^{2-}$ аммиаком под давлением [210]. ИК-спектры свидетельствуют о том, что эти комплексы имеют структуру $[\text{X}(\text{NH}_3)_4\text{Os}\cdots\text{N}\cdots\text{Os}\cdot(\text{NH}_3)_4\text{X}]\text{X}_3$ с линейным фрагментом $\text{Os}-\text{N}-\text{Os}$, аналогичным фрагменту $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ в диамагнитных анионных комплексах $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ и $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ [206]. Соединение Os_2NCl_5 можно получить при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ с Cl_2 при температуре около 400°C [152]. Диамагнетизм этого соединения и данные ИК-спектра говорят о том, что в нем также имеется фрагмент $\text{Os}-\text{N}-\text{Os}$ [206], но в остальном структура его не известна.

Для $\text{Os}(\text{IV})$ не выделено ни одного амминного комплекса, но известно несколько этилендиаминовых комплексов, в которых по крайней мере одна молекула координированного этилендиамина депротонирована. Так, известны комплексы $[\text{Os}(\text{en}-\text{H})_2\text{en}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (розовые), $[\text{Os}(\text{en}-\text{H})\text{en}_2]\text{X}_3$ (зеленые) и $[\text{Os}(\text{en}-\text{H})_2\text{en}_2]\text{I}_2$ (розовый) [211]. При пиролизе $\text{K}(\text{phenH})[\text{OsCl}_6]$ и $(\text{bipyH}_2)[\text{OsCl}_6]$ получены комплексы $[\text{Os}(\text{chel})\text{Cl}_4] \cdot (\text{chel} = \text{phen}, \text{bipy})$ [177].

Комплексы с фосфинами и арсинами

Описано несколько комплексов $\text{Os}(\text{IV})$ с третичными фосфинами и арсинами, хотя, по-видимому, можно было бы синтезировать и ряд других соединений с этими лигандами. Комплекс $\text{Os}(\text{AsPh}_3)_2\text{Br}_4$ получен из $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ [195]. Комплексы $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{As}-\text{As} = o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) синтезированы окислением $[\text{Os}(\text{As}-\text{As})_2\text{X}_2]^+$ азотной кислотой [197]; магнитные моменты этих соединений приведены в табл. 13. При кипячении $[\text{OsCl}_3(\text{Pn}-\text{Bu}_2\text{Ph})_3]$ в течение 72 ч в сухом CCl_4 в атмосфере азота образуется желтовато-коричневый комплекс $\text{Os}(\text{IV}) [\text{OsCl}_4(\text{Pn}-\text{Bu}_2\text{Ph})_2]$. Однако при кипячении с обратным холодильником в течение трех часов $[\text{OsCl}_3(\text{Pn}-\text{Bu}_2\text{Ph})_3]$ с влажным CCl_4 без защитной атмосферы с высоким выходом образуется гидридо-комплекс $\text{Os}(\text{IV}) \text{HOsCl}_3(\text{Pn}-\text{Bu}_2\text{Ph})_2$ ($\mu = 1,5$ м. Б.). Можно пред-

положить, что источником координированного гидрид-иона является вода; примечательно, что образование гидридного комплекса происходит параллельно с окислением. Сообщалось о синтезе трех изомеров гидридо-комплекса $\text{Os}(\text{III}) \text{HOsCl}_2(\text{Pn}-\text{Bu}_2\text{Ph})_3$ [196].

Циклопентадиенильные комплексы

При окислении осмоцена ионами железа(III) образуется $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OH}]^+$, выделенный в виде соли с $[\text{PF}_6]^-$. Кроме того, синтезирован комплекс $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}]\text{I}$. Эти соединения диамагнитны [212].

3.10. Комплексы осмия(V)

Единственными комплексами $\text{Os}(\text{V})$ являются $\text{K}[\text{OsF}_6]$ и другие соли металлов с анионом $[\text{OsF}_6]^-$. Калиевая соль получена из OsBr_4 , KBr и BrF_3 [198]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, она имеет искаженную решетку типа хлорида цезия, построенную из ионов K^+ и ионов $[\text{OsF}_6]^-$, имеющих форму несколько искаженного октаэдра [213, 214]. Калиевая и цезиевая соли характеризуются магнитными моментами $\sim 3,3$ м. Б. и подчиняются закону Кюри—Вейсса (см. табл. 13). В работе [199] сделано отнесение полос в электронном спектре твердого $\text{Cs}[\text{OsF}_6]$.

Сообщалось об этилендиаминовом комплексе $[\text{Os}(\text{en}-\text{H})_3\text{en}]\text{I}_2$ [211]; чтобы установить, является ли это соединение восьмикоординационным комплексом $\text{Os}(\text{V})$, необходимы дальнейшие исследования.

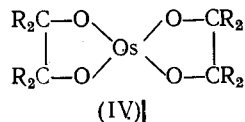
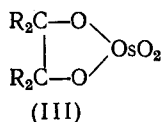
3.11. Комплексы осмия(VI)

Осмий(VI) обладает высоким сродством к кислороду и образует значительное число диамагнитных осмильных комплексов, содержащих группировку $\text{O}=\text{Os}=\text{O}$, в которых атомы кислорода находятся друг к другу в *транс*-положении. Расстояние $\text{Os}-\text{O}$ составляет $1,75 \text{ \AA}$ ($1,72 \text{ \AA}$ в OsO_4), что подтверждает наличие двойной связи [215]. Известна группа нитридо-комплексов, содержащих тройную связь $\text{Os}\equiv\text{N}$.

Оксо-комплексы

Осма́т калия, формулу которого первоначально записывали как $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, имеет октаэдрическую структуру $K_2[OsO_2(OH)_4]$, в которой две оксогруппы находятся в *транс*-положении друг к другу, а расстояние Os—O составляет 1,77 Å. Четыре гидроксильные группы расположены в экваториальной плоскости; для них расстояния Os—O равны 2,03 Å [216]. Это соединение можно получить восстановлением $K_2[OsO_4(OH)_2]$ спиртом или KNO_2 [174]. Известны также натриевая и бариевая соли аниона $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$. Все эти соли окрашены в красновато-пурпурный цвет. Сухие соли устойчивы на холоду, но при нагревании на воздухе разлагаются с образованием OsO_4 . В растворе они медленно разлагаются, а под действием галогеноводородных кислот образуют комплексы $[OsO_2(OH)_2X_2]^{2-}$, $[OsO_2X_4]^{2-}$ и $[OsX_6]^{2-}$.

При действии OsO_4 на ненасыщенные углеводороды, например инден и дигидронафталин, получают циклические эфиры типа III и IV [217] (см. также разд. 3.2).



Синтез соединений $Na_4[OsO_5]$, $Li_6[OsO_6]$ и $M_2M'[OsO_6]$ ($M = Ca, Sr$; $M' = Mg, Ca, Sr, Zn, Cd$) проводили при высокой температуре (800° C) [218].

Перечень осмильных комплексов приведен в табл. 21. Сделано предположение, что диамагнетизм этих комплексов обусловлен тетрагональным искажением октаэдрической симметрии, вызванным сильной π -донорной способностью оксогруппы. Это искажение приводит к расщеплению уровня e_g на два синглета $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} и расщеплению уровня t_{2g} на синглет d_{xy} и дублет d_{xz}, d_{yz} . Поскольку орбиталь d_{xy} расположена в экваториальной плоскости, она не может участвовать в образовании π -связи с оксогруппами и, таким образом, имеет наименьшую энергию. Если искажение по оси z достаточно велико, как у обсуждаемых комплексов вследствие коротких связей $Os=O$, два электрона t_{2g} находятся на орбитали d_{xy} [219]. Широкую полосу в области

Таблица 21

ОСМИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Соединение		Цвет
$K_2[OsO_2X_4]^a$	(X = Cl, Br)	Красный
$K_2[OsO_2(CN)_4]^b$		Красный
$K_2[OsO_2(C_2O_4)_2]^a$		Коричневый
$Na_2[OsO_2(SO_3)_2]^b$		Желтый
$K_2[OsO_2(OMe)_4]^c$		Коричневый
$K_2[OsO_2(NO_3)_2(NO_2)_2]^a$		Оранжевый
$K_2[OsO_2(OH)_2(NO_2)_2]^a$		Коричневый
$K_2[OsO_2(OH)_2X_2]^a$	(X = Cl, Br)	Коричневый
$K_2[OsO_2(OH)_2(C_2O_4)]^a$		Черный
$OsO_2(NH_3)_2Cl_2^d$		Коричневый
$OsO_2(\text{фталацианин})^e$		Голубой

^a Wintrebort L., Ann. Chim. Phys., 28 (7), 15, 54, 86 (1903).

^b Krauss F., Schrader G., J. prakt. Chem., 120, 36 (1929).

^c Rosenheim A., Sasserath E. A., Z. anorg. allgem. Chem., 21, 132 (1899).

^d Crigee R., Ann., 522, 75 (1936).

^e Gibbs L., Am. J. Chem., 3, 233 (1881).

^f Keen I. M., Platinum Metals Rev., 8, 143 (1964).

~500 нм в спектре $K_2[OsO_2(OH)_4]$ относят к запрещенным переходам $t_{2g} \rightarrow e_g$ [219].

Большинство осмильных комплексов получено из четырехокси осмия. Комплекс $K_2[OsO_2(NO_3)_2(NO_2)_2]$, которому первоначально приписывали формулу $K_2[OsO_2 \cdot (NO_2)_4]$, можно получить действием NO на водный раствор, содержащий OsO_4 и KNO_2 . Соединение $K_2[OsO_2(OH)_2 \cdot (NO_2)_2]$ можно выделить в виде труднорастворимых коричневых кристаллов из раствора OsO_4 в KNO_2 . Этот комплекс представляет собой удобное исходное вещество для синтеза других осмильных комплексов. Под действием галогеноводородных кислот он последовательно переходит в $K_2[OsO_2(OH)_2X_2]$, $K_2[OsO_2X_4]$ и $K_2[OsX_6]$ (X = Cl, Br). Циано-комплекс $K_2[OsO_2(CN)_4]$ получен из KCN и OsO_4 ; он исключительно устойчив и не разлагается при действии горячих HCl или H_2SO_4 .

Комплексы с лигандами, координированными
через азот

Нитридо-комплекс $K_2[OsNCl_5]$ получают в виде красновато-пурпурных кристаллов при взаимодействии соляной кислоты с осмиаматом калия $K[OsO_3N]$ [220]. Он хорошо растворим в воде, но в отсутствие кислоты легко гидролизуется. Согласно рентгеноструктурным данным, четыре экваториальных атома хлора в $K_2[OsNCl_5]$ расположены на расстоянии 2,40 Å от центрального атома, а расстояние до апикального атома хлора, находящегося в *транс*-положении к азоту, значительно короче (2,16 Å), хотя поведение брома в апикальном положении в комплексе $K_2[OsNBr_5]$ говорит о наличии «трансвлияния» на этой координате [221]. Полоса, отвечающая колебаниям связи $\nu(Os-N)$ лежит при 1081 cm^{-1} [222]. При реакции $K[OsO_3N]$ с бромистоводородной кислотой выделено два красных нитридобромидо-комплекса $K_2[OsNBr_5]$ и $K[OsN(H_2O)Br_4]$. В акво-комплексе молекула воды находится в *транс*-положении к нитридо-группе [221]. Описаны нитридо-комплексы $K[OsN(H_2O)(CN)_4]$, $K[OsN(H_2O)(C_2O_4)_2]$, $K[OsN(H_2O) \cdot F_2(OH)_2]$ и $K[OsN(H_2O)(C_2O_4)(OH)_2]$. ИК-спектры этих комплексов говорят о том, что аквогруппа находится в *транс*-положении к азоту; соединения диамагнитны [222].

Тетраммины $[OsO_2(NH_3)_4]X_2$ ($X = Cl, NO_3, NO_2$; $2X = C_2O_4$) получены при взаимодействии в растворе $K_2[OsO_2(OH)_4]$ с соответствующими аммонийными солями [223]. Описан диамагнитный этилендиаминовый комплекс $[Os(en-N)_4]I_2$ [211]. Пиридиновый комплекс $OsPy_2O_3$ синтезирован при прибавлении пиридина и спирта к раствору OsO_4 в циклогексане. Структура этого комплекса не известна, но из него были получены циклические эфиры, содержащие фрагмент $>OsO_2py_2$ [224].

3.12. Комплексы осмия(VII)

Для $Os(VII)$ недавно описано несколько оксо-комплексов. Получено соединение $K_3[OsO_5]$; оно разлагается водой на OsO_4 и $K_2[OsO_2(OH)_4]$ [225]. Синтезированы также $Na_5[OsO_6]$ и соответствующие литиевая и бариевая соли. Они образуются при повышенных температурах и окрашены

в черный цвет. Магнитный момент комплекса $LiBa_2[OsO_6]$ составляет 1,44 м. Б.; это значение подтверждает, что комплекс действительно является соединением $Os(VII)$, а не соединением, в решетке которого содержатся $Os(VIII)$ и $Os(VI)$.

3.13. Комплексы осмия(VIII)

Оксофторо-комплексы $M[OsO_3F_3]$ ($M = K, Cs, Ag$) получены действием $B r F_3$ на смесь OsO_4 с галогенидом соответствующего металла [159]. Желтые комплексы $M_2[OsO_4F_2]$ ($M = Rb, Cs$) синтезированы прибавлением OsO_4 к холодному насыщенному раствору MF [226].

Перосмат калия $K_2[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ можно получить в виде интенсивно-красных кристаллов, очень хорошо растворимых в воде, прибавляя OsO_4 к концентрированному раствору KOH при $-10^\circ C$ [145, 226]. ИК-спектр $K_2[OsO_4(OH)_2]$ согласуется с *транс*-расположением OH -групп [227]. Известны также аммониевая, цезиевая и бариевая соли аниона $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$; они не устойчивы на воздухе, и при стоянии из них выделяется летучая OsO_4 .

Впервые сообщение об осмиамате калия $K[OsO_3N]$ появилось в 1847 г. Его получают, прибавляя водный раствор аммиака к раствору $K_2[OsO_4(OH)_2]$. Соединение кристаллизуется в виде светло-желтых кристаллов, незначительно растворимых в воде; рубидиевая и цезиевая соли еще менее растворимы, а натриевая, бариевая и цинковая соли растворимы очень хорошо. Строение осмиаматов установлено в 1901 г. А. Вернером [228], который показал, что предполагавшаяся ранее структура $[OsO_2(NO)]^-$ маловероятна, если учесть, что: а) осмиаты легко образуются; б) при температуре выше $200^\circ C$ в вакууме из осмиата калия выделяется азот; в) $K[OsO_3N]$ взаимодействует с галогеноводородными кислотами с образованием $K[OsNX_5]$ ($X = Cl, Br$). Рентгеноструктурный анализ $K[OsO_3N]$ показал, что три атома кислорода и атом азота расположены в вершинах тетрагонального бисфеноида, т. е. искаженного тетраэдра [229]. ИК- и КР-спектры согласуются с этой структурой [230, 231]. Полоса, отвечающая колебаниям $\nu(Os-N)$ расположена на при 1021 cm^{-1} , что говорит о наличии тройной связи $Os \equiv N$. Аналогичные нитридо-комплексы известны для $Mo(VI)$ и $Re(VII)$: $[MoO_3N]^{8-}$ и $[ReO_3N]^{9-}$.

При действии *трет*-бутиламина на раствор OsO_4 в гексане образуются желтые кристаллы $\text{O}_3\text{Os}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ [220]. Известны оранжевые молекулярные соединения $\text{OsO}_4 \cdot \text{NH}_3$, $\text{OsO}_4 \cdot \text{py}$ и $2\text{OsO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 =$ гексаметилентетрамин), но их структуры не установлены.

4. РОДИЙ

4.1. Общая химия*

Родий — довольно мягкий, ковкий, серебристо-белый металл, нерастворимый в царской водке, если он не находится в виде губки. Родий взаимодействует с расплавленным бисульфатом натрия с образованием растворимого в воде сульфато-комплекса, при действии на раствор которого щелочью осаждается $\text{Rh}(\text{OH})_3$ или, точнее, гидратированная полуторная окись. Гидроокись растворима в соляной кислоте; при прибавлении к этому раствору NH_4Cl выделяется осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, который можно восстановить до металла.

В табл. 22 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для систем из соединений родия. Степени окисления, известные для родия, приведены в табл. 23. Наиболее важны степени окисления I и III, остальные редки, и для некоторых из них известно только по одному соединению. Наиболее обычно трехвалентное состояние. Существует желтый аква-ион $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, его можно выделить в виде перхлората или в виде квасцов. Комплексы $\text{Rh}(\text{III})$ и особенно комплексы с лигандами, координированными через азот, напоминают комплексы $\text{Co}(\text{III})$. Комплексы $\text{Rh}(\text{I})$ известны для лигандов с π -акцепторной способностью. Большинство комплексов $\text{Rh}(\text{I})$ имеет плоскую квадратную конфигурацию, однако известно несколько пятикоординационных соединений. Многие плоские квадратные комплексы $\text{Rh}(\text{I})$ представляют интерес как катализаторы, поскольку атом родия в них может увеличить свое координационное число, присоединяя лиганды в апикальные положения.

* Литература по химии родия до начала 60-х годов обобщена в монографии: Федоров И. А., «Родий», М., «Наука», 1966.— Прим. ред.

Таблица 22

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ДЛЯ СИСТЕМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ^{а,б}

Реакция	Потенциал, В
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3e = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0,43
$\text{RhCl}_6^{4-} + e = \text{RhCl}_6^{3-}$	~1,2
$\text{RhO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Rh}(\text{III}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{RhO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{RhO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,01

^а Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

^б Walsh T. J., Hausman E. A., The Platinum Metals, in "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8 (Kolthoff I. M., Elving P. J., eds), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 397.

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ РОДИЯ

Таблица 23

Степень окисления	Координационное число	Примеры
Rh(-I)	4 5(?)	$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}]_n$
Rh(0)	6	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
Rh(I)	4 5	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{Rh}(\text{AsPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ $\text{HRh}(\text{diphos})_2$, $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$
Rh(II)	4 5	$[\text{Rh}(\text{MNT})_2]^{2-}$ ^а $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$, $[\text{HRh}(\text{bipy})_2]^+$
Rh(III)	6	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, Rhpy_2Br_3 , $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
Rh(IV)	6	$\text{K}_3[\text{RhF}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$
Rh(V)	6	$[\text{RhF}_5]_4$
Rh(VI)	6	RhF_6

^а MNT = малеонитрилдитиолят $\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2$.

В табл. 24 приведены термодинамические свойства родия и некоторых его соединений.

Таблица 24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ^а

Вещество	Состояние ^б	ΔH° в ккал/моль	ΔF° в ккал/моль	S° в кал/(моль·град)
Rh	г.	138	127	44,39
Rh	кр.	0	0	7,6
Rh ₂ O	кр.	-22,7	-19,1 ^г	
RhO	кр.	-21,7	-16,0 ^г	
Rh ₂ O ₃	кр.	-68,3	-50,0 ^г	
RhCl	кр.	-16	-12,4 ^г	
RhCl ₂	кр.	-36	-26,4 ^г	
RhCl ₃	кр.	-56	-39,6 ^г	
RhCl ₆ ³⁻	ақ.	-207,8	-158,3 ^г	

^а Если не указан другой источник, данные взяты из US National Bureau of Standards Circular 500, Selected Values of Thermodynamic Properties 1952.

^б г. — газообразный; кр. — кристаллический; ақ. — водный раствор.

^в При 25°C.

^г Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

4.2. Бинарные соединения

В табл. 25 приведены галогениды и халькогениды родия.

Галогениды

Гексафторид RhF₆ можно получить действием фтора на металлический родий. Это наименее устойчивый из гексафторидов платиновых металлов, он реагирует со стеклом даже в сухом состоянии. Пентафторид RhF₅ изоморфен [RuF₅]₄ и почти наверняка имеет тетрамерное строение. Его можно получить, действуя фтором под давлением на RhF₃ при температуре 400°C. Тетрафторид RhF₄ получается при взаимодействии BrF₃ с RhCl₃ или RhBr₃. В процессе синтеза образуется аддукт RhF₄·2BrF₃; при нагревании он дает тет-

рафторид. RhF₄ бурно реагирует с водой. Синтез трифторида RhF₃ осуществляют прямым фторированием RhCl₃ или RhI₃ при 500—600°C. RhF₃ вполне устойчив, на него не действуют вода, кислоты и щелочи. Гидраты RhF₃·6H₂O и RhF₃·9H₂O можно выделить из растворов, содержащих Rh(III) и плавиковую кислоту. Они растворимы в воде, желтый цвет их растворов говорит о присутствии аква-иона [Rh(H₂O)₆]³⁺.

Трихлорид RhCl₃ получают действием хлора на металл при 300°C; при 900°C красные кристаллы RhCl₃ возгораются. Соединение имеет ту же структуру, что и хлорид алюминия. Оно нерастворимо в воде. Водорастворимую форму безводного трихлорида родия можно получить нагреванием RhCl₃·3H₂O при 180°C в токе сухого хлористого водорода. Тригидрат RhCl₃·3H₂O — наиболее удобное исходное соединение для синтеза соединений родия. Синтез RhCl₃·3H₂O включает следующие этапы [232]. Родиевую губку тщательно растирают с KCl (2 экв) и нагревают 60 мин при 550°C в токе хлора. Красный продукт реакции растворяют в воде, к профильтрованному раствору K₂[Rh(H₂O)Cl₅] прибавляют KOH в количестве, необходимом для осаждения Rh(OH)₃. Выпавший осадок промывают водой и растворяют в минимальном количестве HCl. После выпаривания раствора досуха на водяной бане получают красные кристаллы RhCl₃·3H₂O.

Трибромид RhBr₃ можно синтезировать из элементов при температуре 300°C. Как и RhCl₃, он также нерастворим в воде. Растворимый дигидрат можно получить обработкой родиевой губки HBr и бромом. Триодид RhI₃ выделяется при действии на RhBr₃·2H₂O иодистого калия.

Имеются некоторые данные о существовании дихлорида RhCl₂. Сообщалось, что RhCl₂ образуется при нагревании RhCl₃ при температуре 950°C в токе хлора. Сообщения о существовании дибромиды и диодида вызывают сомнения.

Окись и гидроокись

Полуторная окись Rh₂O₃ — единственный окисел родия, существование которого установлено с определенностью. Rh₂O₃ можно получить нагреванием металлического родия

Таблица 25

ГАЛОГЕНИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ РОДИЯ

Соединение	Цвет	Общие свойства
RhF ₆ [RhF ₅] ₄	Черный Темно-красный	Т. пл. 70°C ^a Тетрамерен, изомерфен [RuF ₅] ₄ , [OsF ₅] ₄ и [IrF ₅] ₄ ; $\mu =$ $= 2,93$ м. Б. ^б
RhF ₄ RhF ₃	Пурпурно-красный Красный	$\mu = 1,1$ м. Б. ^б Нерастворим, очень устойчив; гексагональная плотнейшая упаковка ^г
RhCl ₃	Красный	Нерастворим; изоструктурен AlCl ₃ ^д
RhBr ₃ RhI ₃ Rh ₂ O ₃	Красновато-коричневый Черный Коричневый	Нерастворим Нерастворим Устойчива до температур выше 1000°C; решетка типа корунда
Rh ₂ S ₅ RhS ₂ RhSe ₂ RhTe ₂	Серовато-черный » » »	Химически инертен ^е Структура типа пирита ^ж Структура типа пирита ^з При низких температурах — структура типа пирита, при высоких — типа Cd(OH) ₂
Rh ₂ Te ₃	»	Относится к ромбической сингонии ^к
RhTe	»	Структура типа NiAs ^и

^a Chernick C. L., Claassen H. H., Weinstock B., J. Am. Chem. Soc., 83, 3165 (1961).

^б Holloway J. H., Rao P. R., Bartlett N., Chem. Commun., 1965, 306.

^в Sharpe A. G., J. Chem. Soc., 1950, 3444; Nyholm R. S., Sharpe A. G., J. Chem. Soc., 1952, 3579.

^г Hepworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J. Acta Cryst., 10, 63 (1957).

^д Barnighausen H., Handa K. B., J. Less-Common Metals, 6, 226 (1964).

^е Juza R., Hulsmann O., Meisel K., Blitz W., Z. anorg. allgem. Chem., 225, 380 (1935).

^ж Thomassen L., Z. physik. Chem. (Frankfurt), 4, 277 (1929).

^з Hulliger F., Nature, 204, 644 (1964).

^и Geller S., J. Am. Chem. Soc., 77, 2641 (1955).

^к Zachariasen W. H., Acta Cryst., 20, 334 (1966).

или его трихлорида в токе кислорода при 600°C. Гидроокись, фактически гидратированная полуторная окись Rh₂O₃·5H₂O, осаждается щелочами из растворов соединений Rh(III). Зеленую гидратированную двуокись RhO₂·2H₂O можно получить, прибавляя щелочь к раствору соединения Rh(III), подвергнутого анодному окислению. Двуокись родия имеет переменный состав, и не исключена возможность, что это перекись. Соединение растворяется в щелочах.

Соединения с серой, селеном и теллуrom

Эти соединения приведены в табл. 25. Их получают нагреванием элементов или в случае Rh₂S₅ нагреванием RhCl₃ с серой. Rh₂S₅ — весьма инертное соединение, устойчивое к действию сильных кислот.

Фосфид

Фосфид RhP₃ имеет структуру типа CoAs₃ с плоским кольцом из четырех атомов фосфора.

4. 3. Оксо- и гидроксогалогениды

Так называемый «основной хлорид родия» Rh(OH)₂Cl·aq можно получить действием соляной кислоты на Rh₂O₃·5H₂O; структура его не известна. Кроме того, описаны гидроксофторид Rh(OH)₂F и гидроксобромид Rh(OH)₂Br·2H₂O.

4. 4. Комплексы родия(—I)

Соединение Na[Rh(CO)₂(PPh₃)₂] получают действием на Rh(CO)Cl(PPh₃)₂ амальгамы натрия [233]. Соли [Rh(PF₃)₄]⁻ можно приготовить из гидрида HRh(PF₃)₄. Из HRh(дифосфин)₂ и HRh(CO)₄, вероятно, можно получить анионные комплексы Rh(—I) — [Rh(дифосфин)₂]⁻ и [Rh(CO)₄]⁻. Нитрозильные комплексы [Rh(NO)₂X]_n (X = Cl, Br, I; n = 2 или 4) выделены при взаимодействии окиси азота с [Rh(CO)₂X]₂ [234, 235]; вероятно, в этих комплексах имеются галогено-мостики. Известны также мономерные нитрозильные комплексы RhNO(MPh)₃ (M = P, As, Sb) [234].

4.5. Комплексы родия(0)

Карбонилы

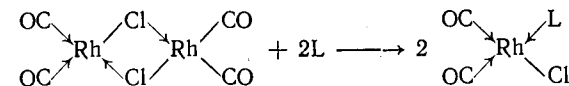
По-видимому, существуют три карбонила родия(0): $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ (оранжевый; т. пл. 76°C с разл.), $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (красный; т. разл. 150°C) и $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (черный; т. разл. 220°C). Существование $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ несколько сомнительно, поскольку о нем не появлялось дополнительных сообщений, помимо работы исследователей, впервые описавших его [236]. Возможно, образование этого карбонила происходит только при взаимодействии тонкого порошка родия (полученного восстановлением Na_3RhCl_6 водородом при температуре ниже 150°C) с CO при давлении 280 атм и температуре 200°C . Как $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, так и $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ можно легко получить, нагревая 15 ч безводный RhCl_3 и CO при давлении 200 атм в присутствии меди [236]. Природа продукта существенно зависит от температуры. При проведении синтеза в интервале температур $50\text{--}80^\circ\text{C}$ образуется тетрамер, в то время как в интервале температур $80\text{--}230^\circ\text{C}$ получается $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$.

В ИК-спектре $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ имеется полоса при 1885 см^{-1} , свидетельствующая о присутствии мостиковых групп CO. Согласно предварительным рентгеноструктурным данным, структура этого карбонила аналогична структуре $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$: атомы металла расположены в вершинах тетраэдра, на каждый атом металла приходится по две концевые группы CO, а остальные четыре группы CO образуют мостики между атомами металла. Рентгеноструктурный анализ [237] шестиядерного карбонила $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, которому первоначально приписывали формулу $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$, показал, что атомы родия расположены в вершинах октаэдра. С каждым атомом металла связано по две концевые группы CO, а каждая из оставшихся четырех групп CO связывает по три атома родия.

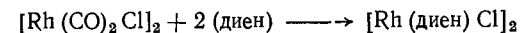
4.6. Комплексы родия(I)

Известно значительное число комплексов Rh(I), почти все они содержат лиганды, образующие π -связи. Большинство комплексов имеет плоскую квадратную конфигурацию, но известно также несколько пятикоординационных ком-

плексов. Комплексы Rh(I) обычно получают при взаимодействии $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с соответствующим лигандом. В качестве восстановителя может выступать сам лиганд, служащий растворителем этанол или другой спирт или специально введенный восстановитель, например хлорид олова(II). Для синтеза комплексов Rh(I) в качестве исходного соединения часто используют карбонил $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, содержащий хлоро-мостики. Эти мостики расщепляются до нормальными лигандами:



Кроме того, возможно замещение карбонильной группы без расщепления мостиков:



Плоские комплексы Rh(I) способны присоединять молекулы типа H_2 с образованием октаэдрических комплексов Rh(III) — это одна из важнейших их реакций. Комплекс $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ — наиболее эффективный из известных катализаторов для реакций гидроформилирования; в процессе гидроформилирования в качестве промежуточного соединения может участвовать дигидрид Rh(III). Для гомогенного гидрирования олефинов и ацетиленов наиболее эффективным катализатором является $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Механизм гомогенного гидрирования с участием этого комплекса рассмотрен в работе [238]. В растворе происходит отщепление одной группы PPh_3 и образование аддукта $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{растворитель}$, который присоединяет молекулярный водород с образованием *цис*- $\text{H}_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$; олефин занимает свободное шестое координационное место и таким образом переходит в достаточно активное для гидрирования состояние. Прогидрированный олефин удаляется из комплекса, в результате чего образуется аддукт $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{растворитель}$. Реакции и каталитические свойства родиевых комплексов в растворах рассмотрены в обзоре [239].

Комплексы с лигандами, координированными
через азот

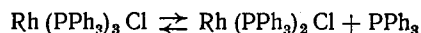
При взаимодействии $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}_3$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ = этиленмин) с окисью серебра и иодид-ионами образуется комплекс $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_3\text{I}$ [240]. Восстановление $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ боргидридом натрия приводит к парамагнитному $[\text{Rh}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$ ($\mu = 1,86$ м. Б), однако этот комплекс в действительности вполне может быть гидридом $\text{Rh}(\text{II})$, т. е. $[\text{HRh}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$ [241].

Нитрозильные комплексы

Описаны комплексы $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Rh}(\text{NO})(\text{OAc})_2$ [242].

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

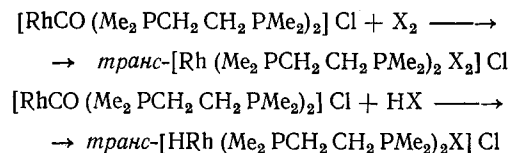
Соединения с этими лигандами довольно многочисленны; различные их типы приведены в табл. 26. Фосфиновые комплексы, содержащие карбонильную группу или гидрид-ион, рассмотрены в разд. «Карбонильные комплексы» и «Гидридные комплексы» соответственно. Особый интерес представляет комплекс $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, который можно получить при взаимодействии $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с трифенилфосфином в спирте. Этот комплекс диссоциирует в растворе:



Реакционная способность этого комплекса в растворе и его применение в катализе обсуждалось выше. В растворе комплекс вступает в реакции замещения, в результате которых образуются соединения $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{LCl}$ ($\text{L} = \text{py}$, DMSO , MeCN , C_2H_4 , CO). Так, например, легко протекающая реакция с CO дает комплекс $\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, который можно также получить при взаимодействии с альдегидами, диметилформамидом и уксусной кислотой, причем CO в этих случаях извлекается из органической молекулы. В растворе в хлористом метиле $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ реагирует с молекулярным кислородом с образованием $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Выделен также аналогичный комплекс с трифениларсином $\text{Rh}(\text{AsPh}_3)_2(\text{O}_2)\text{Cl}$. При взаимодействии

в эфирном растворе с реактивами Гриньяра получают металлоорганические соединения $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph). Кроме того, комплекс $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ вступает в реакции электрофильного присоединения: например, с иодистым метилом образуется шестикоординационный комплекс $\text{RhCH}_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{I})$, в котором CH_3I координирован через атом иода. С газообразным HCl образуется $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.

Следует отметить, что комплекс с дифосфином $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Cl}$ не обладает высокой реакционной способностью и не реагирует с CO или H_2 при комнатной температуре и нормальном давлении. Однако его аналог $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Cl}$ реагирует с H_2 в тетрагидрофуране с образованием *цис*- $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Cl}$, а при реакции с CO получается $[\text{RhCO}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Cl}$, в котором группа CO легко удаляется при реакции окислительного присоединения, протекающих следующим образом [243]:



Содержащий хлоро-мостик комплекс с *трис*-(пентафторфенил)фосфином $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ реагирует с CO с образованием $\text{RhCO}\{\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2\text{Cl}$.

Карбонильные комплексы

В табл. 27 приведен перечень известных карбонильных комплексов $\text{Rh}(\text{I})$. Существует три типа карбонилгалогенидов $\text{Rh}(\text{I})$. Димерные карбонилы $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ получают, действуя CO на галогениды $\text{Rh}(\text{III})$. Димерные карбонилы и галогеноводородные кислоты дают анионные карбонилы $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]^-$ (выделены в виде тетраалкиламмониевых солей). При проведении этой реакции можно выделить соли двухъядерных комплексных анионов $[\text{RhCOX}_2]_2^{2-}$. $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и AgX образуют комплексы $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3$, SCN , RCO_2 , $\frac{1}{2}\text{SO}_4$). В структуре красного $[\text{RhCOCl}]_2$ имеются хлоро-мостики, а плоскости

Соединение	Цвет
$Rh(P(OR)_3)_3 X^a$ (X = Cl, Br, I; R = = <i>n</i> -MeC ₆ H ₄ , <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)	Желтый
$[Rh\{P(OR)_3\}_2 SCN]_2^{a,б}$ (R = Ph, <i>n</i> -MeC ₆ H ₄ , <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)	»
$Rh\{P(OPh)_3\}_3 SCN^б$ $Rh(PPh_2H)_3 Cl^в$ $Rh(MPh_3)_3 X^г,д$ (M = P, As, Sb; X = Cl, Br, I)	» » Оранжевый, красный, ко- ричневый
$Rh(MPh_3)_3 SCN^б$ (M = P, As, Sb)	Желтый
$[Rh(PPh_3)_2 Cl]_2^г$ $[Rh(PPh_3)_2 CN]_4^е$ $[Rh\{P(C_6F_5)_3\}_2 Cl]_2^ж$ $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2] Cl^з$ $[Rh(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2] Cl^и$ $Rh(NO)(MPh_3)_2 Cl_2^к$ $Rh(PPh_3)_2 LCl^л$ (L = py, DMSO, MeCN, C ₂ H ₄)	Розовый Желтый Зеленый Желтый Желтый Желтый
$Rh(PPh_3)_3 R^л$ $Rh(MPh_3)_2 (O_2) Cl^м$ (R = Me, Ph) (M = P, As)	Оранжевый Светло-коричне- вый
$Rh(PPh_3)_3 (SnCl_3)^н$ $Rh(PR_3)_2 (1\text{-нафтил})_2 Br^о$ (PR ₃ = <i>n</i> -Pr ₃ P, PEt ₃ Ph)	Красный Кремовый
$Rh(QAS)X^п$ (X = Cl, Br, I; QAS = <i>трис</i> -(<i>о</i> -дифе- ниларсинофенил)ар- син)	

- ^а Vallarino L., J. Chem. Soc., 1957, 2473.
^б Jennings M. A., Wojcicki A., Inorg. Chem., 6, 1854 (1967).
^в Hayter R. G., Inorg. Chem., 3, 301 (1964).
^г Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G. J., Chem. Soc. A, 1966, 1711.
^д Mague J. T., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1966, 1736.
^е Lawson D. N., Mays M. J., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1966, 52.
^ж Kemmitt R. D. W., Nichols D. I., Peacock R. D., Chem. Commun., 1967, 599.
^з Sacco A., Ugo R., J. Chem. Soc., 1964, 3274.
^и Chatt J., Butler S. A., Chem. Commun., 1967, 501.
^к Hieber W., Heinicke K., Z. anorg. allgem. Chem., 316, 321 (1962).
^л Keim W., J. Organometallic Chem., 8, P25 (1967).
^м Baird M. C., Lawson D. N., Mague J. T., Osborn J. A., Wilkinson G., Chem. Commun., 1966, 129.
^н Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 5176.
^о Chatt J., Underhill A. E., J. Chem. Soc., 1963, 2088.
^п Mawby R. J., Venanzi L. M., Experienta, Suppl. No. 9, 240 (1964).

$[Rh(CO)_2 X]_2^a$ $[Rh(CO)_2 X]_2^б$ $[Rh(CO)_2 X_2]^{-б, в}$ $[RhCOX_2]_2^{2-в}$ $Rh(CO)_2 LCl^б$ $Rh(CO)_2 \beta\text{-дикетон}^г$ $RhCO(RNC)_2 X^д$ $[Rh(CO)_2 SR]_2^е$ $RhCO(MR_3)_2 X^a, ж$	(X = Cl, Br, I) (X = NO ₂ , SCN, RCO ₂ , 1/2 SO ₄) (X = Cl, Br, I) (X = Br, I) (L = амин) (R = арил; X = Cl, Br) (R = Et, Ph) (M = P, As, Sb; R = Et, Ph; X = Cl, Br, I, SCN)
$RhCO(SbPh_3)_2 Cl^з$ $RhCO(SbPh_3)_3 Cl^и$ $RhCO(SbPh_3)_4 X^к$ $RhCO\{P(C_6F_5)_3\}_2 Cl^л$ $RhCO\{P(OR)_3\}_2 Cl^м$ $RhCO(diphos)Cl^н$ $RhCO(PPh_3)_2 SR^е$ $RhCO(SO_2)(PPh_3)_2 Cl^о$ $[Rh(CO)_2(MPh_3)_2]^{+н}$ $RhCO(SbPh_3)_3 Cl^и$ $RhCO(SbPh_3)_3 \beta\text{-дикетон}^г$ $[Rh(CO)_2 PPh_2]_2^п$ $RhCO(M_2Ph_4)_2 Cl^и$ $[RhCOClAsPh_2]_2^н$ $Rh(CO)_2 L^п$	(X = Cl, Br) (R = Ph, <i>n</i> -MeC ₆ H ₄ , <i>n</i> -ClC ₆ H ₄) (R = Et, Ph) (M = P, Sb) (M = P, As) (L = MeCO=CHC(Me)=NR; R = Ph, <i>n</i> -MeC ₆ H ₄ , 1-нафтил) (R = Me, Et) (QAS = <i>трис</i> -(<i>о</i> -дифениларсинофенил)арсин) (P = Et, Ph) (M = P, As; X = Cl, Br)
$Rh(CO)_2 (S_2NCR_2)^п$ $[RhCO(QAS)]Cl^с$ $Rh(CO)_2 (фульвен)Cl^г$ $RhCO(RC \equiv CR)Cl^у$ $Rh(CO)X(MPh_3)_2 BX_3^ф$ $[RhCO(SnCl_3)_2 Cl]^{2-x}$	

- ^а McCleverty J. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 4200; Inorg. Synth., 8, 211 (1966); Hieber W., Lagally H., Z. anorg. allgem. Chem., 251, 96 (1943).
^б Lawson D. N., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1965, 1900.
^в Vallarino L., Inorg. Chem., 4, 161 (1965).
^г Bonati F., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3156.
^д Ugo R., Bonati F., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere A, 98, 548 (1964).
^е Hieber W., Heinicke K., Z. Naturforsch., 14B, 819 (1959).
^ж Chatt J., Shaw B. L., Chem. Ind. (London), 1961, 290; J. Chem. Soc. A, 1966, 1437; Vallarino L., J. Chem. Soc., 1957, 2287.
^з Mague J. T., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1966, 1736.
^и Hieber W., Heusinger H., Vohler O., Chem. Ber., 90, 2425 (1957).
^к Ugo R., Bonati F., Cenini S., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere A, 98, 627 (1964).
^л Kemmitt R. D. W., Nichols D. L., Peacock R. D., Chem. Commun., 1967, 599.
^м Vallarino L., J. Chem. Soc., 1957, 2473.
^н Hieber W., Volker F., Chem. Ber., 99, 2614 (1966); 100, 148 (1967).
^о Vaska L., Bath S. S., J. Am. Chem. Soc., 88, 1333 (1966).

Продолжение табл. 27

- п Bonati F., Ugo R., J. Organomet. Chem., 7, 167 (1967).
 р Cotton F. A., McCleverty J., Inorg. Chem., 4, 1398 (1964).
 с Mawby R. J., Venanzi L. M., Experientia, Suppl. No. 9, 240 (1964).
 т Altman J., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 5654.
 у Maitlis P. M., McVey S., J. Organomet. Chem., 4, 254 (1965).
 ф Powell P., Nöth H., Chem. Commun., 1966, 637.
 х Yong J. F., Osborn J. A., Jardin e F. H., Wilkinson G., Chem. Commun., 1965, 860.

двух квадратов, образованных лигандами вокруг атомов родия, наклонены друг к другу под углом в 124° . Эта структура, вероятно, сохраняется и в растворе, поскольку дипольный момент комплекса составляет 1,64D. Реакционную способность этого соединения использовали для синтеза других комплексов Rh(I) (см. выше).

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами (табл. 27) получают при действии MR_3 ($M=P, As, Sb$) на $[Rh(CO)_2Cl]_2$ или MR_3 на $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ в спирте или диметилформамиде. С трифенилстибином образуется октаэдрический комплекс $Rh(CO)(SbPh_3)_4X$ ($X=Cl, Br$). Желтый $RhCO(PPh_3)_2Cl$ имеет *транс*-конфигурацию и, как и $Rh(PPh_3)_3Cl$, является хорошим катализатором реакций гидроформилирования.

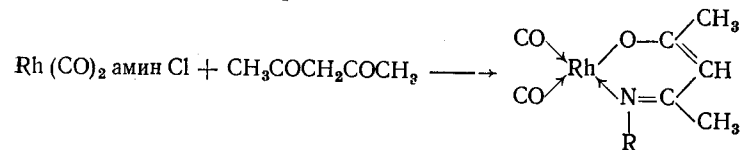
Красно-фиолетовый $Rh(CO)_2асас$ можно получить кипячением с обратным холодильником раствора $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и ацетилацетона в диметилформамиде. Он реагирует с PPh_3 с образованием $RhCOасасPPh_3$ [244].

Плоский комплекс $Rh(CO)_2асас$ обладает дихроизмом, что свидетельствует о слабом взаимодействии металл—металл; рентгеноструктурный анализ показал [245], что расстояние $Rh-Rh$ в этом комплексе составляет 3,27 Å. Другие комплексы с β -дикетонами $Rh(CO)_2\beta$ -дикетон получены из $[Rh(CO)_2Cl]_2$. Они также реагируют с фосфинами и арсинами с выделением CO и образованием $RhCOMPh_3\beta$ -дикетон ($M=P, As$). Однако в случае $SbPh_3$ образуются октаэдрические комплексы $RhCO(SbPh_3)_3\beta$ -дикетон. Диолефины типа циклооктадиена-1,5 замещают в комплексах $Rh(CO)_2\beta$ -дикетон группы CO с образованием соединений $Rh(\text{диен})\beta$ -дикетон.

При взаимодействии с $[Rh(CO)_2Cl]_2$ изонитрилов и дитиокарбаматов получают $RhCO(RNC)_2X$ и $Rh(CO)_2$.

$(S_2NCR_2)_2$ соответственно. Известны также катионные комплексы $[Rh(CO)_2(RNC)_2]^+$.

Комплексы с кетонами можно синтезировать с помощью следующей реакции:



В действительности взаимодействие протекает сложно и образуются также и другие продукты.

Тригалогениды бора реагируют с карбонилфосфиновыми и карбониларсиновыми комплексами с образованием, вероятно, пятикоординационных аддуктов $RhCOX(MPh_3)_2BX_3$ ($M=P, As; X=Cl, Br$).

Тиокарбонильные комплексы

Фосфиновый комплекс $Rh(PPh_3)_3Cl$ взаимодействует с сероуглеродом при температуре его кипения с образованием оранжевого тиокарбонильного комплекса $Rh(CS)(PPh_3)_2Cl$ с выходом 50%. Этот комплекс имеет плоскую квадратную конфигурацию, группа CS связана с родием через углерод. Расстояние $C-S$ равно 1,54 Å, а расстояние $Rh-C$ — 1,79 Å, что указывает на образование между металлом и углеродом π -связи; данные ИК-спектропии подтверждают это предположение. Можно синтезировать также и аналогичный бром-комплекс. При окислительном присоединении галогенов к комплексам этого типа при $0^\circ C$ в растворе в хлористом метиле образуются комплексы $Rh(CS)(PPh_3)_2X_3$ ($X=Cl, Br$). Полоса валентного колебания связи $C-S$ в ИК-спектрах комплексов Rh(I) расположена при 1298 см^{-1} и сдвигается при переходе к комплексам Rh(III) до $1355-1362\text{ см}^{-1}$ [246].

Гидридные комплексы

Гидридных комплексов Rh(I) описано не слишком много; все они, по-видимому, пятикоординационные. По данным работы [236], неустойчивый карбонилгидрид $HRh(CO)_4$ (свет-

ло-желтый; т. пл. -10°C) образуется при нагревании $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с CO в течение 24 ч (200 атм, 200°C). Существование этого гидрида сомнительно.

Гидридный комплекс $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$, содержащий трехфтористый фосфор, можно получить при действии на смесь RhCl_3 и меди трехфтористым фосфором и водородом при температуре 170°C . Реакция $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (diphos) с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ приводит к $[\text{Rh}(\text{diphos})_2\text{Cl}]$, при взаимодействии которого с LiAlH_4 образуется чувствительный к воздуху оранжевый гидрид $\text{HRh}(\text{diphos})_2$ [247]. Дипольный момент этого комплекса равен 4,35 D, что говорит в пользу структуры в форме тригональной бипирамиды, аналогичной структуре $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Трифенилфосфингидрид $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ можно получить при взаимодействии $\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ с PPh_3 и гидразином в спирте [248]. По данным рентгеноструктурного анализа, конфигурация этого соединения отвечает искаженной тригональной бипирамиде; расстояние $\text{Rh}-\text{C}$ составляет 1,83 Å, а расстояние $\text{Rh}-\text{H}-1,60\text{Å}$ [249]. Этот гидрид обладает каталитической активностью при гидрировании этилена.

Цианидные комплексы

Надежно установлено существование только двух цианок комплексов $\text{Rh}(\text{I})$: голубого полимерного комплекса $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{CN}]_n$, синтезированного из $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и KCN , и $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]_4$, полученного при взаимодействии $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{CN}]_n$ с PPh_3 [250].

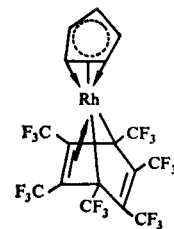
π -Комплексы

а. *Циклопентадиенильные комплексы.* Известно три комплекса этого класса, содержащие карбонильную группу: $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_3$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$; имеются некоторые данные о существовании красного димера $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$. Оранжевый мономер $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ плавится при -11°C ; он получен при взаимодействии $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [251]. Облучение этого мономера приводит к $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$, в котором присутствует одна мостиковая группа CO , и $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhCO}]_3$. В этом тримере три группы CO служат мостиками между атомами родия, образующими равносторонний треугольник (расстояние

$\text{Rh}-\text{Rh}$ 2,62 Å); три π -связанных циклопентадиенильных кольца расположены с противоположной по отношению к группам CO стороны треугольника из атомов родия [251].

Коричнево-черный диамагнитный гидрид $\text{HRh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4$, устойчивый на воздухе и растворимый в органических растворителях, выделен с низким выходом из продуктов взаимодействия RhCl_3 с $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$. В основе структуры этого гидрида лежит равносторонний треугольник из атомов родия; с каждым атомом родия связано по одной циклопентадиенильной группе, как в $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhCO}]_3$, а четвертое циклопентадиенильное кольцо расположено почти параллельно треугольнику из атомов родия с противоположной по отношению к трем остальным π -связанным кольцам стороны. Расстояние $\text{Rh}-\text{Rh}$ (2,72 Å) длиннее, чем в $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhCO}]_3$, но короче, чем в $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ [252].

Описаны *бис*-(этиленовый) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ и *гексадиеновый-1,5* $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ комплексы [253]; во втором соединении диен выступает в роли лиганда, образующего две π -связи. К другому типу относятся диеновые комплексы $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}$ (диен) (диен = циклопентадиен C_5H_6 , циклопентадиенилциклопентадиен $\text{C}_5\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_5$, фенилциклопентадиен PhC_5H_5 , *тетраakis*-(фторметил)циклопентадиенон $\text{C}_5(\text{CF}_3)_4\text{O}$ и *гексаkis*-(трифторметил)бензол. Результаты исследования комплексов физическими методами позволили сделать вывод, что в этих комплексах диены образуют одну π - и две σ -связи, а не две π -связи [254]. В случае $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhC}_6(\text{CF}_3)_6$ этот вывод был подтвержден рентгеноструктурным анализом, с помощью которого было установлено, что комплекс имеет структуру V, так что фактически это — соединение $\text{Rh}(\text{III})$ [255].



V

б. *Ареновые комплексы.* Описаны катионный комплекс с гексаметилбензолом $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$, димерный комплекс с 2,3,5,6-тетраметилбензохиноном-1,4 (tbq) $[\text{Rh}(\text{tbq})\text{Cl}]_2$ и комплекс с инденом $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{CO})_2$ [256].

в. *Моноолефиновые комплексы.* Известны комплексы $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}]_2$, $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{асаси}$ $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{MPh}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) [238, 253, 257]. $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ и $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ асас являются катализаторами димеризации этилена в бутилены [258]. Комплексы $[\text{Rh}(\text{олефин})_2\text{Cl}]_2$ (олефин = циклооктен, циклогептен и норборнен) получены из $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ [259].

г. *Диолефиновые комплексы.* Диеновые комплексы $[\text{Rh}(\text{диен})\text{Cl}]_2$ (диен = циклооктадиен-1,5, циклооктатетраен, норборнадиен, гексадиен-1,5, циклогексадиен-1,3, дициклопентадиен, циклодекадиен-1,6 и 2,5-диметилгексадиен-1,5) можно получить нагреванием $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с соответствующим диолефином [253, 259—262]. Получены также бром- и иодо-аналоги комплекса с циклооктадиеном-1,5 $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ [260]. Комплекс $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ имеет структуру с мостиковыми атомами хлора, но в отличие от $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в нем квадраты, образованные лигандами вокруг атомов родия, лежат в одной плоскости. Хлоро-мостики расщепляются донорными лигандами с образованием соединений типа $\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12}) \cdot \text{асас}$ и $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{диамин}]^+$ [260].

Интересна реакция дифенилацетиленов с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, в результате которой образуется комплекс с 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиеном $[(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{RhCl}]_2$, послуживший исходным соединением для синтеза $[(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$, $(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{RhpyCl}$, $(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{Rhasac}$ и $(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{RhPPH}_3\text{Cl}$ [263].

Пятикоординационный бутадиеновый комплекс $\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Cl}$ получен из RhCl_3 и бутадиена в спирте [264]. Описаны комплексы с тетрафторэтиленом $\text{Rh}(\text{C}_2\text{F}_4) \cdot (\text{MPh}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) [265].

При реакции циклогексадиена-1,3 с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ образуется комплекс присоединения $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (диен), в котором диен выполняет функции мостика [259].

д. *Ацетиленовые комплексы.* В литературе описаны комплексы $\text{Rh}(\text{RC}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$), $\text{Rh}(\text{PhC}\equiv\text{CPh}) \cdot$

$\cdot (\text{MPh}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) и $\text{Rh}(\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ [265, 266].

е. *Аллильные комплексы.* Аллиловый спирт взаимодействует с $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с образованием $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH})_4$, катализирующего разложение аллилового спирта на пропилен и пропионовый альдегид. Комплексы $\text{Rh}(\text{MPh}_3)_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) реагируют с аллилгалогенидами в атмосфере азота с образованием $\text{Rh}_2(\text{MPh}_3)_2\text{X}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{R})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [267].

Комплексы со связями металл—металл

Синтезированы желтые анионные комплексы $[\text{Net}_4]_4 \cdot [\text{Rh}_2\text{X}_2(\text{SnCl}_3)_4]$, в которых имеются галогено-мостики. Наличие связи Rh—Sn подтверждают ИК-спектры: в то время как при замене Cl на Br частота колебания $\nu(\text{M—X})$ сдвигается в длинноволновую область, положение полосы при 209 см^{-1} остается неизменным, что позволяет отнести эту полосу к колебаниям $\nu(\text{Rh—Sn})$ [268].

Описаны пятикоординационные комплексы $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)_2(\text{SnCl}_3)$ ($\text{C}_7\text{H}_8 = \text{норборнадиен}$), $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{MPh}_3)_2(\text{SnCl}_3)$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) [269] и $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SnMe}_3)$ [233]. Комплексы $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)$ образуют аддукты с HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) состава 1:1 [270].

4.7. Комплексы родия(II)

Родий(II) имеет электронную конфигурацию d^7 , поэтому следует ожидать, что его комплексы парамагнитны. Число комплексов, которые действительно можно было бы считать соединениями $\text{Rh}(\text{II})$, мало; старые данные о пиридиновых комплексах $\text{Rh}(\text{II})$ оказались ошибочными.

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Гидратированная Rh_2O_3 взаимодействует с карбоновыми кислотами с образованием темно-зеленых диамагнитных комплексов $[\text{Rh}(\text{RCO}_2)_2]_2$. Диамагнетизм этих соединений говорит о наличии в них сильного взаимодействия

металл—металл. Ацетато-комплекс $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2$ имеет структуру ацетата меди [271]. Карбоксилато-комплексы легко присоединяют две молекулы лигандов; цвет аддуктов с лигандами, образующими π -связи, типа PPh_3 колеблется от оранжевого до красного; аддукты с водой и другими лигандами, связанными через кислород, окрашены в зеленый или синий цвет.

Известны также комплексы с галогенпроизводными уксусной кислоты $[\text{Rh}(\text{RCO}_2)_2\text{EtOH}]_2$ ($\text{R} = \text{Cl}_3\text{C}$, ClCH_2 , F_3C , F_2ClC , BrCH_2 и Cl_2CHCH_2). Некоторые из этих соединений теряют при 120°C спирт и легко образуют комплексы $[\text{Rh}(\text{RCO}_2)_2\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{py}$, PPh_3) [272]. Зеленый формиато-комплекс $[\text{Rh}(\text{HCO}_2)_2]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ легко образует аддукты с NH_3 и пиридином [273].

Комплексы с лигандами, координированными через серу

Этот класс соединений ограничен плоскими квадратными комплексами $[\text{NR}_4]_2[\text{Rh}(\text{MNT})_2]$ ($\text{MNT} =$ малеонитрил-дитиолят); соединения парамагнитны ($\mu = 1,9$ м. Б.). Эти комплексы формально относят к соединениям $\text{Rh}(\text{II})$, однако определенная степень окисления, приписываемая металлу, в дитиолятных комплексах не имеет строго смысла вследствие особой природы лигандов [209].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Парамагнитное соединение, которому первоначально приписывали формулу $[\text{Rh}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$, в действительности может быть гидридом $\text{Rh}(\text{II})$ $[\text{HRh}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$ [241]. Описаны некоторые комплексы с диметилглиоксимом (DMGH); однако не исключено, что они представляют собой гидридные комплексы $\text{Rh}(\text{III})$. К этой группе соединений относятся, в частности, два диамагнитных комплекса $\text{H}_2[\text{Rh}(\text{DMG})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Rh}(\text{DMG})_2\text{PPh}_3]_2$ [274].

Комплексы с фосфинами

Парамагнитный сине-зеленый устойчивый на воздухе комплекс $\text{Rh}\{\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2\text{Cl}_2$ ($\mu = 2,3$ м. Б., $\theta = 10$ К) изоморфен соответствующим соединениям палладия [275].

π -Комплексы

Получен неустойчивый родоцен $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [276]. Красный катионный комплекс $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^{2+}$ можно выделить в виде солей с анионами $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PF}_6]^-$; эти соли слабо парамагнитны ($\mu = 1,3$ м. Б.) и вполне устойчивы [256].

4.8. Комплексы родия(III)

Для родия наиболее обычно трехвалентное состояние, и до недавнего времени с уверенностью можно было говорить о существовании только очень небольшого числа соединений родия в других степенях окисления. Комплексы $\text{Rh}(\text{III})$ напоминают комплексы $\text{Co}(\text{III})$, поскольку они также почти неизменно имеют октаэдрическую конфигурацию, но отличаются от комплексов $\text{Co}(\text{III})$ тем, что их, за редким исключением, невозможно восстановить до комплексов $\text{Rh}(\text{II})$. $\text{Rh}(\text{III})$ имеет электронную конфигурацию d^6 , и все его соединения диамагнитны, в том числе и $\text{K}_3[\text{RhF}_6]$, в то время как аналогичный комплекс кобальта является высокоспиновым. В электронном спектре поглощения комплексов $\text{Rh}(\text{III})$ имеется две полосы в коротковолновой области; однако во многих случаях удается наблюдать только полосу, отвечающую первому спин-разрешенному $d-d$ -переходу (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$), поскольку вторая полоса часто бывает перекрыта полосами переноса заряда. Эти полосы в спектре поглощения определяют желтый, красный или красновато-коричневый цвет соединений $\text{Rh}(\text{III})$.

Желтый акво-ион $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ образуется при действии некоторых кислот на гидратированную Rh_2O_3 ; желтый перхлорат $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ можно получить выпариванием раствора RhCl_3 в HClO_4 . Это соединение изо-

морфно $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$. Акво-ион присутствует также в желтом сульфате $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и родиевых квасцах.

Галогенидные, роданидные и цианидные комплексы

Известны комплексные ионы $[\text{RhX}_6]^{3-}$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$ и CN , но иодо-комплекс, очевидно, пока не получен. Описаны ионы типа $[\text{RhX}_5]^{2-}$, $[\text{RhX}_7]^{4-}$, $[\text{Rh}_2\text{X}_9]^{3-}$ и $[\text{Rh}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br).

Нерастворимый фторо-комплекс $\text{K}_3[\text{RhF}_6]$ можно получить сплавлением $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с KHF_2 . В спектре отражения твердой соли полосы, отвечающие $d-d$ -переходам, не перекрыты полосой переноса заряда. Две основные полосы в области $20\,000-30\,000\text{ см}^{-1}$ отвечают двум ожидаемым спин-разрешенным переходам (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$), третья полоса проявляется в виде плеча при $37\,000\text{ см}^{-1}$ [277]. Соединение $\text{K}_2[\text{RhF}_5]$ можно получить сплавлением $\text{K}_3[\text{RhF}_6]$ и KHF_2 ; анион в этой соли, вероятно, имеет или димерное, или полимерное строение.

Красные натриевая, калиевая и цезиевая соли аниона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ получены различными методами. При нагревании раствора, содержащего $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, с разбавленной HCl образуются различные хлороакво-комплексы $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$; изучены спектры поглощения, полученные в процессе образования этих комплексов, и кинетика протекающих реакций [278]. Пентахлоро-комплекс $\text{K}_2[\text{RhCl}_5]$, который, видимо, представляет собой димер $\text{K}_4[\text{Rh}_2\text{Cl}_{10}]$ с хлоро-мостиком, можно получить нагреванием $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ при 250°C . Комплекс $[\text{NMe}_4]_3 \cdot [\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ выделен в виде коричневых кристаллов [279]; в структуре этого комплексного аниона, вероятно, присутствуют три хлоро-мостика. Кроме того, получены красные акво-соли $\text{M}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$).

Красновато-коричневый $\text{K}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$, по-видимому, является основным продуктом, получающимся из раствора RhBr_3 и KBr . Комплексный анион $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ выделен только в виде натриевой соли $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При действии на растворы RhBr_3 бромидов других щелочных металлов и органических оснований получают соли анионов $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$ и $[\text{RhBr}_5]^{2-}$ или $[\text{Rh}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$; сооб-

щалось о существовании других, менее полно охарактеризованных анионов [280]. Кроме того, известен зеленый комплекс $\text{Cs}_2[\text{RhBr}_5(\text{H}_2\text{O})]$ [280].

Методами спектроскопии ЯМР на ${}^{14}\text{N}$, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было показано, что в родано-комплексе $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SCN})_6]$ роданогруппы связаны с родием через атом серы [209]. Из кислых растворов RhCl_3 под действием KSCN выделяется оранжевый осадок $\text{Rh}(\text{SCN})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Бледно-желтый $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ получен при сплавлении KCN с $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$. Этот комплекс нельзя получить действием KCN на $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или на раствор RhCl_3 .

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Кроме упомянутого выше акво-иона, известен ряд других комплексов $\text{Rh}(\text{III})$ с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода. Родиты $\text{M}^{\text{II}}\text{Rh}_2\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) и $\text{M}^{\text{III}}\text{RhO}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}$) получены с помощью высокотемпературных реакций. Соединения первой группы имеют структуру типа шпинели, а второй группы — структуру типа ильменита.

Красный нитрат $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен в 1860 г. из $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и HNO_3 ; его структура не известна, но, по-видимому, это комплексная соль. Описаны желтые гидраты $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$. Красный сульфат $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученный выпариванием кислых растворов при 100°C , не дает осадка с BaCl_2 и, несомненно, представляет собой комплекс. При неоднократном выпаривании раствора родиево-цезиевых квасцов образуется $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, который, вероятно, также является комплексным соединением. При действии на кислые растворы $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ висмутата натрия образуется голубой раствор, в котором, как утверждали, содержится $\text{Rh}(\text{IV})$, однако никаких определенных продуктов из этого раствора выделено не было. Селенаты $\text{Rh}(\text{III})$ также известны в красной и желтой формах.

Существование соединений $\text{Rh}(\text{III})$ с ацетат- или формиат-ионом достоверно не установлено; единственными соединениями родия с этими анионами являются комплексы

Rh(II). Известны различные комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой, некоторые из них расщеплены на оптические изомеры; круговой дихроизм аниона $[\text{Rh}(\text{PDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$ ($\text{PDTA}\text{H}_4 = 1,2\text{-пропилендиаминтетрауксусная кислота}$) обсуждается в работе [281].

Соли щелочных металлов с *трис*-(оксалато)-анионом $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ можно получить при действии соответствующих оксалатов на RhCl_3 . Калиевая соль $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ расщеплена на оптические изомеры; согласно данным ПМР, в твердом состоянии эта соль в действительности имеет строение $\text{K}_6[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})(\text{OH})] \cdot [\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, причем группы OH^- и $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ находятся в *цис*-положении друг к другу и между ними имеется водородная связь [282].

Известны желтые *цис*- и *транс*- $\text{K}[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Зеленый *цис*- $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ можно получить, обрабатывая *цис*-диакво-комплекс KCl , а оранжевый *транс*- $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ — нагревая раствор *цис*-дихло-ро-изомера [283].

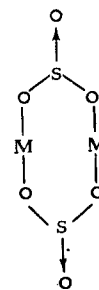
Описаны комплексы Rh(III) с лимонной, винной, аспарагиновой и глютаминовой кислотами [284].

Ацетилацетонато-комплекс $\text{Rh}(\text{acac})_3$ расщеплен хроматографически на оптические изомеры, оптическая активность которых сохранялась при хлорировании, бромировании, нитровании и ацилировании [285]. Комплекс с трифторацетилацетоном также расщеплен на оптические изомеры. При возгонке комплекса $\text{RhCl}(\text{hfa})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{hfaH} = \text{гексафторацетилацетон}$) образуется димер с хлоромостиком $[\text{Rh}(\text{hfa})_2\text{Cl}]_2$ [286]. *трис*-Комплексы с дибензолметаном и *n,n'*-динитробензоилметаном получены нагреванием $\text{Rh}(\text{acac})_3$ с соответствующим β -дикетоном в высококипящем растворителе [287]. Описан комплекс с трополоном $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ [288].

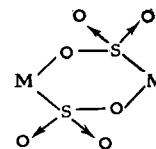
Известны диметилсульфоксидные комплексы $\text{RhX}_3(\text{DMSO})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$). Обнаружено, что RhCl_3 является катализатором окисления воздухом диметилсульфоксида в диметилсульфон. Однако комплекс $\text{H}[\text{RhCl}_4(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ более активен, чем RhCl_3 [289].

Комплексы с лигандами, координированными через серу и селен

Роданидные комплексы уже рассмотрены нами выше. Сульфито-комплекс $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить, действуя на $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ бисульфитом калия. ИК-спектры этого комплекса и аналогичных комплексов Co(III) говорят о наличии мостиковых сульфито групп в структурах типа VI или VII, причем более вероятной кажется



VI



VII

структура VII. Однако в тех случаях, когда сульфито-группа является монодентатной, например в $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_4]^{5-}$, она образует связь с металлом через атом серы [209]. Тот факт, что амминсульфито-комплексы Co(III) окрашены в желтый цвет, а аналогичные соединения Rh(III) и Ir(III) бесцветны, указывает, что в спектроскопическом ряду группа SO_3^{2-} расположена дальше аммиака [209].

Тиосульфато-комплекс $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ можно получить из $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и аммиака. При действии на *транс*- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ тиосульфатом натрия образуется $\text{Na}[\text{Rhen}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. В этих соединениях тиосульфатогруппа скорее всего монодентатна и связана через атом серы, как и в других комплексах тяжелых металлов [209].

Существует мнение, что тиомочевина стабилизирует в растворе Rh(IV), однако это маловероятно, поскольку тиомочевина восстанавливает Cu(II) до Cu(I), Au(III) до Au(I), Pt(IV) до Pt(II) и Te(IV) до Te(II). При нагревании раствора, содержащего ион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, с тиомочевинной

(thu) можно получить комплексы Rh(III): $[\text{Rh}(\text{thu})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Rh}(\text{thu})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Rh}(\text{thu})_3\text{Cl}_3]$ [209].

Получены комплексы с диалкилсульфидами и диалкилселенидами: $\text{RhX}_3(\text{SEt}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Rh}_2\text{Br}_6(\text{SEt}_2)_4$, $\text{RhCl}_3(\text{SMe}_2)_3$ и $\text{RhCl}_3(\text{SeR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) [209].

Известен ряд комплексов с бидентатными лигандами, координированными через серу. Так, монопропроизводное дибензоилметана 3-меркапто-1,3-дифенилпропен-2-он-1 $\text{PhC}(\text{SH})=\text{CHCOPh}$ (LH) образует устойчивый красный комплекс RhL_3 ; полоса валентного колебания связи $\text{M}-\text{O}$ находится при 498 см^{-1} , а $\nu(\text{M}-\text{S})$ — при 389 см^{-1} [290]. В работе [291] описан синтез и обсуждаются электронные спектры комплексов с диалкил- и диарилдитиофосфатами $\text{Rh}\{(\text{RO})_2\text{PS}_2\}_3$ ($\text{R} = \text{алкил}, \text{арил}$), диэтилдиселенофосфатом $\text{Rh}\{(\text{RO})_2\text{PSe}_2\}_3$, тиосемикарбазидом $\text{Rh}\{\text{HN}=\text{C}(\text{S})\text{NHNH}_2\}_3$, дитиокарбаматами $\text{Rh}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}$) и с 2,2'-ди(аминоэтил)сульфидом $[\text{Rh}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\}_2]^{3+}$. С 8-меркаптохинолином образуется устойчивый $\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ [292]. Дитиооксалатокомплекс $\text{KCa}[\text{Rh}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3]$ расщеплен на оптические изомеры, которые оказались устойчивыми к рацемизации [209].

Комплексы с 1,2-дироданоэтаном $\text{RhX}_3(\text{SCNCH}_2\text{CH}_2\text{NCS})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) содержат галогено-мостики, лиганд связан с родием через серу. Монодентатные лиганды легко расщепляют галогено-мостики [293].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Амминные комплексы Rh(III) весьма многочисленны; координационное число родия в них всегда равно шести. Известны комплексы всех типов, начиная с гексаммина $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ до моноаммина $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, завершают этот ряд гексагалогено-комплексы $[\text{RhX}_6]^{3-}$.

Гексаминны. Бесцветный $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ можно получить нагреванием $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ с водным раствором аммиака в запаянной ампуле; выделены также соли с другими анионами. Однако соответствующий комплекс с пиридином не известен. Описаны комплексы с диаминами

$[\text{Rhen}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Rhp}_3]\text{Cl}_3$ ($\text{p}_3 = 1,2\text{-диаминопропан}$) и аналогичные *трис*-комплексы с 1,2-диаминопентаном, 1,2-диаминогексаном, 1,2-диаминоциклопентаном и 1,2-диаминоциклогексаном. Этилендиаминовый комплекс $[\text{Rhen}_3]^{3+}$ был одним из первых шестикоординационных комплексов, расщепленных А. Вернером в 1912 г. на оптические изомеры [294]. Известен комплекс с 2,2'-дипиридиллом $[\text{Rh}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_3$ [294], однако аналогичное соединение с фенантролином не описано. Известны *бис*-комплексы с координированными через азот тридентатными лигандами 1,2,3-триаминопропаном [294], диэтилентриамином [295] и 2,2',2''-трипиридиллом [296].

Пентамины. Описаны комплексы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{NO}_3, \text{ONO}, \text{NO}_2, \text{OH}$ и RCO_2), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^{2+}$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Их окраска варьируется от бесцветной до оранжевой ($\text{X} = \text{I}$). Хлоропентамин $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ можно получить нагреванием раствора RhCl_3 с хлоридом аммония и аммиаком или карбонатом аммония. Он умеренно растворим в воде и почти нерастворим в концентрированной соляной кислоте, поэтому его можно использовать для отделения родия от палладия, иридия и платины. Аквопентамин можно получить действием окиси серебра на $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. При взаимодействии $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ и азотистой кислоты при 0°C образуется бесцветный нитропентамин $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$, изомеризующийся в бесцветный нитро-комплекс $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$.

Тетрамины. Известны комплексы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Rhpy}_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{X}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; все они имеют *транс*-конфигурацию. Описан также комплекс *транс*- $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Br}_2][\text{Rh}(\text{bipy})\text{Br}]$. Авторы работы [297] выделили как *цис*-, так и *транс*-изомеры $[\text{RhL}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{ep}, \text{bipy}$, тетраметилэтилендиамин, $1/2$ триэтилететрамин) и измерили скорости их гидролиза в кислом и щелочном растворах. С лигандами, содержащими четыре донорных атома азота, 1,4,7,10-тетраазаациклододеканом и 1,4,8,11-тетраазаундеканом, образуются комплексы *цис*- $[\text{RhLCl}_2]^+$ ($\text{L} = \text{тетрамин}$) [298].

Пиридиновый комплекс *транс*- $[\text{Rhpy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ легко получается при прибавлении спирта к пиридина к водному раствору, содержащему $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Этот комплекс — удоб-

ное исходное вещество для синтеза *транс*-[RhL₄Cl₂]⁺ (L = нейтральный моондентатный лиганд). Исследована кинетика образования *транс*-[Rhpy₄Cl₂]⁺ в присутствии различных катализаторов. Все соединения, ускоряющие реакцию, являются восстановителями, способными привести к образованию гидридов Rh(III). Поэтому было высказано предположение, что активное промежуточное соединение представляет собой не комплекс Rh(I), как предполагалось ранее, а *транс*-[HRhpy₃Cl₂], при действии на который пиридина получается *транс*-[Rhpy₄Cl₂]⁺ [229].

Изучение комплексов Rh(III) с N-, N,N', N,N-, N,N,N'- и N,N,N',N'-метильными производными этилендиамина показало, что при введении в этилендиамин более одной метильной группы образуются только *транс*-дихлорокомплексы с двумя молекулами лиганда вследствие стерических эффектов метильных групп. Обнаружена корреляция между положением лиганда в нефелоауксетическом ряду и $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ [300].

При образовании анионного комплекса Na[Rh{(NH)₂SO₂}₂(H₂O)₂] молекула сульфида (NH)₂SO₂ легко теряет два протона; *цис*-конфигурация комплекса доказана расщеплением его на оптические изомеры в виде соли с α -фенилэтиламинол [294].

Триаммины. Известны комплексы триаминового типа Rh(NH₃)₃X₃ (X = Cl, Br, I, NO₂), Rh(RNH₂)₃Cl₃ (R = Et, Ph), Rhpy₃X₃ (X = Cl, Br, I, NO₂, NO, SCN), Rhpy₃X(C₂O₄) (X = Cl, Br) и Rh(C₂H₄NH)₃X₃ (C₂H₄NH = этиленимин; X = Cl, Br). Цвет этих соединений варьируется от желтого до красного, только нитросоединения бесцветны. Для комплексов этого типа возможна геометрическая изомерия; 1,2,3- и 1,2,6-изомеры получены для Rhpy₃X₃ (X = Cl, Br, SCN) и RhdienCl₃ (dien = диэтилентриамин) [301, 302].

Диаммины. В ряду диаминов известны следующие соединения: Na₃[Rh(NH₃)₂(S₂O₃)₃], в котором одна тиосульфатогруппа, вероятно, бидентатна, *цис*- и *транс*-pyH[Rhpy₂Cl₄], pyH[Rhpy₂Br₄], NH₄[Rhpy₂(NO₂)₄], *цис*- и *транс*-Ag[Rhpy₂Cl₃NO₃] и *цис*- и *транс*-[Rhpy₂Cl₃H₂O] [280, 294].

Моноамины. К этому типу соединений относятся не

очень устойчивые комплексы красного цвета K₂[RhNH₃Cl₅] и (pyH)₂[RhpyBr₅] [280, 294]. Оранжево-красный ацетонитрильный комплекс (NH₄)₂[Rh(MeCN)·Cl₅]·H₂O получен из Na₃[RhCl₆], ацетонитрила и NH₄Cl; раствор аммонийной соли дает с ионами Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺, [Pt(NH₃)₄]²⁺ осадки соответствующих малорастворимых соединений [303].

Комплексы, содержащие депротонированный этилендиамин и диэтилентриамин [Rh en₂(en-H)]I₂, [Rh en(en-H)₂]I, [Rh(en-H)₃], [Rh(dien-H)₂]I и [Rh(dien-H)(dien-2H)], получены при действии KNH₂ в жидком аммиаке на [Rh en₃]I₃ и [Rh dien₂]I₃ [295, 304].

Известно несколько комплексов с α -диимидами: 2,2'-дипиридил, 2,2',2''-трипиридил и 1,10-фенантролином. Бесцветные [Rh(bipy)₃]Cl₃ и [Rh(terpy)₂]Cl₃ получены сплавлением RhCl₃ с соответствующими гетероциклическими основаниями. Выделены и другие соли этих катионов. Описаны комплексы [Rh(bipy)₂Cl₂]Cl, [Rh(bipy)₂Br₂]Br, [Rh(bipy)₂I₂]I и [Rh(phen)₂Cl₂]Cl; они имеют *транс*-конфигурацию [296]. *трис*-(Фенантролиновый) комплекс не известен.

Бесцветный гексанитро-комплекс K₃[Rh(NO₂)₆] можно получить нагреванием раствора, содержащего K₃[RhCl₆] и KNO₂. Известны соли других щелочных металлов с этим анионом. Существование ни одного нитрозильного комплекса Rh(III) надежнее не установлено.

Описаны комплексы с диметилглиоксимом (DMGH) [Rh(DMG)₃] и NH₄[Rh(DMG)₂X₂] (X = Cl, Br, I), а также некоторые другие, менее подробно охарактеризованные соединения [305].

Голубой фталоцианиновый комплекс RhPcCl (PcH₂ = C₃₂H₁₈N₈) получен сплавлением RhCl₃ с фталодинитрилом [193]. Другие порфириновые комплексы Rh(III) синтезированы из [Rh(CO)₂Cl]₂ [306].

Комплексы с фосфинами и арсинами

Третичные фосфины и арсины реагируют с RhCl₃ в спирте с образованием желтых комплексов-неэлектролитов Rh(MR₃)₃Cl₃ (M = P, As; R = алкил, арил) [307]. Значения дипольных моментов (~7D) свидетельствуют о том,

что эти соединения имеют 1,2,6 (или *транс*)-конфигурацию. В случае $\text{Rh}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_3$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_2\text{H}$, PPh_2H) синтезированы как *цис*(1,2,3)-, так и *транс*(1,2,6)-изомеры [308]. Выделен также бром-комплекс *транс*- $\text{Rh}(\text{Pn-Pr}_3)\text{Br}_3$ [307]. Можно получить также димерные комплексы $\text{Rh}_2(\text{MEt}_3)_4\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{P}$, As) и $\text{Rh}_2(\text{AsEt}_3)_3\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) [307]. В комплексах первого типа, несомненно, имеются два хлоро-мостика, однако трудно сказать уверенно, содержатся ли во втором типе комплексов три галогено-мостика.

Синтезировано несколько комплексов с диарсином типа $[\text{Rh}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}_2\text{X}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) [309], а с дифосфином известен только один гидридный комплекс $[\text{HRh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ [247]. С тридентатным лигандом *бис*-(*о*-дифениларсинофенил)фениларсином (TAS) и с тетрадентатным *трис*-(*о*-дифениларсинофенил)арсином (QAS) образуются комплексы $[\text{Rh}(\text{TAS})\text{Cl}_3]$ и $[\text{Rh}(\text{QAS})\text{X}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) [309].

Бидентатный лиганд, координирующийся через атомы мышьяка и серы, диметил-*о*-метилтиофениларсин $o\text{-MeSC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$ ($\text{As}-\text{S}$), образует комплексы $[\text{Rh}(\text{As}-\text{S})_2\text{X}_2][\text{Rh}(\text{As}-\text{S})\text{X}_4]$ и $[\text{Rh}(\text{As}-\text{S})_2\text{I}_2]^+$ [310]. Лиганд с донорными атомами мышьяка и азота *о*-диметил-аминофенилдиметиларсин $o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$ ($\text{As}-\text{N}$) и лиганд с донорными атомами мышьяка и кислорода *о*-метоксифенилдиметиларсин $o\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$ ($\text{As}-\text{O}$) образуют октаэдрические комплексы $[\text{Rh}(\text{As}-\text{N})_2\text{Cl}_3]$ и $[\text{Rh}(\text{As}-\text{O})_2\text{Cl}_3]$, в которых одна молекула координированного арсина бидентатна, а вторая — монодентатна и координирована только через атом мышьяка. В первом соединении расстояние $\text{Rh}-\text{As}$ для лиганда, образующего хелатный цикл, составляет 2,34 Å, а для лиганда, присоединенного монодентатно, расстояние $\text{Rh}-\text{As}$ значительно больше (2,53 Å) [311].

Карбонильные комплексы

Димерный карбонилфторид $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{F}_3]_2$ получен при взаимодействии RhF_4 с CO [312]. Кабонилиодид $[\text{NBu}_4][\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_4]$ синтезирован нагреванием раствора $[\text{NBu}_4][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ с HI в метаноле [313]. Известен ряд

карбонильных комплексов $\text{Rh}(\text{III})$, содержащих фосфины, арсины или стибины. Карбонил $\text{Rh}(\text{I}) \text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{P}$, As , Sb ; $\text{R} = \text{арил}$) можно окислить галогенами в четыреххлористом углероде до октаэдрических карбониллов $\text{Rh}(\text{III}) \text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MR}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) [313, 314]. Аналогичным образом можно синтезировать трибромкарбонил $\text{Rh}(\text{CO})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2$. При действии на карбонил $\text{Rh}(\text{I}) \text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PvBu}_3)_2$ хлористого или иодистого метила происходит реакция окислительного присоединения и образуется $\text{Rh}(\text{CO})\text{Me}(\text{PvBu}_3)_2\text{ClX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, I) [315]. Аналогично ацетилбромид и $\text{Rh}(\text{CO})\text{Br}(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ дают $\text{Rh}(\text{CO})\text{Br}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2(\text{CH}_3\text{CO})$ [314].

Тиокарбонильные комплексы

Тиокарбонильные комплексы $\text{Rh}(\text{I}) \text{Rh}(\text{CS})\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ можно окислить галогенами до $\text{Rh}(\text{CS})\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2$ [246].

Гидридные комплексы

Комплекс *транс*- $\text{K}_2[\text{HRh}(\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}]$ можно получить, действуя избытком KCN на $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [250]. Комплексы $\text{Rh}(\text{I}) \text{Rh}(\text{MPh}_3)_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{P}$, As , Sb) в растворе обычно вступают с HCl в реакцию окислительного присоединения, в результате которой образуются гидриды $\text{Rh}(\text{III}) \text{HRh}(\text{MPh}_3)_3\text{Cl}_2$ [316].

При действии газообразного водорода на $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) в растворе в хлороформе образуются дигидриды $\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ [238, 316]. Высказано предположение, что в растворе эти комплексы имеют октаэдрическое строение, причем шестое координационное место занято молекулой растворителя. Можно синтезировать также аналогичные комплексы с трифениларсином и трифенилстибином $\text{H}_2\text{Rh}(\text{MPh}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{As}$, Sb). Димерный комплекс $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2$ с хлоро-мостиком получают, пропуская водород в раствор $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_2$ в хлористом метиле [238].

Алкильные и арильные комплексы

Комплекс $\text{Rh}(\text{I}) \text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ вступает в необычную реакцию присоединения с иодистым метилом с образованием комплекса $\text{Rh}(\text{III}) \text{RhMe}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{MeI})$, в котором

иодистый метил координирован через атом иода. Молекулу координированного MeI можно заместить на CO [317]. При взаимодействии диметилсульфидного комплекса $Rh(SMe_2)_3Cl_3$ с реактивом Гриньяра в бензоле получается $Rh_2Me_4I_2(SMe_2)_3$, в котором имеются иодо-мостики; предполагалось, что одна группа SMe_2 является мостиковой, однако это маловероятно. Получен также циклопентадиенильный комплекс $Rh(C_5H_5)Me_2(SMe)$ [318]. Известен и аналогичный комплекс с трифенилфосфином $Rh(C_5H_5)Me_2(PPh_3)$ [319]. $RhClIme(Pn-Bu_3)_2CO$ присоединяет CO с образованием ацетильного комплекса $RhClImeCO(Pn-Bu_3)_2CO$ [315]. Описан этильный комплекс $Cs[RhEtCl_3(H_2O)_2]$ [258].

При взаимодействии перфторалкилиодидов RI ($R = CF_3, C_2F_5, C_3F_7$) с циклопентадиенилкарбонилродием $Rh(C_5H_5)(CO)_2$ образуются октаэдрические соединения $Rh(III)Rh(C_5H_5)R(CO)I$. Известны также мономерные, предположительно пятикоординационные комплексы $Rh(\alpha\text{-нафтил})_2Br(PR_3)_2$ и некоторые ацилфосфинкарбонильные комплексы [314, 315].

π -Комплексы

а. Циклопентадиенильные комплексы. бис-(Циклопентадиенил)родий(III)-ион $[Rh(C_5H_5)_2]^+$ существует в виде нитрата или перхлората. Димерный $[Rh(C_5H_5)Br_2]_2$ взаимодействует с пиридином с образованием $[Rh(C_5H_5)Br_2py]$ [254]. При окислительном присоединении иода к карбонильному комплексу $Rh(C_5H_5)(CO)_2$ образуется $Rh(C_5H_5)(CO)_2I_2$ [320].

б. Олефиновые комплексы. Известно мало олефиновых комплексов $Rh(III)$, и все они не очень устойчивы.

в. Аллильные комплексы. В трис-(аллильном) комплексе $Rh(C_3H_5)_3$ аллильные группы образуют с родием π -связи. Делокализованная аллильная система $CH_2 \cdots CH \cdots CH_2$, подобно NO, выступает как трехэлектронный донор или, если считать ее анионом, то как четырехэлектронный донор. Следовательно, свойства аллильной группы напоминают свойства шестиэлектронного донора циклопентадиенил-иона. Кроме того, известны π -аллильные комплексы $Rh(RC_3H_4)Cl_2(PPh_3)_2$ ($R = H, Me$), $[Rh(C_3H_5)_2py_2]^+$,

$Rh(C_5H_5)(C_3H_5)_2$ и $Rh(C_5H_5)Cl(C_3H_5)$. Предполагается, что в комплексе $Rh(C_5H_5)(C_3H_5)_2$ имеется как π -, так и σ -связанная аллильные группы [321].

При действии на $HRhCl_2(PPh_3)_3$ ацетилена образует σ -винильный комплекс $Rh(CH=CH_2)Cl_2(PPh_3)_2$, реакция которого с CO дает $Rh(CH=CH_2)Cl_2(CO)(PPh_3)_2$ [317].

Комплексы со связями металл—металл

При взаимодействии $HRh(AsMePh_2)_3X_2$ ($X = Cl, Br$) с солями ртути(II) образуются устойчивые на воздухе соединения типа $YHgRh(AsMePh_2)_3X_2$ ($Y = F, Cl, Br, I, OAc$), в которых имеется связь $Rh-Hg$ [322].

4.9. Комплексы родия(IV)

Четырехвалентное состояние не характерно для родия, в то время как иридий в этой степени окисления образует значительное число комплексов.

Среди немногих соединений $Rh(IV)$ описаны его галогено-комплексы $K_2[RhF_6]$ и $Cs_2[RhCl_6]$. Первый из них получен действием F_2 или BrF_3 на $K_3[RhCl_6]$. С анионом $[RhF_6]^{2-}$ синтезированы также рубидиевая и цезиевая соли. При комнатной температуре магнитные моменты этих солей составляют около 2,0 м. Б., что говорит о наличии одного неспаренного электрона: конфигурация $(t_{2g})^5$. Под действием воды эти желтые соли полностью гидролизуются [323].

Темно-зеленый парамагнитный хлоро-комплекс $Cs_2[RhCl_6]$ выпадает в осадок при прибавлении к раствору $Cs_3[RhCl_6]$ сульфата церия(IV). Водой этот комплекс разлагается с образованием соединения $Rh(III)$ и выделением хлора.

Родат(IV) натрия Na_2RhO_3 можно получить нагреванием металлического родия с карбонатом натрия.

4.10. Комплексы родия(V)

Единственный известный комплекс родия(V) — темно-красный гексафторородиат(V) цезия $Cs[RhF_6]$ — получен из $[RhF_5]_2$ и CsF в растворе в пятифтористом иоде [324].

4.11. Комплексы родия(VI)

Трехокись родия не получена, однако отвечающая этому окислу соль — родат(VI) калия K_2RhO_4 , согласно данным Клауса, опубликованным в 1860 г., образуется при действии хлора на раствор RhO_2 в концентрированном растворе гидроокиси калия. K_2RhO_4 выделен в виде голубых кристаллов. Однако считать существование этого соединения полностью установленным пока нельзя.

5. ИРИДИЙ

5.1. Общая химия

Отличительная особенность металлического иридия — его удельный вес, который немного превышает удельный вес осмия и является наивысшим среди всех элементов. Иридий — хрупкий металл, значительно более твердый, чем платина, но твердость отожженного иридия меньше, чем у осмия (см. табл. 1). Иридий весьма инертен; так, например, на него не действует царская водка. Порошкообразный металл вступает в реакцию с кислородом при температуре красного каления, при этом образуется двуокись иридия, но в компактном виде металл покрывается пленкой двуокиси с поверхности. Иридий взаимодействует с хлором при температуре красного каления, а при сплавлении его со смесью гидроокиси и нитрата калия образуется двуокись IrO_2 . В результате хлорирования при высокой температуре смеси иридиевой губки и хлорида калия получают черные кристаллы $K_2[IrCl_6]$. Соляная кислота действует на иридий при $120^\circ C$ только в присутствии сильных окислителей, например $NaClO_3$. В табл. 28 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых систем из соединений иридия. В табл. 29 перечислены известные для иридия степени окисления и приведены примеры соединений, содержащих иридий в этих степенях окисления. Как и в случае родия, наибольшее значение имеют соединения иридия в степени

Таблица 28

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ДЛЯ СИСТЕМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ^{a, 6}

Реакция	Потенциал, В
$IrCl_6^{3-} + 3e = Ir + 6Cl^-$	0,77
$IrCl_6^{2-} + e = IrCl_6^{3-}$	1,02
$IrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Ir(III) + 4H_2O$	1,16
$IrO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = IrO_2 + 2H_2O$	1,61

^a Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

⁶ Walsh T. J., Hausman E. A., The Platinum Metals, in «Treatise on Analytical Chemistry», Part II, Vol. 8 (Kolthoff I. M., Elving P. J., eds), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 397.

Таблица 29

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ИРИДИЯ

Степень окисления	Координационное число	Примеры
Ir(-II)	3(?)	$Ir(NO)_2PPh_3$
Ir(-I)	4	$K[Ir(PF_3)_4]$
Ir(0)	4(?)	$Ir_4(CO)_{12}$
Ir(I)	4	$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$
	5	$HIr(CO)(PPh_3)_3$
Ir(II)	4	$Ir(CO)_2Cl_2$
	5	$[Ir(CO)_2I_3]^-$
Ir(III)	5	$H_3Ir(AsPh_3)_3$
	6	$[Ir(NH_3)_5Br]^{2+}$, $[IrCl_6]^{3-}$, $H_3Ir(AsPh_3)_3$
Ir(IV)	6	$[IrCl_6]^{2-}$
Ir(V)	6	$[IrF_6]^-$
Ir(VI)	6	IrF_6

окисления I и III, но, кроме того, для иридия известен ряд устойчивых соединений с галогенами и лигандами, координирующимися через кислород, в которых он четырехвалентен. Для других валентных состояний иридия из-

вестно только по нескольку соединений. Лиганды, координирующиеся через фосфор, мышьяк и серу, как правило, восстанавливают Ir(IV) до Ir(III).

В отличие от родия иридий не образует аква-ионов. Для иридия(III) известны катионные, нейтральные и анионные комплексы с самыми разными лигандами; координационное число иридия в этих комплексах всегда равно шести. Все комплексы Ir(III) кинетически инертны, в то время как большинство анионных комплексов Rh(III) лабильно.

Плоские квадратные комплексы Ir(I) похожи на аналогичные комплексы Rh(I); в качестве лигандов в них выступают окись углерода, олефины и третичные фосфины и арсины. Эти комплексы могут вступать в реакции окислительного присоединения с образованием шестикоординационных комплексов Ir(III). Особый интерес представляет соединение $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, участвующее в различных реакциях, многие из которых играют важную роль в каталитических процессах, например гомогенном гидрировании ацетилена молекулярным водородом.

Таблица 30

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИРИДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ^a

Вещество	Состояние	ΔH° , ккал/моль	ΔF° , ккал/моль	S° , кал/(моль·град)
Ir	г.	165	154	46,25
Ir	кр.	0	0	8,7
IrCl	кр.	-22,3	-19,8 ^b	
IrCl ₂	кр.	-42,8	-33,7 ^b	
IrCl ₃	кр.	-61,5	-45,6 ^b	
IrCl ₃ ⁻	aq.	-186,4 ^b	-134,7 ^b	
IrCl ₆ ²⁻	aq.	-155,0	-111,2	
IrF ₆	ж.	-130		
IrO ₂	кр.	-40,1	-28,0 ^b	
IrS ₂	кр.	-30	-30,4 ^b	
Ir ₂ S ₃	кр.	-51	-49,8 ^b	34,3 ^b

^a Если не указан другой источник, данные взяты из US National Bureau of Standards Circular 500, Selected Values of Thermodynamic Properties, 1952.

^b Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

В табл. 30 приведены термодинамические свойства иридия и некоторых его соединений.

5.2. Бинарные соединения

В табл. 31 приведены соединения иридия с галогенами и халькогенами.

Таблица 31

ГАЛОГЕНИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ ИРИДИЯ

Соединение	Цвет	Общие свойства
IrF ₆	Желтый	Т. пл. 44°C; т. кип. 53°C; октаэдрическая конфигурация; $\mu = 2,90$ м. Б.
[IrF ₆] ₄	Желтый	Т. пл. 104°C; изоморфен [RuF ₆] ₄ ; $\mu = 1,3$ м. Б.
IrF ₃	Черный	Гексагональная плотноупакованная решетка
IrCl ₃	Красный	Октаэдрическая конфигурация; получен из Ir и Cl ₂ при 500°C
IrBr ₃	Красновато-коричневый	
IrI ₃	Темно-коричневый	Получен из Ir ₂ O ₃ и HI
IrCl(?)	Темно-красный	
IrBr(?)	Темно-коричневый	
IrI(?)	Черный	
IrS ₃	Серовато-черный	Получен из IrCl ₃ и S при 600°C в запаянной ампуле
IrSe ₃	Серовато-белый	Получен из IrCl ₃ и Se при 600°C в запаянной ампуле
IrTe ₃	Темно-серый	Получен из IrCl ₃ и Te при 700°C в запаянной ампуле
IrO ₂	Черный	Решетка рутила; устойчива до 1100°C
IrS ₂	Серый	Получен при нагревании Ir и S; решетка типа пирита
IrSe ₂	»	Получен из IrSe ₃ и H ₂ при 600°C
IrTe ₂	»	Получен из IrTe ₃ и H ₂ при 600°C
Ir ₂ O ₃	Коричневый	Получена при нагревании K ₂ [IrCl ₆] и Na ₂ CO ₃ ; разлагается при температуре выше 400°C
Ir ₂ S ₃	Коричневый	Получен из Ir ₂ O ₃ , H ₂ SO ₄ и H ₂ S
Ir ₂ Se ₃	Черный	Получен из IrCl ₃ и H ₂ Se
IrS(?)	Синий	Получен при нагревании IrS ₂ в CO ₂

Галогениды

Гексафторид IrF_6 можно получить, непосредственно действуя фтором на металлический иридий при 270°C ; IrF_6 изоморфен OsF_6 [325]. При комнатной температуре магнитный момент IrF_6 составляет 2,90 м. Б., а при 90 К — 2,7 м.Б. Под действием воды IrF_6 распадается с выделением озона. Пентафторид иридия имеет тетрамерное строение и изоморфен $[\text{RuF}_5]_4$. Он получен действием фтора на иридий при 380°C . При 293°C магнитный момент IrF_5 составляет 1,3 м. Б., а при 90 К снижается до 0,7 м. Б. [326]. Тетрафторид иридия, по-видимому, не существует, хотя сообщения о его синтезе и публиковались; вещество, принятое за тетрафторид, в действительности было пентафторидом. Сообщения о других тетрагалогенидах иридия IrX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), вероятно, также ошибочны. Трифторид IrF_3 можно получить, восстанавливая IrF_6 металлическим иридием [51].

Синтез трихлорида IrCl_3 состоит в нагревании металла в токе хлора при температуре выше 450°C . Известны две красные модификации IrCl_3 [327]. Обе они нерастворимы в воде и с трудом растворяются в царской водке с образованием ионов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Описаны гидраты трихлорида иридия, растворимые в воде. Темно-зеленый $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ применяли в качестве исходного соединения для синтеза различных комплексов. Его можно получить нагреванием гидроксохлорида $\text{Ir}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в токе хлористого водорода [328]. Растворенный в воде $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образует кислый темно-зеленый раствор.

Красновато-коричневый безводный трибромид IrBr_3 получен при обработке бромом так называемого «дибромид» иридия [328]. Недавно описан более совершенный синтез безводного IrBr_3 : металлический иридий нагревают с бромом в запаянных ампулах при 8 атм и 570°C ; образующийся продукт представляет собой зеленовато-коричневый порошок [329]. Описаны различные гидраты IrBr_3 ; состав этих соединений, по-видимому, в известной мере непостоянен. При растворении гидратированной полуторной окиси $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в бромистоводородной кислоте получается голубой раствор, из которого можно выделить оливково-зеленый тетрагидрат $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, теряющий

кристаллизационную воду при 100°C [328]. Синтезированы также моногидрат $\text{IrBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{IrBr}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последние два соединения, по-видимому, можно считать свободными кислотами $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{IrBr}_6]$ и $\text{H}_3\text{O}[\text{IrBr}_4]$, но их структуры не известны.

Под действием иодистоводородной кислоты полуторная окись $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образует ярко-желтый тригидрат $\text{IrI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При 120°C это соединение переходит в моногидрат $\text{IrI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нагревая который в вакууме при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ получают безводный IrI_3 в виде темно-коричневых кристаллов. Безводная соль слабо растворима в воде и значительно лучше в растворах горячих щелочей [328].

Дибромид IrBr_2 образуется при нагревании IrBr_3 в токе HBr при 440°C ; это красновато-коричневый порошок, нерастворимый в воде и кислотах [328]. Диодид IrI_2 получают аналогичным образом при нагревании IrI_3 в токе HI при 330°C [328]. Однако пока не ясно, являются ли эти продукты действительно галогенидами $\text{Ir}(\text{II})$, и для установления их природы необходимы дальнейшие исследования. Описаны также и галогениды $\text{Ir}(\text{I})$ IrX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), и, хотя их существование окончательно не доказано, вполне возможно, что это действительно соединения $\text{Ir}(\text{I})$. Хлорид IrCl возгоняется при нагревании IrCl_3 до 770°C . Он образует медно-красные кристаллы (уд. вес 10,18), которые возгоняются в атмосфере хлора при 790°C , а при температуре выше 798°C разлагаются до металлического иридия. IrCl нерастворим в растворах кислот и щелочей [330]. Монобромид IrBr получают, нагревая IrBr_3 в атмосфере HBr до 485°C . Это — темно-коричневое вещество, устойчивое на холоду и возгоняющееся при 500°C . IrBr очень незначительно растворим в воде и растворах кислот и щелочей [328]. Моноидид IrI получен нагреванием IrI_3 или IrI_2 в атмосфере HI до 355°C . Он представляет собой черный порошок, сходный по свойствам с IrBr [328]. Если учесть низкую степень окисления иридия в перечисленных соединениях, их устойчивость кажется удивительной, и поэтому дальнейшие исследования моногалогенидов иридия вполне оправданы.

Халькогениды

Надежно установлено существование только двуокиси IrO_2 и полуторной окиси Ir_2O_3 . О четырехокиси IrO_4 сообщалось как о соединении с предельной степенью окисления иридия, однако никаких индивидуальных соединений такого состава выделено не было; существование IrO_4 весьма маловероятно. Согласно литературным данным, трехокись IrO_3 можно получить, нагревая металлический иридий с KOH и KNO_3 или с Na_2O_2 . Однако ни один из образцов не свободен от примесей щелочи, а содержание кислорода в них всегда меньше теоретического. Эти образцы обладают сильными окислительными свойствами, и вполне возможно, что они представляют собой перекисные соединения. Имеются данные о том, что IrO_3 в твердом состоянии не существует, но может существовать в парах при температуре около 1200°C [331].

Двуокись IrO_2 можно получить нагреванием порошка иридия на воздухе или в кислороде или же действуя щелочью на раствор, содержащий $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, и обезвоживая получившийся осадок. Чистую двуокись и ее гидрат получали осторожно прибавляя раствор щелочи к кипящему раствору, содержащему $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, до перехода коричневой краски в синюю. Синий осадок при высушивании в вакууме превращается в синеваточерный порошок, отвечающий по составу $\text{Ir}(\text{OH})_4$ или $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В токе азота этот продукт полностью обезвоживается при 350°C и образуется черная IrO_2 [328]. Гидроокись $\text{Ir}(\text{OH})_4$ не растворяется в растворах щелочей, но растворяется в соляной и бромистоводородной кислотах с образованием соответственно $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{IrBr}_6]$.

Полуторную окись Ir_2O_3 выделяют в безводном виде при нагревании $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с карбонатом натрия. Гидроокись $\text{Ir}(\text{OH})_3$ осаждается при прибавлении гидроокиси калия к раствору $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ в атмосфере углекислого газа. Цвет осадка колеблется от желтовато-зеленого до синеваточерного; $\text{Ir}(\text{OH})_3$ часто образует коллоидные растворы. Полуторная окись менее устойчива, чем двуокись, и ее невозможно получить в совершенно чистом виде, поскольку в гидратированной форме всегда содержится примесь адсорбированной щелочи, а при нагревании Ir_2O_3 выше

400°C выделяется кислород и образуется смесь IrO_2 и металлического иридия. $\text{Ir}(\text{OH})_3$ слабо растворима в щелочных растворах, но под действием минеральных кислот полностью переходит в раствор; азотная кислота окисляет ее до IrO_2 .

IrS_3 , IrSe_3 и IrTe_3 получены при нагревании IrCl_3 с избытком халькогена в откачанной ампуле [332]. Сульфид иридия IrS_3 чрезвычайно инертен, на него не действует царская водка. Селенид и теллурид медленно растворяются в царской водке только при кипячении. До сих пор не ясно, можно ли рассматривать эти соединения как соединения $\text{Ir}(\text{VI})$, поскольку в них могут быть фрагменты со связями $\text{S}-\text{S}$, $\text{Se}-\text{Se}$ и $\text{Te}-\text{Te}$.

Дисульфид IrS_2 можно синтезировать из элементов, а диселенид IrSe_2 и дителлурид IrTe_2 — восстановлением IrSe_3 и IrTe_3 водородом при 600°C [332]. Полуторный сульфид иридия Ir_2S_3 можно приготовить нагреванием дисульфида или осадка, полученного пропусканием сероводорода в кислый раствор Ir_2O_3 . Полуторный селенид Ir_2Se_3 можно синтезировать из элементов при температуре красного каления или пропусканием селеноводорода в горячий раствор $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это соединение весьма устойчиво: на него не действует азотная кислота, и только в царской водке Ir_2Se_3 медленно растворяется.

Сообщалось, что при нагревании IrS_2 в атмосфере углекислого газа образуется инертный моносульфид IrS темно-синего цвета [333]. Структура IrAs_3 аналогична структуре $[\text{CoAs}_3]_4$, в которой четыре атома мышьяка образуют цикл; сходно построен и IrSb_3 .

5.3. Оксо- и гидроксогалогениды

Вначале считалось, что оксофторид $\text{Ir}(\text{VI})$ IrOF_4 образуется в небольших количествах при соприкосновении IrF_6 со стеклом или следами влаги. Однако в более поздней работе было показано, что этот продукт является смесью и почти наверняка не содержит IrOF_4 [325].

Ярко-синее соединение $\text{Ir}(\text{IV})$ состава $\text{Ir}(\text{OH})_3\text{Cl}$ образуется при гидролизе $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ [334].

При действии газообразного хлористого водорода на $\text{Ir}(\text{OH})_4$ при комнатной температуре получается темно-

зеленое гигроскопичное соединение $\text{Ir}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое можно обезводить до моногидрата нагреванием в токе хлористого водорода при 210°C [328]. Эти гидраты легко растворяются в воде с образованием кислых темно-зеленых растворов, в которых, возможно, содержится кислота $\text{H}_3\text{O}[\text{IrCl}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Известны аналогичные зеленые гидроксобромиды $\text{Ir}(\text{OH})\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ir}(\text{OH})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [328].

5.4. Комплексы иридия(—II)

Фиолетовый нитрозильный комплекс $\text{Ir}(\text{NO})_2\text{PPh}_3$ с магнитным моментом 1,4 м. Б. образуется при действии окиси азота на гидрид $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$ [335]. Если нитрозильную группу рассматривать как NO^+ , то это соединение формально является комплексом $\text{Ir}(\text{—II})$.

5.5. Комплексы иридия(—I)

Комплекс с трехфтористым фосфором $\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_3)_4]$ можно получить, действуя на гидрид $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PF}_3)_4$ амальгамой калия в эфире [79, 249].

Описано несколько диамагнитных нитрозильных комплексов [335]. Коричневые соединения $\text{Ir}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получены при взаимодействии комплекса $\text{Ir}(\text{—II})$ $\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ с галогенидами лития. Низкая частота колебания $\nu(\text{N—O})$ ($1540\text{—}1490\text{ см}^{-1}$) говорит о том, что в этих трех соединениях группы NO , возможно, являются мостиковыми. Под действием окиси азота $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ образует катионный фиолетовый нитрозильный комплекс $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$. Трифенилфосфин замещает в этом соединении одну группу NO , в результате чего образуется оранжевый нейтральный комплекс $\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$. Взаимодействие окиси азота с гидридом $\text{H}_3\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ приводит к оранжевому нитрозилкарбонилу $\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [335].

5.6. Комплексы иридия(0)

Нульвалентное состояние иридия реализуется в карбонилах и довольно необычном, если его формула установлена правильно, соединении $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5$.

Сообщалось, что пентаамминиридий(0) образуется в виде желтого вещества при действии на $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ калия

в жидком аммиаке [336]. Поскольку это соединение диамагнитно, оно, возможно, является гидридом $\text{Ir}(\text{I})\text{H}_3$.

Описаны два карбонила иридия(0): $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_n$, где n , вероятно, равно 2, и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Впервые эти карбонилы были получены в результате 24—48-часовой обработки окисью углерода при давлении 350 атм галогенидов $\text{Ir}(\text{III})$. Реакцию с хлоридом, бромидом и иодидом необходимо проводить при $140, 120$ и 100°C соответственно. Медная облицовка автоклава играет роль акцептора галогена. Если используются соли анионов $[\text{IrX}_6]^{3-}$ и $[\text{IrX}_6]^{2-}$, необходимы интервал температур $170\text{—}200^\circ\text{C}$ и дополнительное введение медного или серебряного порошка. Во всех случаях образуется смесь указанных выше двух карбониллов, большая растворимость $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_n$ в эфире и четыреххлористом углероде [337] позволяет разделить эти соединения.

Тетракарбонил $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_n$ окрашен в зеленовато-желтый цвет. Авторы работы [338], поставив под сомнение существование данного карбонила, тем не менее описали более удобный метод его синтеза. По-видимому, это — неустойчивое соединение, о его свойствах почти ничего не известно. Высказано предположение [339], что в отличие от $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_n$ имеется только связь металл—металл, а мостиковые группы CO отсутствуют.

Желтый трикарбонил $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ возгоняется при 210°C в атмосфере углекислого газа. В этом тетрамере атомы иридия расположены по вершинам тетраэдра, мостиковые карбонильные группы отсутствуют [339]. ИК-спектр согласуется со структурой без мостиковых групп CO [162].

$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ взаимодействует с триалкил- и триарилфосфитами с образованием димерных соединений $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3]_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}, n\text{-толил}$), ИК-спектры которых свидетельствуют о наличии мостиковых групп CO . Под действием иода эти соединения дают комплексы $\text{Ir}(\text{III})$ $[\text{Ir}(\text{CO})\text{I}_3\text{P}(\text{OR})_3]_2$ [340].

5.7. Комплексы иридия(I)

Химии иридия(I) посвящено большое число исследований, хотя комплексы $\text{Ir}(\text{I})$ не столь многочисленны, как

комплексы Rh(I). Как и в случае Rh(I), в состав комплексов Ir(I) входят лиганды, способные к образованию π -связей: NO, фосфины, CO и диены. Ir(I) имеет электронную конфигурацию d^8 , а большинство комплексов Ir(I) — плоское квадратное строение; известно несколько пятикоординационных комплексов, в состав которых входят координированный гидрид-ион или группа SnCl_3^- . Довольно необычный комплекс $\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ построено в виде тетрагональной пирамиды.

Некоторые из плоских квадратных d^8 -комплексов Ir(I), как и их родиевые аналоги, вступают в реакции окислительного присоединения с образованием октаэдрических d^6 -комплексов. Интересный и важный комплекс $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ легко реагирует с H_2 , Cl_2 , HCl и O_2 , в результате чего получают октаэдрические комплексы Ir(III). При взаимодействии этого комплекса с азидами образуется комплекс Ir(I) $\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, а с SO_2 — пятикоординационный аддукт $\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, упомянутый выше.

Фосфиновые комплексы $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ являются катализаторами реакций гидрирования; механизм каталитического действия связан с гомолитическим разрывом связи в молекуле водорода и образованием октаэдрического комплекса Ir(III). Однако эти два соединения — менее эффективные катализаторы гидрирования, чем комплекс Rh(I) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, поскольку связь Rh—H лабильнее связи Ir—H.

Известно несколько комплексов Ir(I) со связями Ir—M (M = Sn, Au, Hg).

Нитрозильные комплексы

Красновато-коричневые соединения $\text{Ir}(\text{NO})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2$ (X = Cl, Br, I) получены при действии HX на $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ [335]. Поскольку в ИК-спектрах этих соединений частоты валентных колебаний нитрозильной группы низки ($\sim 1560 \text{ см}^{-1}$), в них могут присутствовать мостиковые группы NO.

Фосфиновые комплексы

Комплекс с трехфтористым фосфором $\text{Ir}(\text{PF}_3)_4\text{I}$ образуется при взаимодействии соединения $\text{Ir}(-\text{I})\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_3)_4]$ с иодом при -80°C [79]. Комплекс с дифосфинном $[\text{Ir}(\text{diphos})_2]\text{Cl}$ (diphos = $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$) получен при реакции $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ с diphos [341]. Этот комплекс реагирует с различными лигандами с образованием пятикоординационных комплексов $[\text{Ir}(\text{diphos})_2\text{L}]^+$ (L = CO, PF_3 , O_2 , SO_2) [342]. Известен ряд других фосфиновых комплексов, в состав которых входят карбонильные и (или) гидридогруппы (см. ниже).

Карбонильные комплексы

Карбонилгалогениды $\text{IrX}(\text{CO})_3$ (X = Cl, Br, I) получают в результате обработки CO при атмосферном давлении и температуре 150°C галогенидов Ir(III). Это мономерные соединения от светло- до темно-коричневого цвета [162, 343]. Анионные карбонилгалогениды $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2]$ (X = Br, I) окрашены в желтый цвет. Под действием CO при температуре 200°C и давлении 200 атм $[\text{AsPh}_4]_3[\text{IrBr}_6]$ образует бром-комплекс [344]. Иодо-аналог синтезирован с помощью восстановления $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]$ цинком [344]. ИК-спектры этих анионных комплексов свидетельствуют о *цис*-конфигурации. Выделен также коричневый двухъядерный анионный комплекс $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Br}_3]$ [344].

Описано большое число карбонильных комплексов, в состав которых входят фосфины, арсины или стибины (табл. 32). Известны комплексы с одной, двумя или тремя карбонильными группами. Получены эти соединения различными методами. Соединения $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ образуются при взаимодействии гидратированного IrCl_3 и PPh_3 , в качестве источника CO используется 2-метоксиэтанол или диметилформамид. Большинство остальных соединений, приведенных в табл. 32, получены из карбониллов Ir(I) или Ir(III). Следует отметить, что несколько этих комплексов являются пятикоординационными.

Особый интерес представляет монокарбонил $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$. Он легко присоединяет два лиганда с

Таблица 32

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(I), В СОСТАВ КОТОРЫХ
ВХОДЯТ АМИНЫ, ФОСФИНЫ И СТИВИНЫ

$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_3^a$	
$\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2^{b, в, г}$	(X = Cl, Br, I)
$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2^b$	
$\text{Ir}(\text{CO})_2\text{XMPPh}_3^b$	(M = P, As; X = Cl, Br)
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{MPh}_3)_2]^{+b}$	(M = P, As)
$\text{Ir}(\text{CO})_2\text{XL}^b$	(L = <i>n</i> -толуидин; X = Cl, Br)
$\text{Ir}(\text{CO})_2\text{ClL}_2^b$	(L = py, <i>n</i> -толуидин, $1/2$ phen, $1/2$ bipy)
$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MPh}_3)_2^b$	(M = As, Sb)
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_3]^{+b}$	
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{diphos})_2]^{+г, д}$	(diphos = $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$)
$\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{diphos})^b$	
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{RCO}_2)(\text{SbPh}_3)_3^d$	(R = Me, Et)
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2^e$	
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{H}_2\text{S})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2^e$	
$[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^+ ж$	(R ₃ = Ph ₃ , Ph ₂ Me)

^a Chat J., Shaw B. L., Chem. Ind. (London), 1960, 931.

^b Angoletta M., Gazz. chim. ital., 89, 2359 (1959).

^в Hieber W., Volker F., Chem. Ber., 99, 2607 (1966); Jarvis J. A. J., Mais R.H.B., Owsion P. G., Taylor K. A., Chem. Commun., 1966, 906.

^г Vaska L., di Luzio J. W., J. Am. Chem. Soc., 83, 2784 (1961).

^д Hieber W., Volker F., Chem. Ber., 99, 2614 (1966); Hieber W., Kummer R., Chem. Ber., 100, 148 (1967).

^е Vaska L., Bath S. S., J. Am. Chem. Soc., 88, 1333 (1966); Vaska L., J. Am. Chem. Soc., 88, 5325 (1966).

^ж Church M. J., Mays M. J., Chem. Commun., 1968, 435.

образованием октаэдрических комплексов Ir(III). Дипольный момент этого монокарбонила свидетельствует о том, что фосфиновые группы находятся в *транс*-положении друг к другу; имеются данные о том, что присоединяющиеся лиганды вступают в *цис*-положение друг к другу, поскольку хлор смещается из плоскости первоначального квадрата [345]. Поглощение водорода, кислорода и двуокиси серы является обратимым. Кинетика реакций присоединения рассмотрена в работе [345]. В то время как большинство этих реакций состоит в окислительном присоединении с образованием октаэдрических комплексов Ir(III), в результате взаимодействия с азидами, сероводородом и двуокисью серы образуются комплексы Ir(I): $\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ir}(\text{CO})(\text{H}_2\text{S})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Ir}(\text{CO})(\text{SO}_2)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$. Рентгеноструктурный анализ аддукта с SO_2 по-

казал, что данный комплекс имеет конфигурацию тетрагональной пирамиды, вершина которой занята атомом серы. Расстояние Ir—S довольно велико (2,49 Å), что говорит о непрочности в этой связи; координированные молекулы фосфинов находятся в *транс*-положении друг к другу [346]. Каталитические свойства $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ рассмотрены выше.

Комплексы $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ взаимодействуют с CO в ацетоновом растворе в присутствии перхлората натрия при комнатной температуре и нормальном давлении с образованием трикарбонильного катионного комплекса $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{ClO}_4$, имеющего *транс*-конфигурацию. Пятикоординационные комплексы Ir(I) реагируют с водородом при давлении менее 1 атм, давая $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]\text{ClO}_4$ [347].

Получены карбонильные комплексы типа $\text{Ir}(\text{CO})_2(\beta\text{-дикетон})$, где $\beta\text{-дикетон}$ = ацетилацетон, трифторацетилацетон, гексафторацетилацетон, бензоилацетон и дибензоилметан. С фосфинами эти комплексы вступают в реакции замещения, в результате которых получают соединения $\text{Ir}(\text{CO})(\beta\text{-дикетон})\text{PR}_3$. Синтезированы также комплексы типа $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (шиффово основание) [348].

Гидридные комплексы

По данным работы [337], карбонилгидрид $\text{HIr}(\text{CO})_4$ образуется при синтезе $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_n$ и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ в присутствии следов влаги. Достоверность получения этого соединения пока не подтверждена другими исследованиями, и о нем почти ничего не известно.

При взаимодействии галогенидов Ir(III) с трехфтористым фосфором под давлением образуется $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$, представляющий собой бесцветную жидкость (т. кип. 95°C) [79].

Фосфингидрид $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ получен при реакции $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ с гидразином [248]. Аналогичное соединение с трифениларсином $\text{HIr}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2$ имеет *цис*-конфигурацию [349]. Пятикоординационный комплекс $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ синтезирован из $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ и боргидрида натрия [350]. Он изоструктурен $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$

[349], который имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, причем молекулы трифенилфосфина находятся в экваториальной плоскости. $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ является катализатором реакции гидрирования ацетиленов и более эффективен, чем родиевый аналог [351].

π -Комплексы

Описан циклопентадиенильный комплекс $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_6)$ [352]. Если циклопентадиен образует две π -связи, комплекс можно считать пятикоординационным соединением $\text{Ir}(\text{I})$; если же молекула координированного циклопентадиена C_5H_6 образует две σ - и одну π -связь, это шестикоординационный комплекс $\text{Ir}(\text{III})$. Получен аналогичный комплекс $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (дурохинон); по данным ИК- и электронных спектров, кольцо дурухинона образует с иридием π -связи [353]. Синтезированы карбонильное соединение $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ и аналогичный π -инденильный комплекс $\text{Ir}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2$ [256, 354].

Олефиновые комплексы. Известен ряд олефиновых комплексов. При взаимодействии $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ с этиленом образуется неустойчивый аддукт $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ [351]; тетрафторэтилен дает октаэдрический комплекс $\text{Ir}(\text{III}) \text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{F}_4)$, в котором олефин присоединен к иридию двумя σ -связями [355]. Известен и очень устойчивый комплекс с гексафторбутином-2 $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_4\text{F}_6)$, который, основываясь на данных ЯМР ^{19}F , рассматривают как π -олефиновый комплекс $\text{Ir}(\text{I})$ [355].

При взаимодействии $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ с циклооктадиеном-1,5 и норборнадиеном образуются димерные хлоро-комплексы $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ и $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$, в то время как с циклогексадиеном-1,3 получается мономерный комплекс $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$, содержащий две молекулы диена. Трифенилфосфин реагирует с этими соединениями с образованием $\text{Ir}(\text{диен})\text{Cl}(\text{PPh}_3)$ (диен = циклооктадиен или норборнадиен) и $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$. При реакции 2,3-диметилбутадиена-1,3 с $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ получается $\text{Ir}(\text{диен})_2\text{Cl}$. Описаны комплексы с моноолефинами $\text{Ir}(\text{олефин})_3(\text{CO})\text{Cl}$ (олефин = циклопентен или циклооктен) [259].

Комплексы со связью металл—металл

Одним из продуктов восстановления $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ амальгамой натрия в тетрагидрофуране является, как предполагают, ион $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^-$. Он реагирует с $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$, R_3SnCl , Me_2SnCl_2 и $\text{Hg}(\text{CN})_2$ с образованием $(\text{PPh}_3)\text{AuIr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$, $\text{R}_3\text{SnIr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$, $(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{Ir}(\text{SnMe}_2)\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ и $(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{IrHgIr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ [233].

Известны также пятикоординационные соединения $\text{Ir}(\text{SnCl}_3)(\text{диен})(\text{MPh}_3)_2$ (диен = циклооктадиен-1,5; $\text{M} = \text{P, As}$) и $\text{Ir}(\text{SnCl}_3)(\text{диен})_2$ (диен = циклооктадиен-1,5 и норборнадиен) [269].

5.8. Комплексы иридия(II)

Степень окисления II не характерна для иридия, и соединения, в которых доказано присутствие двухвалентного иридия, относятся к особым типам. Многие комплексы, которые считались соединениями $\text{Ir}(\text{II})$, в действительности являются, по-видимому, гидридами $\text{Ir}(\text{III})$ или комплексами $\text{Ir}(\text{III})$, в которых вместо предполагаемой π -связи присутствует σ -связь $\text{Ir}-\text{C}$. Двухвалентный иридий имеет электронную конфигурацию d^7 , и поэтому следует ожидать, что его соединения парамагнитны.

Некоторые сульфито-комплексы типа $[\text{Ir}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$ были описаны более девяноста лет назад, однако приписываемые им формулы, по-видимому, неправильны, и маловероятно, что это соединения $\text{Ir}(\text{II})$. Достоверно установлено существование парамагнитного ($\mu = 1,34$ м. Б.) нитрозильного комплекса $\text{Ir}(\text{NO})\text{Vg}_3(\text{PPh}_3)_2$, который формально можно рассматривать как комплекс $\text{Ir}(\text{II})$ [335].

Существует несколько карбонилгидридов, которые следует рассматривать как соединения $\text{Ir}(\text{II})$; диамагнетизм их объясняется взаимодействием металл—металл. Описаны $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_2(n\text{-толуидин})$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$), $[\text{AsPh}_4][\text{Ir}(\text{CO})\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Br, I}$), $[\text{AsPh}_4]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{I}_4$, $\text{K}_2[\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{I}_6]$; эти соединения окрашены в цвета от желтого до коричневого [343, 344].

При действии на циклопентадиенильный комплекс $\text{Ir}(\text{III}) [\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ натрия образуется $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$. Однако,

по-видимому, это комплекс Ir(III). Для него предложена димерная структура, в которой мостиковый бис-(циклопентаденильный) фрагмент связан с каждым атомом иридия одной π - и двумя σ -связями. Оставшиеся циклопентаденильные группы (по одной на каждый атом иридия) образуют по одной σ - и две π -связи, и, таким образом, иридий в этом комплексе трехвалентен [276].

5.9. Комплексы иридия(III)

В степени окисления III иридий представляет собой d^6 -ион с электронной конфигурацией $(t_{2g})^6$, следовательно, все его комплексы должны быть диамагнитными. Координационное число иридия в них почти всегда равно шести. В то время как Ir(IV) относится к акцепторам класса (а) [209, 356] и образует координационные связи почти исключительно с донорными атомами электроотрицательных элементов — фтором, кислородом, хлором и бромом, Ir(III) относится к акцепторам класса (б) и образует комплексы с «мягкими» лигандами [209]: окисью углерода, фосфинами, арсинами, стибинами, тиоэфирами и иодид-ионом. Известны комплексы Ir(III) с лигандами Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^- , NO_2^- , MR_3 ($M = P, As, Sb$), R_2S и CO . Синтезировано большое число гидридных комплексов Ir(III), содержащих фосфины, арсины или стибины, и только несколько гидридных комплексов, не содержащих других лигандов, кроме карбонильной группы. Гексааквоион $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ не известен, и, за исключением нескольких моноаквохлоро-комплексов, соединения, содержащие координированную молекулу воды, в твердом виде выделены не были.

Галогенидные, роданидные и цианидные комплексы

Единственными фторо-комплексами Ir(III) являются несколько необычные соли катионов нитрозония и нитрония $(NO)_2[IrF_5]$ и $(NO_2)_2[IrF_5]$, полученные нагреванием соединений Ir(IV) $(NO)_2[IrF_6]$ и $(NO_2)_2[IrF_6]$ соответственно [325]. Известны комплексы типа $[IrX_6]^{3-}$ ($X = Cl, Br, I, SCN, CN$).

Оливково-зеленый хлороиридат(III) калия $K_3[IrCl_6]$ можно получить восстановлением $K_2[IrCl_6]$; в качестве восстановителя используют оксалат-ион или спирт. Калиевая или аммониевая соли аниона $[IrCl_6]^{3-}$ умеренно растворимы в воде; растворимость рубидиевой и цезиевой солей весьма незначительна. Расщепление в кристаллическом поле ($10Dq$) для иона $[IrCl_6]^{3-}$ составляет $25\ 000\ cm^{-1}$ [277]. Обмен ^{192}Ir между ионами $[IrCl_6]^{3-}$ и $[IrCl_6]^{2-}$ в разбавленном кислом растворе происходит быстро. Оливково-зеленый бром-комплекс $K_3[IrBr_6]$ можно приготовить, восстанавливая $K_2[IrBr_6]$ в водном растворе сернистым газом. Зеленый иодо-комплекс $K_3[IrI_6]$ получен из $IrI_3 \cdot 3H_2O$ и иодистого калия.

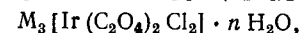
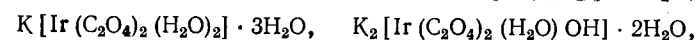
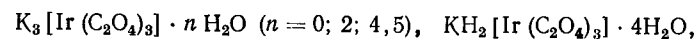
Роданидный комплекс $[Ir(SCN)_6]^{3-}$ образуется при реакции между ионом $[IrCl_6]^{3-}$ и роданид-ионом. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что в этом комплексе роданид-ион связан с иридием через атом серы. В спектрах ЯМР комплексов, содержащих роданид-ион, координированный через серу, сигнал ^{14}N слегка сдвинут в сторону более слабого поля по сравнению с сигналом свободного иона SCN^- , в то время как при координации через азот сигнал ^{14}N сдвигается в сторону сильного поля на сравнительно большую величину [358].

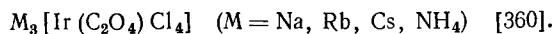
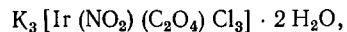
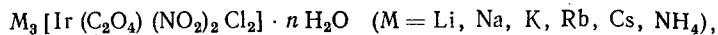
Бесцветный цианидный комплекс $K_3[Ir(CN)_6]$ получен сплавлением $(NH_4)_2[IrCl_6]$ с KCN . Сравнение ИК- и КР-спектров иона $[Ir(CN)_6]^{3-}$ и аналогичных комплексов Rh и Co показывает уменьшение силовых постоянных валентных колебаний связи металл—углерод в ряду $Ir > Rh > Co$, что говорит о наибольшей прочности связи иридия с углеродом [359].

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

В щелочных растворах Ir_2O_3 возможно присутствие ионов типа $[Ir(OH)_6]^{3-}$ и $[Ir(OH)_5(H_2O)]^{2-}$.

Описаны следующие оксалато-комплексы:





Соединение $K_3 [Ir(C_2O_4)Cl_2]$ известно в *цис*- и *транс*-формах; *цис*-изомер кристаллизуется в виде тригидрата, а *транс*-изомер — в виде тетрагидрата. Красновато-оранжевый *трис*-(оксалато)комплекс $K_3 [Ir(C_2O_4)_3] \cdot 4,5H_2O$ можно получить из $K_3 [IrCl_6]$ и $K_2C_2O_4$; он расщеплен на оптические изомеры, которые не рацемизируются при кипячении их водных растворов. Обмен меченного ^{14}C оксалат-иона с $[Ir(C_2O_4)_3]^{3-}$ происходит медленно [361]. Круговой дихроизм оптических изомеров этого комплекса рассмотрен в работе [362]. Описана свободная кислота $H_3 [Ir(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$. Как *цис*-, так и *транс*-изомер $K_3 [Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ окрашены в красный цвет, но *цис*-изомер окрашен более интенсивно. *цис*-Изомер расщеплен на оптические изомеры; при нагревании в растворе хлористого калия в течение часа он переходит в *транс*-изомер. Темно-красный оксалатотетрахлоро-комплекс $Na_3 [Ir(C_2O_4)Cl_4]$ получен из $Na_2C_2O_4$ и $Na_3 [IrCl_6]$; при добавлении $Na_2C_2O_4$ он превращается в дихлоро-комплекс $Na_3 [Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$.

Синтезировано несколько сульфато-комплексов; некоторые из них охарактеризованы недостаточно полно. Сульфат иридия(III) $Ir_2(SO_4)_3 \cdot aq$ можно получить, растворяя $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ в серной кислоте в отсутствие воздуха. Это малорастворимое соединение желтого цвета, несомненно, является комплексом, но структура его неизвестна. Описаны желтые квасцы $MIr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$). Трисульфато-комплекс $K_3 [Ir(SO_4)_3]$ получен сплавлением солей иридия с $KHSO_4$. Сообщалось о синтезе других сульфато-комплексов более сложного состава.

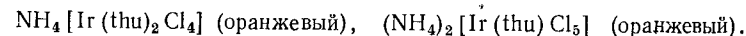
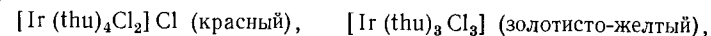
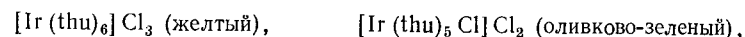
В работе [363] сообщалось о получении нитрато-комплекса $[Ir(NO_3)_6]^{3-}$. Описан ряд плохо охарактеризованных фосфато-комплексов. К их числу, например, относятся $IrCl_3(H_3PO_3)_3$ и $K_3 [IrCl_3(H_2PO_3)_3]$ [360]. Формулы этих соединений нуждаются в проверке.

Желтый ацетилацетонат $Ir(acac)_3$ можно получить с низким выходом при действии ацетилацетона на $Ir_2O_3 \cdot 3H_2O$; как и большинство внутрикомплексных соединений с ацетилацетоном, он растворим в бензоле.

Комплексы с лигандами, координированными
через серу и селен

В настоящее время описано несколько сульфито-комплексов. В перечисленных ниже соединениях содержится монодентатная сульфитогруппа: $Na_7 [Ir(SO_3)_4Cl_2]$, $Na_3 [Ir(SO_3)_3(NH_3)_3]$, $Na_5 [Ir(SO_3)_2Cl_4]$ и $Na_2 [Ir(SO_3)_2 \cdot (NH_3)_3Cl]$. Согласно данным ИК-спектров, сульфитогруппа связана с иридием через атом серы, что согласуется с принадлежностью Ir(III) к комплексообразователям класса (b) [209]. В комплексах $K_4 [Ir(SO_3)_2Cl_3]$ и $Na [Ir(SO_3)_2(NH_3)_3]$, по данным ИК-спектров, одна из сульфитогрупп бидентатна и связана с иридием через два атома кислорода. Нитрит калия взаимодействует с $K_4 [Ir(SO_3)_2Cl_3]$ с образованием комплекса $K_4 [IrSO_3(NO_2)_5]$, в котором нельзя провести дальнейшее замещение SO_3 -группы на NO_2 -группу, что было объяснено более высоким трансвлиянием SO_3 -группы по сравнению с NO_2 -группой [365]. Получен также комплекс $K_4 [Ir(SO_3)_2(NO_2)_2Cl]$ [365].

Синтезированы следующие тиомочевинные комплексы [366]:



Таким образом, известен полный ряд тиомочевинных комплексов.

Получены как *цис*(1,2,3)-, так и *транс*(1,2,6)-изомеры диметилсульфоксидных (DMSO) комплексов $[IrCl_3(DMSO)_3]$ и $H [IrCl_4(DMSO)_2] \cdot 2DMSO$, каталитически активных в реакциях переноса водорода [367].

Комплекс с диэтилсульфидом $Ir(Et_2S)_3Cl_3$ можно получить в двух модификациях: желтой (т. пл. 131°C) и красной (т. пл. 165°C). Измерения их дипольных моментов, электропроводности, электронных и ЯМР-спектров показали, что желтая модификация является *цис*(1,2,3)- $[Ir(Et_2S)_3Cl_3]$, а красная — *транс*- $[Ir(Et_2S)_4Cl_2]$ *транс*- $[Ir(Et_2S)_2Cl_4]$ [368]. Сообщалось о получении комплексов $[Ir(Et_2S)_2pyCl_3]$, $[Ir(Et_2S)py_2Cl_3]$ и $[Ir(Et_2S)(NH_3)_5]Cl_3$. [369]. Комплексы с диалкилселенидами

$[\text{Ir}(\text{R}_2\text{Se})_3\text{Cl}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) получены из $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и диалкилселенидов [370].

С диороданоэтаном образуются комплексы с галогеностиками $\text{Ir}_2(\text{SCNC}_2\text{H}_4\text{NCS})_2\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); галогено-мостики легко разрываются монодентатными лигандами. В этих соединениях диороданоэтан ведет себя как монодентатный лиганд, образуя связи через оба атома серы [293].

Получены внутрикомплексные соединения $[\text{Ir}(\text{dtp})_3]$, $[\text{Ir}(\text{dsep})_3]$ и $[\text{Ir}(\text{tscz})_3]$ ($\text{dtp} =$ диэтилдитиофосфат, $\{\text{EtO}\}_2\text{PS}_2^-$; $\text{dsep} =$ диэтилдиселенофосфат, $\{\text{EtO}\}_2\text{PSe}_2^-$; $\text{tscz} =$ тиосемикарбазид, $\text{H}_2\text{NC}\{\text{S}^-\}=\text{NNH}_2$. Значения $10Dq$ для $[\text{Ir}(\text{dtp})_3]$ и $[\text{Ir}(\text{dsep})_3]$ составляют 26 700 и 25 000 см^{-1} , следовательно, обсуждаемые лиганды должны занимать в спектроскопическом ряду начальные места (между Cl^- и F^-). Однако эти лиганды расположены в конце нефелоксетического ряда, после I^- [209, 291].

Иридиевый аналог дитиооксалато-комплекса $\text{Rh}(\text{III})$, по-видимому, не описан; не известны также дитиокарбаматные комплексы.

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Известно большое число комплексов с аммиаком, пиридином и другими аминами, например этиламино и этилендиамино. Подробный перечень этих комплексов и методов их получения можно найти в справочниках Гмелина [360] и Меллора [5]. Ниже приведен краткий обзор основных классов комплексов. Амминные комплексы $\text{Ir}(\text{III})$ исключительно устойчивы и превосходят по прочности соответствующие амминаты трехвалентного кобальта. Многие амминные комплексы $\text{Ir}(\text{III})$ выдерживают без разложения кипячение с раствором щелочи.

Гексаминь. Бесцветный гексамин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ можно получить, действуя аммиаком на $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в запаянной ампуле под давлением при температуре 140°C . Для катиона $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ получены бромид, иодид, нитрат и карбонат. Значение $10Dq$ для этого иона составляет $41\,200\ \text{см}^{-1}$ [277]. Как и в случае $\text{Rh}(\text{III})$, гексапиридиновый комплекс не известен и для иридия.

Пентамины. Аквопентамины $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получены кипячением галогенопентаминов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ с раствором щелочи. Для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ значение $10Dq$ составляет $40\,400\ \text{см}^{-1}$ [277]. При температуре 100°C от хлорида $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ отщепляется вода, и он превращается в хлоропентаммин. Желтый хлоропентаммин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ получен нагреванием солей аниона $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ с водным раствором аммиака; известны соли этого катиона с другими анионами (хлорид, бромид, иодид, сульфат и т. д.). Бромопентаммин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ и иодопентаммин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ образуются при взаимодействии $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ с галогеноводородными кислотами. Скорость обмена бромид-иона с $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ составляет менее 2% аналогичной величины для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ [371]. Бесцветный гидроксопентаммин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ синтезируют, действуя на аквопентаммин водным раствором аммиака.

Нагревание $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ при 100°C приводит к бесцветному нитратопентаммину $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$. Известны нитритопентаммин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ и нитропентаммин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$; обе соли бесцветны. Нитрито-комплекс получен из $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, NaNO_2 и HCl при 0°C . Он изомеризуется в нитро-комплекс; скорость этого процесса изучена авторами работы [372]. При облучении нитро-комплекса УФ-светом образуется нитрито-изомер [372].

Изучен катализируемый кислотой гидролиз ацетатопентаминов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{RCO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CMe}_3$ и CF_3); скорость гидролиза зависит от концентрации кислоты [373].

Недавно опубликовано сообщение о роданопентаминах $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}](\text{ClO}_4)_2$, в которых роданогруппа координирована соответственно через азот и серу, а также об азидопентамине $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3](\text{ClO}_4)_2$ [374].

Для $\text{Ir}(\text{III})$ не известно пиридиновых комплексов, в которых на атом иридия приходилось более четырех молекул пиридина; существуют смешанные аммиачно-пиридиновые комплексы пентаминового типа: $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{pyCl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{py}_2(\text{OH})]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{py}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Синтезирован также желтый комплекс с этиламинем $[\text{Ir}(\text{EtNH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [360].

Тетраминь. Синтезированы оранжевый дихлортетрамин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и бесцветный динитротетрамин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, для каждого из которых известен только один изомер, имеющий, вероятно, *транс*-конфигурацию. Для $[\text{Ir}(\text{py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ получены *цис*- и *транс*-формы [375, 376]. Описаны смешанные комплексы $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{py}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, а также комплекс с этиламинем $[\text{Ir}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Триаминь. К этому классу относятся нерастворимый желтовато-оранжевый трихлортриамин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, бесцветный тринитротриамин $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ и пиридиновые комплексы *цис*- и *транс*- $[\text{Ir}(\text{py})_3\text{X}_3](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br})$, $[\text{Ir}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, $[\text{Ir}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})\text{OHCl}_2]$, $[\text{Ir}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3]$, $[\text{Ir}(\text{py})_2(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}_3]$ и $[\text{Ir}(\text{py})(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Cl}_3]$.

Диаминь. Комплексы этого класса содержат пиридин или пиколин, а аммиачные соединения не получены. При действии пиридина на $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ образуется $\text{K}[\text{Ir}(\text{py})_2\text{Cl}_4]$, известный в желтой *цис*- и оранжевой *транс*-форме. Известен также бром-комплекс $\text{py}[\text{Ir}(\text{py})_2\text{Br}_4]$. Желтый хлороксалато-комплекс $\text{K}[\text{Ir}(\text{py})_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ получен из $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Моноаминь. Моноаммин $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ получен кипячением $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с раствором ацетата аммония. Соответствующий пиридиновый комплекс $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{py})\text{Cl}_5]$ приготовлен из $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ и пиридина. Оксалато-комплекс $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{py})\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ известен в двух изомерных формах, в одной из которых в *транс*-положении к пиридину находится хлор, а в другой — кислород оксалато-группы. Оба изомера окрашены в оранжевый цвет.

Этилендиаминьевые комплексы. *трис*-Хелатный комплекс $[\text{Ir}(\text{en})_3]\text{I}_3$ получен при нагревании $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$, этилендиамина и иодида натрия при 140°C . Значение $10Dq$ для этого комплекса ($41\,400\text{ см}^{-1}$) говорит о почти одинаковой силе поля лигандов и в нем, и в $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($41\,200\text{ см}^{-1}$). Ион $[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$ расщеплен А. Вернером на оптические изомеры. Позднее исследование эффектов Коттона у оптических изомеров этого комплекса позволило установить их абсолютные конфигурации [377]. Выделены соли $[\text{Ir}(\text{en})_3]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$). *цис*- $[\text{Ir}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]$ II

получен следующим образом: нагревают при 170°C $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ и этилендиамин, после чего прибавляют иодид калия. Этот комплекс также расщеплен на антиподы. В работе [378] описаны *цис*- и *транс*-изомеры $[\text{Ir}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Светло-желтый *цис*-изомер образуется при действии этилендиамина на раствор, содержащий ион $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, при pH 3. Нагревание с этилендиамином красновато-оранжевого $\text{K}[\text{Ir}(\text{en})\text{Cl}_4]$ при 100°C в течение 2 ч дает очень хорошо растворимый оранжевый *транс*-изомер.

При действии на $[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$ амида калия в жидком аммиаке получаются депротонированные комплексы $[\text{Ir}(\text{en}-\text{H})_2\text{en}]\text{I}$ и $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{en}-2\text{H})_2(\text{en}-\text{H})]$ [379]. Аналогичное депротонирование испытывает и диэтилентриаминовый комплекс $[\text{Ir}(\text{dien})_2]\text{Br}_3$, в результате чего образуется $[\text{Ir}(\text{dien}-\text{H})(\text{dien}-2\text{H})]$ [295].

Комплексы с α -дииминами

Дипиридиловый комплекс $[\text{Ir}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ можно получить из $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, дипиридила и перхлората [380]. Для приготовления фенантролинового комплекса $[\text{Ir}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ сплавливали $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ с 1,10-фенантролином, после чего обрабатывали водный раствор плава перхлоратом натрия. После перекристаллизации получается бесцветное соединение [381]. Аналогичным образом получены хлорид, бромид и иодид. Красновато-коричневые соли $[\text{Ir}(\text{phen})_2\text{X}_2][\text{Ir}(\text{phen})\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) можно выделить из продуктов взаимодействия $[\text{IrX}_6]^{3-}$ с 1,10-фенантролином в горячей воде. Желтый *цис*- $[\text{Ir}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и оранжевый *цис*- $[\text{Ir}(\text{phen})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ получены нагреванием в течение 14 ч при 200°C $(\text{NH}_4)_3[\text{IrX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), с фенантролином; продукты реакции извлекали из плава водой [381]. *цис*-Конфигурация доказана расщеплением $[\text{Ir}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ на оптические изомеры с помощью арсенилартрата [382].

Описан только один комплекс с трипиридилем — $[\text{Ir}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ [383].

Ди-2-пиридиламин (*dipyram*) несколько похож на 2,2'-дипиридил, но в нем отсутствует α -дииминная группировка

$-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-$, и поэтому этот лиганд обладает боль-

шей гибкостью, и с ним известны *трис*-хелатные комплексы $[\text{Ir}(\text{dipugam})_3]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [384].

Бигуанидные комплексы. С бигуанидом $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (big) получены комплексы, содержащие *трис*-хелатный катион $[\text{Ir}(\text{big})_3]^{3+}$; этот катион удалось расщепить на оптические изомеры [385].

Комплексы с диметилглиоксимом. Выделено несколько комплексов с диметилглиоксимом (DMGH); в качестве примера можно привести анионные комплексы $[\text{Ir}(\text{DMG})_2\text{Cl}]^-$, $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^-$ и $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)\text{SCN}]^-$ и катионный комплекс $[\text{Ir}(\text{DMG})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ [386].

Нитро-комплексы. Бесцветный гексанитро-комплекс $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ можно получить, действуя в растворе KNO_2 на $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ [360]. Известны соли других щелочных металлов с этим анионом. ИК- и КР-спектры рассмотрены в работе [387]. Желтый дихлоротетранитро-комплекс $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ получен при взаимодействии в растворе иона $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ с KNO_2 . Кроме того, из продуктов взаимодействия $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ с нитрит-ионом выделен желтый тетрахлординитро-комплекс $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]$. Получены соли этих анионов с другими катионами. Мононитропентахлоро-комплекс $\text{K}_3[\text{IrNO}_2\text{Cl}_5]$ можно синтезировать, действуя на раствор $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ хлористым калием. Неэлектролит $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ получен при действии водного раствора аммиака на $\text{Na}_3[\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_4]$ в запаянной ампуле [360]. Выше упоминались другие аммиачные комплексы, содержащие нитрогруппу и оксалато-комплексы $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ и $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

Нитрозильные комплексы. Известно два нитрозильных комплекса Ir(III). При действии нитрита калия на $\text{K}_3[\text{IrBr}_6]$ в кислом растворе образуется соединение $\text{K}[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_5]$ золотистого цвета [388]. ИК-спектр этого комплекса рассмотрен в работе [179]. Нитрозильный комплекс, содержащий трифенилфосфин, $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{ClO}_4$ получен окислением хлором нитрозильного комплекса $\text{Ir}(-\text{I})[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ [335].

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

Некоторые комплексы Ir(III) с тригалогенидами фосфора описаны почти восемьдесят лет назад [360]. Соединения $\text{Ir}(\text{PX}_3)_3\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $\text{Ir}(\text{PCl}_3)_2(\text{SCl}_2)\text{Cl}_3$, вероятно, мономерны. О строении и даже о составе соединений $\text{Ir}(\text{PX}_3)_2\text{X}_3$ нельзя судить с уверенностью, возможно, они являются димерами с галогено-мостиками.

Известно большое число комплексов Ir(III) с третичными фосфинами, арсинами и стибинами. Большинство из них окрашено в желтый или оранжевый цвет. Не описано ни одного комплекса, в котором бы на атом иридия приходилось более четырех атомов фосфора или мышьяка, а в случае монодентатных лигандов — более трех атомов фосфора или мышьяка. Наиболее интересной особенностью этих соединений является их хорошая растворимость во многих органических растворителях.

Третичные фосфины, арсины и стибины реагируют с $[\text{IrX}_6]^{3-}$ с образованием $[\text{Ir}(\text{MR}_3)_3\text{X}_3]$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R} =$ алкил или арил; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) [389—393]. Дипольные моменты комплексов с фосфинами и арсинами говорят о симметричной *транс*(1,2,6)-конфигурации этих соединений [389]. Для $[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_3]$ получены как *цис*(1,2,3)-, так и *транс*(1,2,6)-формы [394]. Описан синтез димерных комплексов с галогено-мостиками $\text{Ir}_2(\text{PEt}_3)_4\text{Cl}_6$ и $\text{Ir}_2(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_6$ [389, 392]. Во втором соединении бром-мостик расщепляется монодентатными лигандами с образованием $[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_2\text{Br}_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{py}, \text{CO}$) [392]. При реакции трифенилстибина с $[\text{IrX}_6]^{3-}$ в спирте были выделены также и анионные комплексы $\text{Na}[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $\text{K}[\text{Ir}(\text{SbPh}_3)_2\text{Br}_4]$ [392, 394].

Изучение каталитических свойств некоторых фосфиновых комплексов Ir(III) показало, что они уступают по активности аналогичным комплексам Rh(III) [395].

При сравнении ИК-спектров большого числа комплексов обнаружилось, что частота валентного колебания связи металл—хлор существенно зависит от природы лиганда в *транс*-положении к хлору, а лиганды в *цис*-положениях почти не влияют на нее. Полоса $\nu(\text{Ir}-\text{Cl})$ лежит в интервале $320-303 \text{ см}^{-1}$, если в *транс*-положении находится хлор, в интервале $278-262 \text{ см}^{-1}$, если в *транс*-

положении PR_3 или AsR_3 , и в интервале $249-246 \text{ см}^{-1}$, если *транс*-лиганом является водород. Это свидетельствует об уменьшении трансвлияния в ряду $H^- > AsR_3 \approx \approx PR_3 > Cl^-$ [390].

С хелатообразующим лигандом диметил-*о*-метилтиофениларсином $o\text{-MeSC}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$ ($As-S$) получены комплексы $Ir(As-S)_2X_3$. Их цвет варьируется от желтого ($X = Cl$) через оранжевый ($X = Br$) до желтовато-коричневого ($X = I$). Комплексы мономерны и в нитробензоле фактически ведут себя как неэлектролиты. Однако в нитрометане и ацетоне иодо-комплекс ведет себя как бинарный электролит, построенный из однозарядных ионов, так что в этих более полярных растворителях его свойства больше соответствуют формуле $[Ir(As-S)_2I_2]I$. Низкая электропроводность хлоро- и бром-комплексов в этих растворителях говорит о том, что эти комплексы в растворе существуют в основном в виде $[Ir(As-S)_2X_3]$. Возможно, в этих комплексах координационное число иридия равно семи или же одна молекула арсина ведет себя как монодентатный лиганд и координирована только через атом мышьяка [310].

Гидридные комплексы, содержащие фосфины, арсины и стибины

Соединения этого класса весьма многочисленны, и для трехвалентного иридия их известно больше, чем для любого другого элемента. По числу координированных гидрид-ионов можно выделить три основных типа соединений: три-, ди- и моногидриды. Для синтеза гидридных комплексов применяют различные методы; в большинстве случаев исходными веществами служат галогениды или галогенидные комплексы $Ir(III)$. Источником координированного гидрид-иона могут служить боргидрид натрия, алюмогидрид лития, спирт или хлорид олова(II) и кислота.

Тригидриды. Известны как шести-, так и пятикоординационные соединения: $H_3Ir(MR_3)_3$ и $H_3Ir(MR_3)_2$ ($M = P, As; R = \text{алкил, Ph}$). Соединения $H_3Ir(PPh_3)_3$ и $H_3Ir(AsPh_3)_3$ получены в *цис*- и *транс*-форме [390, 396, 397]. Значения дипольных моментов и данные спектров ЯМР свидетельствуют о том, что соединения $H_3Ir(PR_3)_2$

построены в форме тригональной бипирамиды и имеют *транс*-конфигурацию [397].

Дигидриды. Шестикоординационные дигидриды принадлежат к следующим типам: $H_2Ir(MR_3)_3X$ ($M = P, As; X = Cl, Br$ или I) [390, 396-398], $H_2Ir(PPh_3)_3L$ ($L = CN, NO_2, OAc$) [391], $H_2Ir(PPh_3)_2(acac)$ [399], $[H_2Ir(AsPh_3)_4]^+$ [396] и $[H_2Ir(diphos)_2]^+$ [341]. Известны также пятикоординационные комплексы $[H_2Ir(MPh_3)_3]ClO_4$ ($M = P, As$) [396].

Моногидриды. Шестикоординационные моногидриды относятся к типам $HIr(MR_3)_3X_2$ ($M = P, As, Sb; X = Cl, Br$ или I) [390-392, 394-397] и $[HIr(PPh_3)_2X_2]L$ ($X = Cl, Br; L = NH_3, py, MeCN$) [399]. Описан один четырехкоординационный комплекс $[HIr(PPh_3)_2]^{2+}$ [399].

Карбонильные комплексы

Получены карбонильные комплексы $Ir(III)$ следующих типов: $Ir(CO)_3I_3$, $[Ir(CO)_2I_3]_2$, $K[Ir(CO)_2X_4]$ ($X = Br, I$) и $K_2[Ir(CO)X_5]$ ($X = Cl, Br, I$); они образуются при действии CO на IrI_3 или $K_2[IrBr_6]$ при давлении $200-250 \text{ атм}$ и температуре $100-250^\circ \text{ C}$ [344].

Кроме того, известно много карбонильных комплексов, в состав которых входят фосфины, арсины или стибины. Они получены а) действием CO и MR_3 на $[IrCl_6]^{3-}$ или б) с помощью окислительного присоединения галогенов к четырехкоординационным карбонильным комплексам $Ir(I)$, содержащим фосфины. Соединения $Ir(CO)(MR_3)_2X_3$ ($M = P, As, Sb; X = Cl, Br$) получены в *цис*- и *транс*-форме [400]. Описаны также следующие карбонильные комплексы: $Ir(CO)(MR_3)_2X_3$ ($M = P, As, Sb; X = Cl, Br$ или I) [390, 392, 401, 402], $Ir(CO)_2(AsPh_3)I_3$ [402] и $[Ir(CO)\{P(OR)_3\}_2I_3]_2$ [340].

Особый интерес представляет комплекс с кислородом $Ir(O_2)(CO)(PPh_3)_2Cl$, который можно получить при действии кислорода на карбонилфосфиновый комплекс $Ir(I)Ir(CO)(PPh_3)_2Cl$; присоединение кислорода обратимо. Соединение диамагнитно, и его можно рассматривать как комплекс $Ir(III)$, содержащий пероксогруппу $-O-O-$. Рентгеноструктурный анализ этого комплекса показал, что молекулы фосфина занимают в октаэдре апикальные

положения, а в экваториальной плоскости расположены два атома кислорода, атом хлора и карбонильная группа. Расстояние O—O (1,30 Å) длиннее, чем в молекуле кислорода (1,21 Å), но значительно короче, чем в пероксид-ионе (1,45 Å) [403].

Гидридные комплексы, содержащие CO и фосфины

Комплексов этого типа известно очень много, и описаны как фосфин-, так и арсингидридные комплексы, содержащие от одного до трех атомов гидридного водорода. Тригидриды $H_3Ir(CO)(MPh_3)_2$ ($M = P, As$) получены при действии CO на $H_3Ir(MPh_3)_3$ [349, 350, 396]. Среди дигидридов известны шестикоординационные комплексы $H_2Ir(CO)(PPh_3)_2Cl$ и $[H_2Ir(CO)(PPh_3)_3]ClO_4$ и пятикоординационный комплекс $[H_2Ir(CO)(PPh_3)_2]ClO_4$ [355, 402]. В состав моногидридов входят два атома галогена — $HIr(CO)(MR_3)_2X_2$ ($X = Cl, Br; M = P, As$). Для многих гидридов рассматриваемого типа имеются данные по ИК- и ЯМР-спектрам и дипольным моментам [350, 392, 400, 402].

Алкильные и арильные комплексы

Триметильный комплекс $1,2,3-IrMe_3(PR_3)_3$ получен действием реактива Гриньяра на $Ir(PR_3)_3Cl_3$ [404]. При взаимодействии $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ с арилсульфонилхлоридами образуются $Ir(CO)Cl_2(PPh_3)_2(RSO_2)$, от которых отщепляется двуокись серы, в результате чего получают арильные соединения $Ir(CO)Cl_2(PPh_3)_2R$ [405]. Под действием алкилгалогенидов $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ дает алкильные соединения $IrR(CO)Cl(PPh_3)_2I$ ($R = \text{алкил}$) [315].

Рентгеноструктурное исследование содержащего хлоромостик димера $[Ir(CO)_2MeCl_2]_2$ показало, что длина связи Ir—Cl в *транс*-положении к Me равна 2,52 Å, в то время как длина связи Ir—Cl в *транс*-положении к CO составляет 2,38 Å [406]. Синтезированы соединения типа $IrX_n(Me)_{3-n} \cdot MPhMe_2$ ($X = Cl, Br; M = P, As$) и изучены их ИК-спектры. Полоса, отвечающая валентному колебанию связи Ir—C, расположена при 488—543 cm^{-1} .

Положение полосы $\nu(Ir—Cl)$ зависит от природы лиганда в *транс*-положении к хлору. Когда в *транс*-положении находится другой атом хлора, $\nu(Ir—Cl)$ лежит при 315 cm^{-1} , если это не хлор, а фосфин, $\nu(Ir—Cl)$ лежит при 276 cm^{-1} , а если это Me, — при 254 cm^{-1} , что говорит о наиболее высоком трансвлиянии метильной группы [407].

Тетрафторэтилен взаимодействует с $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ с образованием $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2C_2F_4$, в котором молекула C_2F_4 присоединена к иридию двумя σ -связями, так что это соединение — алкильный комплекс Ir(III), а не π -комплекс Ir(I) [355].

В соединении $Ir(Me_2SO)_2Cl_2$ (бензилацетофенон) имеется σ -связь металл—углерод. Обе группы Me_2SO координируются через серу, а депротонированный бензилацетофенон связан с иридием через кислород кетогруппы и β -атом углерода, образуя хелатный цикл [408].

π -Комплексы

Циклопентадиенильный комплекс $[Ir(C_5H_5)_2]^+$ получен окислением $(C_5H_5)Ir(C_5H_6)$. Комплексы с дуохином (dqu) $HIrCl_2(dqu)$ и $HIrCl_2(dqu)_2$ приготовлены из $IrCl_3$ и дуохинона. [353].

Известно всего несколько олефиновых комплексов Ir(III). Так, комплексы $[HIr(\text{диен})X_2]_2$ (диен = циклооктадиен-1,5; $X = Cl, Br, I$) можно получить из $K_3[IrCl_6]$, KX и циклооктадиена [272].

Комплексы со связями металл—металл

Силильные комплексы $HIr(CO)Cl(PPh_3)_2(SiCl_3)$ и $Ir(CO)EtCl(PPh_3)_2(SiCl_2H)$ получены при действии $SiCl_3H$ и $EtSiCl_2H$ на $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ [409]. Синтезированы комплексы с хлоридом олова(II): $HIr(CO)Cl(PPh_3)_2(SnCl_3)$, $H_2Ir(CO)(PPh_3)_2(SnCl_3)$, $HIrCl(PPh_3)_3(SnCl_3)$ и $H_2Ir(PPh_3)_3(SnCl_3)$ [410]. При реакции HgX_2 с $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ образуются соединения $XHgIrXCl(CO)(PPh_3)_2$ ($X = Cl, Br, I, SCN, CN, OAc$) [411].

5.10. Комплексы иридия(IV)

Галогенидные комплексы

Гексагалогено-комплексы $[\text{IrX}_6]^{2-}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) известны для всех галогенов, кроме иода. Красную калиевую соль $\text{K}_2[\text{IrF}_6]$ можно получить, нагревая металлический иридий с $\text{K}_2[\text{PbF}_6] \cdot \text{KHF}_2$ или действуя KOH на $\text{K}[\text{IrF}_6]$ [198]. Кроме того, с анионом $[\text{IrF}_6]^{2-}$ получены натриевая, аммониевая, рубидиевая, цезиевая и бариевая соли, а также соли с катионами нитрозония и нитрония $(\text{NO})_2[\text{IrF}_6]$ и $(\text{NO}_2)_2[\text{IrF}_6]$ [412, 413].

Хлор действует на металлический иридий при повышенных температурах, особенно в присутствии хлоридов щелочных металлов. Лучше всего проводить хлорирование при 625°C [414]. Смесь порошка иридия и хлорида натрия нагревают в токе хлора при 625°C в течение 15—30 мин. Полученный плав обрабатывают горячей водой, а затем кипящей царской водкой, чтобы полностью окислить ион $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, который может присутствовать в качестве примеси. При добавлении NH_4Cl выделяется плохо растворимый $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ [414]. Аналогичным образом — осаждением из раствора более растворимой натриевой соли — можно получить и калиевую соль. Эти соли представляют собой красновато-черные с зеленым отблеском кристаллы. Свободную кислоту, содержащую кристаллизационную воду, можно выделить, обрабатывая ее аммонийную соль царской водкой; кислота растворима в эфире. Гексабromo-комплексы $\text{M}_2[\text{IrBr}_6]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) синтезируют из $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HBr и MBr . Они окрашены в зеленовато-черный цвет. Раствор свободной кислоты $\text{H}_2[\text{IrBr}_6]$ при стоянии становится зеленым, и из него выделяется бром. Выделены в виде солей все пять комплексов ряда $[\text{IrCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ [203].

Краткие сообщения о синтезе $\text{K}_2[\text{IrI}_6]$ и $\text{K}[\text{IrI}_5]$ нуждаются в подтверждении.

Сообщалось о существовании в растворе некоторых хлороакво- и хлорогидроксо-комплексов, однако в твердом виде ни один из них выделен не был. Постулировалось существование следующих комплексов: $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^+$, $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ [415].

Магнитный момент $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ равен 1,8 м. Б., а у $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ при 300 К он составляет 2,1 м. Б. и снижается при 78 К до 1,4 м. Б. Для хлоро-комплекса закон Кюри—Вейсса выполняется при температурах выше 190 К, а поведение бром-комплекса при температурах ниже 300 К не подчиняется этому закону [416]. Исследование $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ методом ЭПР показало наличие спин-спинового взаимодействия атомов иридия даже при значительном разбавлении диамагнитным веществом (в кристаллах $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих небольшое количество $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$) [417]. Электронные спектры комплексов $[\text{IrX}_6]^{2-}$ рассмотрены в монографии [205].

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Иридат(IV) натрия Na_2IrO_3 получен при сплавлении порошка иридия с карбонатом натрия. Кальциевая соль CaIrO_3 известна в двух кристаллических модификациях — гексагональной и ромбической. В кристаллах ромбической модификации атом иридия находится в центре искаженного октаэдра из атомов кислорода, причем имеются четыре длинные (2,06 Å) и две короткие связи (1,94 Å) Ir—O [418].

Существование двух трехъядерных сульфато-комплексов установлено сравнительно надежно. Они представляют собой соли анионов $[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ и $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9]^{10-}$. В нитридо-комплексе в каждом трехъядерном ионе содержится один атом иридия(III) и два атома Ir(IV) , а в оксо-комплексе — два атома Ir(III) и один атом Ir(IV) . Предполагалось, что в основе структур этих комплексов лежит равносторонний треугольник из атомов иридия, в центре которого находится атом азота или кислорода. В каждом из комплексов, по-видимому, содержатся три мостиковые сульфатогруппы [420].

При окислении оксалато-комплексов Ir(III) хлором получены оксалато-комплексы $\text{Cs}_2[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ и $\text{K}[\text{IrCl}_3\text{bipy}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [421].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Соединений этого класса известно немного, среди них имеются катионные, нейтральные и анионные комплексы: $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ [419], IrL_2Cl_4 и $[\text{IrLCl}_5]^-$ ($\text{L} = \text{py}$, α - или γ -пиколин) [422, 423].

5.11. Комплексы иридия(V)

Единственными комплексами Ir(V) являются соли аниона $[\text{IrF}_6]^-$. Калиевую соль $\text{K}[\text{IrF}_6]$ можно получить, действуя на смесь IrBr_3 и KBr трехфтористым бромом. Известны соли других щелочных металлов [198]. Кроме того, описаны соединения $[\text{NO}][\text{IrF}_6]$, $\text{SeF}_4 \cdot \text{IrF}_5$ и $\text{SeF}_4(\text{IrF}_5)_2$ [412, 413].

6. ПАЛЛАДИЙ

6.1. Общая химия

Палладий — серебристо-белый пластичный металл. Он отличается чрезвычайно высоким сродством к водороду и абсорбирует его в большей степени, чем любой другой металл. В форме губки или порошка палладий способен абсорбировать объем водорода, в 900 раз превышающий собственный объем металла. Количество абсорбированного водорода при постоянном давлении уменьшается с ростом температуры. Абсорбция сопровождается увеличением объема металла, при этом постоянная решетки может возрасти более чем на 5%. В то же время происходит уменьшение электропроводности и магнитной восприимчивости. Эти данные, а также характер зависимости концентрации водорода в металле от давления при постоянной температуре свидетельствуют о существовании при температуре ниже 300°C определенных гидридов. Ниже этой температуры на изотерме давление—концентрация имеется горизонтальный участок, на котором концентрация водорода в палладию не зависит от давления; в этой области совместно существуют так называемые α - и β -фазы. Вначале предполагалось, что образуется стехиометрическое соединение Pd_2H , од-

нако в настоящее время установлено, что состав гидрида палладия непрерывно меняется при изменении температуры и что ни в α -, ни в β -фазе не существует простого отношения числа атомов водорода к числу атомов палладия. Водород и дейтерий способны диффундировать через нагретую толстую палладиевую перегородку — это их специфическое свойство; гелий, например, такой способностью не обладает.

Высказано предположение, что при взаимодействии между водородом и атомами или ионами палладия образуются химические структурные единицы Pd-H или Pd-H^+ , которые можно было бы рассматривать как равное число атомов или ионов серебра, поскольку единица Pd-H изоэлектронна атому серебра. В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что растворимость водорода в палладиево-серебряных сплавах более или менее линейно уменьшается с увеличением содержания серебра. Однако какое-либо приближение зависимости растворимости водорода от содержания серебра к линейной в значительном интервале использованных давлений отсутствует, в этом случае растворимость водорода более точно определяется его равновесным давлением.

Существует также мнение, что растворенный водород в виде протонов располагается в междоузлиях решетки, не образуя при этом связи с определенным атомом металла. В этом случае необходимо рассмотреть влияние электронов абсорбированного водорода на структуру палладия. До 1965 г. считалось, что данные по магнитной восприимчивости согласуются с наличием у каждого атома палладия 0,6 электронной дырки на $4d$ -уровне, на основании чего предполагалось, что при отношениях $\text{H}:\text{Pd}$ вплоть до 0,6 эти дырки заполняются электронами атомов водорода. Кроме того, предполагалось, что поскольку в некоторых условиях отношение $\text{H}:\text{Pd}$ может превышать 0,6, то в этих случаях дополнительные электроны могут размещаться на $5s$ -уровне. Однако выполненный позднее теоретический анализ структуры энергетических уровней палладия показал, что на $4d$ -уровень приходится только 0,36 электронной дырки на один атом металла. Если водород абсорбируется в виде протонов, то он ведет себя как металлический компонент сплава, что могло бы объяснить сохранение

тепло- и электропроводности и пластичности при растворении водорода в палладии.

Системы металл—водород, образуемые металлами V группы (V, Nb, Ta), напоминают по свойствам систему Pd—H. В них, несмотря на абсорбцию водорода, сохраняется значительная электропроводность; кроме того, у этих систем и системы Pd—H наблюдается сходство в соотношениях между давлением водорода и концентрацией его в металле. Данные анализа изменений параметра решетки позволяют предположить, что в гидридах металлов V группы водород присутствует в виде отрицательных гидрид-ионов.

Согласно другой гипотезе, подтверждаемой разного рода данными, водород в палладии присутствует в виде молекул PdH₄ с тетраэдрической, а не плоской квадратной конфигурацией. В настоящее время природа абсорбции водорода в палладии точно все еще не установлена. Система палладий—водород интенсивно исследовалась в течение столетия; результаты всех этих работ обобщены в обзоре [424].

По сравнению с другими платиновыми металлами палладий менее устойчив к действию окислителей. Он растворяется в азотной кислоте и реагирует с фтором и хлором при температуре красного каления, а при нагревании на воздухе до температуры слабо-красного каления палладий покрывается фиолетовой окисной пленкой, тогда как платина совершенно устойчива к нагреванию на воздухе.

Тетрахлоропалладиат(II) калия K₂[PdCl₄] — наиболее обычное исходное вещество для синтеза комплексов палладия; получают его следующим образом. Взвешенное количество палладиевой губки растворяют в царской водке (3 объема HCl, 1 объем HNO₃) в коническом стакане, прикрытом часовым стеклом при нагревании на горячей плитке. Реакция идет очень бурно, и палладий в отличие от платины полностью растворяется в течение одной минуты или даже быстрее. Темный красновато-коричневый раствор осторожно выпаривают досуха. Прибавляют достаточное для растворения остатка количество концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха; эту операцию повторяют еще дважды, чтобы полностью удалить азотную кислоту и окислы азота. Остаток растворяют в минимальном количестве кипящей воды, подкис-

ленной несколькими каплями соляной кислоты. Добавляют при перемешивании два эквивалента хлорида калия, охлаждают раствор во льду, отфильтровывают выпавшие желтовато-коричневые кристаллы K₂[PdCl₄] и перекристаллизовывают его из воды, подкисленной несколькими каплями HCl. Бромопалладит(II) калия K₂[PdBr₄] можно приготовить аналогичным образом, растворя палладиевую губку в смеси азотной и бромистоводородной кислот. Однако, поскольку эта соль значительно более растворима, чем K₂[PdCl₄], полученный раствор необходимо упарить до небольшого объема.

Таблица 33

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ДЛЯ СИСТЕМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ^{а, б}

Реакция	Потенциал, В
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 2e = \text{Pd} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,99
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,62
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2e = \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0,60
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,07
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,29
$\text{PdO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	1,19

^а Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

^б Walsh T. J., Hausman E. A., The Platinum Metals, in «Treatise on Analytical Chemistry», Part II, Vol. 8 (Kolthoff I. M., Elving P. J., eds), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 397.

В табл. 33 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых систем из соединений палладия. В табл. 34 перечислены степени окисления, известные для палладия. По химическим свойствам палладий гораздо больше похож на платину, чем на никель. Действительно, сходство между палладием и платиной более значительно, чем сходство между двумя любыми другими платиновыми металлами. В особенности это справедливо для двухвалентного состояния, наиболее важного для палладия. В этой степени окисления и платина, и

Таблица 34

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Степень окисления	Координационное число	Конфигурация	Примеры
Pd(0)	?	?	Pd(PhNC) ₂ , Pd(PPh ₃) ₃
	4	Тетраэдрическая	[Pd(CN) ₄] ⁴⁻ , [Pd(PF ₃) ₄] ₁ , [Pd{C ₆ H ₄ (AsMe ₂) ₂ }] ₂
Pd(I)	?	?	[PdCl(CO)] _x
	4	?	PdCl(CO)(PPh ₃) ₂
Pd(II)	4	Плоская квадратная	[Pd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [PdCl ₂] ₁ , [PdCl ₄] ²⁻
	5	Тетрагонально-пирамидальная	[Pd(As—As—As—As)Cl]ClO ₄ ^a
	6	Искаженная октаэдрическая	[Pd{C ₆ H ₄ (AsMe ₂) ₂ }] ₂ I ₂
Pd(IV)	6	Октаэдрическая	[Pd(NH ₃) ₂ Cl ₄], [PdCl ₆] ²⁻

^a As—As—As—As= *o*-фенилен-бис-(*o*-диметиларсинофенилметиларсин).

палладий ведут себя как типичные комплексообразователи класса (b) [356]. Они образуют устойчивые комплексы с лигандами, содержащими «мягкие» донорные атомы: CN⁻, P, As, Sb, S, Se и Te. Известно огромное число комплексов с лигандами, координирующимися через азот. В то же время описано сравнительно мало комплексов с лигандами, образующими связи через кислород, и вообще не известны фторидные комплексы, кроме PdF₂. Легко образуются π-аллильные комплексы. Комплексы палладия(II) умеренно лабильны, в то время как комплексы Pt(II) инертны. Для соединений палладия (II) известно только несколько примеров *цис*—*транс*-изомерии; платина дает многочисленные примеры этого вида изомерии среди плоских квадратных комплексов Pt(II) и октаэдрических комплексов Pt(IV).

Степень окисления IV для палладия менее важна, чем для платины. Из комплексов Pd(IV) известны [PdX₆]²⁻ (X = F, Cl, Br), [Pd(амин)₂X₄] (X = Cl, Br) и несколько других, например [Pd(диарсин)₂Cl₂]²⁺.

Существование соединений нульвалентного палладия надежно установлено; охарактеризован ряд комплексов Pd(0) с фосфинами, арсинами и изонитрилами. Синтезирован

цианидный комплекс [Pd(CN)₄]⁴⁻, однако изоэлектронный ему карбонил Pd(CO)₄, аналогичный Ni(CO)₄, не известен. В то же время существование соединений Pd(I) нельзя считать окончательно доказанным, хотя и описано несколько комплексов, например PdCl(CO)PPh₃. В нескольких соединениях, которые формально по своей стехиометрии могли бы быть соединениями Pd(III), в действительности присутствуют Pd(II) и Pd(IV). Поэтому сомнительно, возможно ли трехвалентное состояние для палладия вообще.

Таблица 35

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ^a

Вещество	Состояние	ΔH°, ккал/моль	ΔF°, ккал/моль	S°, кал/(моль·град)
Pd	г.	93	84	39,91
Pd	кр.	0	0	8,9
PdCl ₂	кр.	-45,4		
PdCl ₄ ²⁻	ақ.	-128,3	-96,7	41
PdBr ₂	кр.	-24,9	-21,8 ^b	
Pd(CN) ₂	кр.	52,1		
PdO	кр.	-20,4	-14,4 ^b	
Pd(OH) ₂	кр.	-92,1	-72	
Pd(OH) ₄	кр.	-169,4	-126	
PdC ₆ ²⁻	ақ.	-156,7	-99,6 ^b	
Pd ₂ H	кр.	-8,9		

^a Если не указан другой источник, данные взяты из US National Bureau of Standards Circular 500, Selected Values of Thermodynamics Properties, 1952.

^b Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

В табл. 35 приведены термодинамические свойства палладия и некоторых его соединений.

Поскольку число работ, посвященных комплексам палладия, огромно, в этой главе мы будем очень часто ссылаться на справочник Гмелина, ежегодные отчеты лондонского химического общества и обзорные статьи, в которых цитируются оригинальные работы.

Таблица 36
ГАЛОГЕНИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ ПАЛЛАДИЯ

Соединение	Цвет	Общие свойства
PdF ₄	Кирпично-красный	Структура с к. ч. 8, аналогичная структуре UCl ₄
PdF ₂	Бледно-фиолетовый	Октаэдрическая конфигурация; $\mu = 2,9$ м. Б.
PdCl ₂	Темно-красный	Бесконечная ленточная структура; плоская квадратная конфигурация
PdBr ₂	Красновато-черный	Структура неизвестна
PdI ₂	Черный	Нерастворим; структура неизвестна
PdO ₂ · nH ₂ O	Темно-красный	Неопределенный состав; при 200°C отщепляется O ₂ ^a
PdS ₂	Серовато-черный	Получен из PdCl ₂ и избытка серы при 400—500°C ^a
PdSe ₂	Оливково-серый	Получен из PdCl ₂ и избытка Se при 600°C ^a
PdTe ₂	Серебристо-серый	Получен из PdCl ₂ и большого избытка Te при 700°C ^a ; структура типа CdI ₂
PdO	Черный	Получена из PdCl ₂ и Na ₂ CO ₃ (сплавнение); нерастворима в кислотах
PdS	Серовато-черный	Получен при нагревании Pd с серой ^a
PdSe	Темно-коричневый	Получен при нагревании [Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂] с селеном ^a
PdTe	Желтый	Получен при нагревании Pd с теллуром ^a

^a Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 65, Verlag Chemie, Berlin, 1942.

6.2. Бинарные соединения

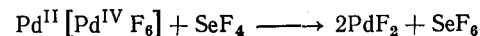
В табл. 36 перечислены соединения палладия с галогенами и халькогенами.

Галогениды

Единственный галогенид Pd(IV) — диамагнитный тетрафторид PdF₄ — получен прямым фторированием (давление фтора 7 атм, температура 150°C) «трифторида» пал-

ладия. Под действием воды PdF₄ бурно гидролизуется. В PdF₄ палладий находится в центре двух уплоченных тетраэдров, координационное число его равно 8. В соединении, которое первоначально считалось трифторидом палладия, в действительности присутствует не Pd(III), а Pd(II) и Pd(IV), и его формулу следует записывать как Pd^{II}[Pd^{IV}F₆] [425]. Парамагнетизм этого соединения обусловлен не d⁷-конфигурацией Pd(III), как первоначально полагали, а высокоспиновой d⁸-конфигурацией Pd²⁺. Ион Pd²⁺ присутствует также в Pd[PtF₆], Pd[SnF₆] и Pd[GeF₆]. «Трифторид» Pd[PdF₆] получен при обработке PdBr₂ трехфтористым бромом. Вначале образуется аддукт Pd₂F₆ · 2BrF₃, из которого при нагревании до 180°C удаляется BrF₃ и образуется Pd[PdF₆]. Соединения с анионами, содержащими платину, олово и германий, получены действием BrF₃ на смеси PdBr₂ с MBr₄ (M = Pt, Sn, Ge) [425]. Магнитные моменты (м. Б.) для Pd²⁺ в этих соединениях равны: 2,88 (Pd[PdF₆]), 2,72 (Pd[PtF₆]), 2,98 (Pd[SnF₆]) и 2,82 (Pd[GeF₆]). Палладиевый комплекс подчиняется закону Кюри—Вейсса, θ равно 28 К.

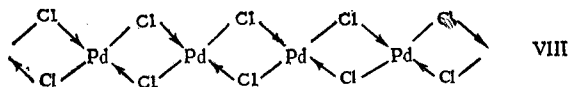
Дифторид палладия PdF₂ получен кипячением с обратным холодильником Pd[PdF₆] и четырехфтористого селена [425]:



Это — единственное бинарное парамагнитное соединение Pd(II); его магнитный момент ($\mu = 2,9$ м. Б.) согласуется с наблюдаемой октаэдрической координацией палладия в структуре типа рутила. Во влажном воздухе соединение гидролизуется.

Дихлорид палладия PdCl₂ можно получить из элементов при температуре красного каления. Примерно при 600°C он начинает возгоняться и диссоциировать на элементы; при 738°C давление диссоциации достигает 1 атм. Кроме того, PdCl₂ можно приготовить нагреванием кислоты H₂[PdCl₄] · aq, полученной при растворении металлического палладия в царской водке (см. выше). Синтезированное этими способами безводное соединение нерастворимо в воде и с трудом растворимо в соляной кислоте. Оно образует красные кристаллы, в которых содержатся бесконечные плоские цепи (VIII), причем атомы палладия

находятся в центре квадратов из атомов хлора (расстояние Pd—Cl = 2,31 Å) [426, 427]. Недавно описана другая модификация PdCl₂, изоморфная PtCl₂; в ее структуре содержатся отдельные фрагменты Pd₆Cl₁₂ [428].



Дигидрат PdCl₂·2H₂O можно получить из водного раствора в виде темно-красных гигроскопичных кристаллов. Дихлорид палладия легко восстанавливается до металла; при действии водорода восстановление происходит на холоду, а этиловый спирт и этилен восстанавливают PdCl₂ в теплом растворе. Многие гидроароматические соединения, например циклогексан, циклогексанол, гидрохинолин и гидрокарбазолы, превращаются в соответствующие ароматические соединения при кипячении с 2%-ным водным раствором PdCl₂, при этом осаждается металлический палладий [427].

Дибромид палладия PdBr₂ можно получить по способу, аналогичному методу получения PdCl₂; металлический палладий растворяют в смеси азотной и бромистоводородной кислот, после выпаривания этого раствора остается темная масса H₂[PdBr₄]·aq, при нагревании которой выделяется HBr и образуются красивые красновато-коричневые кристаллы PdBr₂. Диодид палладия PdI₂ получен в виде черного осадка при прибавлении KI к раствору K₂[PdCl₄]. Он нерастворим в воде и только в незначительной мере переходит в раствор в присутствии избытка иодид-ионов. Структуры PdBr₂ и PdI₂ не изучены.

Халькогениды

Сообщалось, что гидратированная окись Pd(IV) PdO₂·nH₂O выпадает в осадок при прибавлении щелочи к раствору хлоро-комплекса Pd(IV) K₂[PdCl₆]. Это — темно-красное вещество, обладающее сильными окислительными свойствами. При комнатной температуре PdO₂·nH₂O медленно теряет кислород, а при 200° С превращается в

моноокись PdO. Двоокись палладия охарактеризована недостаточно полно.

Синтезированы дисульфид PdS₂, диселенид PdSe₂ и дителлурид PdTe₂ [426]. Однако, как и в случае аналогичных соединений других платиновых металлов, не ясно, содержится ли в этих соединениях четырехвалентный металл. Дисульфид получен при нагревании PdCl₂ и серы в откачанной ампуле при 450° С. Избыток серы удаляют из продукта реакции с помощью сероуглерода. Кроме того, PdS₂ можно получить, нагревая смесь K₂[PdCl₆] с серой при 210° С в отсутствие воздуха или подкисляя раствор комплексного сульфида Na₂PdS₃.

Оливково-зеленый диселенид получен при нагревании PdCl₂ с большим избытком селена в токе углекислого газа; продукт реакции измельчали в порошок; смешивали с большим избытком селена и нагревали при 600° С в откачанной ампуле. Избыток селена удаляли в виде KSeCN при нагревании измельченного в порошок продукта реакции с раствором KCN.

Дителлурид PdTe₂ синтезирован нагреванием PdCl₂ с большим избытком теллура при 750° С в токе углекислого газа; продукт реакции измельчали и нагревали с избытком теллура в откачанной ампуле при 700° С. Избыток теллура удаляли растворением в концентрированном растворе KOH. Соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет структуру типа иодида кадмия.

Окись палладия(II) PdO можно получить нагреванием металла в кислороде или сплавлением PdCl₂ с NaNO₃ при 600° С [427]; она имеет вид черного порошка, нерастворимого в кислотах. Давление кислорода над PdO достигает 1 атм при 875° С. Окись палладия использовали как катализатор при восстановлении водородом, причем группа СНО восстанавливалась в присутствии PdO до метильной группы. Гидратированную окись PdO·nH₂O можно получить в виде желатинообразного желтовато-коричневого осадка при гидролизе нитрата палладия(II). В отличие от безводной окиси гидратированная окись растворима в кислотах. При стоянии на воздухе PdO·nH₂O частично теряет воду и становится коричневой, при нагревании происходит еще большая потеря воды, однако полностью обезводить PdO·nH₂O без потери кислорода не удается.

Сообщалось, что $\text{Pd}(\text{OH})_2$, выделенная при гидролизе иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, отличается от продукта $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного при нагревании кислого раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. В последнем случае молекулы воды занимают пустоты в решетке PdO [429].

Сульфид палладия(II) PdS выпадает в виде коричневого осадка при пропускании сероводорода в раствор, содержащий $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. В виде кристаллического серовато-черного порошка PdS можно приготовить нагреванием смеси палладия с серой; температура плавления PdS равна $970 \pm 5^\circ \text{C}$. Атом палладия в PdS окружен четырьмя атомами серы, расположенными в вершинах несколько искаженного квадрата.

Селенид палладия PdSe можно получить в виде темно-коричневого осадка при прибавлении раствора PdCl_2 к насыщенному раствору селеноводорода. Кроме того, это соединение можно синтезировать, нагревая *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ с селеном и бурой.

Теллурид PdTe осаждается при прибавлении теллурида натрия к раствору, содержащему $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Его можно получить сухим методом, нагревая смесь элементов, взятых в стехиометрическом соотношении, в отсутствие воздуха.

Соединения с другими неметаллами

Изучено взаимодействие палладия с бором, кремнием, фосфором, мышьяком и сурьмой [426]. Системы с этими элементами сложны. Сообщалось о получении стехиометрических соединений Pd_2Si , PdSi , PdP_2 и PdAs_2 .

Другие простые соединения

Нитрат палладия. При концентрировании раствора палладия в азотной кислоте выделяются коричневые кристаллы. Большинство источников утверждает, что это $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Однако состав вещества, тщательно отжатого и высушенного в вакууме над NaOH , отвечает формуле $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [430]. ИК-спектр указывает на монодентатную координацию нитратогрупп; полосы антисимметричного и симметричного валентных колебаний NO_2

расположены при 1502 и 1274 cm^{-1} соответственно, а частота валентного колебания NO равна 988 cm^{-1} [430]. Коричневый летучий безводный нитрат $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ получен действием при комнатной температуре жидкой пятиокиси азота на $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Различие в 460 cm^{-1} между $\nu_{\text{симм}} \text{NO}_2$ (1630 cm^{-1}) и $\nu_{\text{асимм}} \text{NO}_2$ (1170 cm^{-1}), наблюдаемых в ИК-спектре безводного $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, свидетельствует о присутствии мостиковых нитратогрупп [431].

Авторы работы [432], изучив ИК- и ЯМР-спектры $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, пришли к выводу, что в действительности этот нитрат является соединением $\text{Pd}(\text{IV}) \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ [432]. Это вывод вызывает сомнения, поскольку маловероятно, что в сильнокислой среде в состав соединения вошли гидроксогруппы.

Если на гидратированный нитрат подействовать N_2O_4 при -78°C и оставить реакционную смесь нагреваться до комнатной температуры, образуется коричневая вязкая жидкость. После стояния в течение суток образуются кристаллы нитрата палладия(IV) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$. Этот нитрат окисляет иодид-ион, но не способен окислить Fe^{2+} [432]. Палладий — первый элемент, для которого в двух различных степенях окисления известны безводные нитраты.

Нитрит палладия. Это соединение не выделено в чистом виде; продукт, получающийся при взаимодействии нитрата палладия с NO , близок по составу к $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ [426].

Сульфат палладия. Описаны красновато-коричневый дигидрат $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и оливково-зеленый моногидрат $\text{PdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обе соли расплываются на воздухе и легко гидролизуются. При выпаривании раствора палладия в азотной кислоте с серной кислотой до появления паров серной кислоты выделяются темно-красные кристаллы безводного сульфата PdSO_4 .

Селенат палладия. Селенат палладия PdSeO_4 выделен в виде темно-коричневых кристаллов из раствора, полученного растворением палладия в смеси азотной и селеновой кислот [426].

Цианид палладия. Желтый осадок $\text{Pd}(\text{CN})_2$ выделяется при прибавлении цианида ртути к раствору $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ [426].

Роданид палладия. Красный осадок $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ образу-

ется при прибавлении KSCN к раствору $K_2[PdCl_4]$. При введении избытка KSCN получается красный раствор, содержащий $K_2[Pd(SCN)_4]$.

6.3. Комплексы палладия(0)

Нульвалентное состояние палладия стабилизируют мягкие лиганды: цианид-ион, изонитрилы, ацетилениды, нитрозильная группа, фосфины и арсины. Для Pd(0), имеющего конфигурацию d^{10} , существенную роль должен играть перенос заряда с металла на лиганд (образование $d_\pi - d_\pi$ или $d_\pi - \pi^*$ -связей), в результате чего уменьшается высокий формальный отрицательный заряд на металле, обусловленный предоставлением пары электронов лиганда (σ -связь). Если сравнить энергии ионизации газообразных никеля, палладия и платины, можно прийти к выводу, что платина и палладий вследствие их высоких энергий ионизации ($\sim 8,3$ эВ) должны быть менее склонны к образованию π -связей металл—лиганд, чем никель, обладающий более низкой энергией ионизации (5,8 эВ). Однако это не так, поскольку по своей комплексообразующей способности Ni(0), Pd(0) и Pt(0) весьма сходны друг с другом. Многие авторы полагают, что более существенным фактором является переход $(n-1)d$ -электронов на np -орбитали. Энергии перехода $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9 np$ равны 1,72 (Ni), 4,23 (Pd) и 3,28 эВ (Pt).

Рассматриваемые d^{10} -центральные атомы могут образовывать устойчивые координационно-ненасыщенные соединения, например $Pd(PhNC)_2$ и $Pt(PPh_3)_2$, которые могут служить моделью атома на поверхности металла. Комплексы Ru(0), Rh(I) и Ir(I) с конфигурацией центрального атома d^8 также часто бывают координационно-ненасыщенными или, как это наблюдается в случае $Rh(PPh_3)_3Cl$, диссоциируют при растворении с образованием координационно-ненасыщенных комплексов в растворе. Это свойство, по крайней мере частично, обуславливает выраженную реакционную способность и каталитическую активность рассматриваемых комплексов. Многие комплексы Pd(0) и Pt(0) вступают в реакции, в основе которых лежит или отщепление лигандов, или их присоединение [433]. Данные по структурам соединений Pd(0) почти полностью отсутствуют.

Цианидный комплекс

Желтый цианидный комплекс $K_4[Pd(CN)_4]$ получен восстановлением комплекса Pd(II) $K_2[Pd(CN)_4]$ калием в жидком аммиаке. Он легко окисляется [427]. Соответствующий комплекс Ni(0) $[Ni(CN)_4]^{4-}$ является изоэлектронным аналогом $Ni(CO)_4$, однако $Pd(CO)_4$ синтезирован не был.

Изонитрильные комплексы

Изонитрильные комплексы Pd(II) $PdX_2(RNC)_2$ невозможно восстановить с помощью сильных восстановителей ни в кислом, ни в нейтральном, ни в слабощелочном растворе, но в сильнощелочном растворе восстановление происходит самопроизвольно, однако только при условии, что для синтеза взято более 2 моль изонитрильного комплекса. Если изонитрильного комплекса несколько меньше 2 моль, не образуется даже следов комплекса Pd(0) $Pd(RNC)_2$, в то время как при использовании 2,6 моль выход достигает 50%. В качестве исходных веществ для синтезов благодаря легкости получения удобнее всего использовать иодо-комплексы $PdI_2(RNC)_2$ [434].

Известны диамагнитные коричневые комплексы $Pd(RNC)_2$ ($R = Ph, n$ -толил, n -анизил). При действии на них иода образуются соединения Pd(II) $PdI_2(RNC)_2$. Взаимодействие с фосфинами и триарилфосфитами приводит к частичному или полному замещению координированных молекул изонитрилов; ход реакции и характеристики получаемых продуктов зависят от природы вступающего в комплекс лиганда. Синтезирован ряд бесцветных соединений типа $Pd(RNC)\{P(n-C_6H_4O)_3\}_3$ [434].

Циклогексилзонитрил и изопропилзонитрил реагируют с π -циклопентадиенилциклогексенилпалладием $(C_5H_5)Pd(C_6H_9)$ с образованием желтых диамагнитных соединений бис-(циклогексилзонитрил)палладий(0) и бис-(изопропилзонитрил)палладий(0) [435].

Ацетиленидные комплексы

Ацетиленидные комплексы палладия(II) $K_2[(Pd(CN)_2(C\equiv CR)_2)]$ можно получить, действуя соответствующими ацетилендами калия на $K_2[Pd(CN)_4]$. Эти комплексы можно восстановить калием в жидком аммиаке до соединений Pd(0) $K_2[Pd(C\equiv CR)_2]$. Ацетиленидные производные Pd(0) диамагнитны и легко окисляются [435]. Их структуры не известны.

Нитрозильные комплексы

Существует всего несколько нитрозильных комплексов, которые, если рассматривать нитрозильную группу как NO^+ , формально являются соединениями Pd(0). Комплекс $Pd(NO)_2Cl_2$ выделен при действии NO на $PdCl_2$ в метаноле. Он диамагнитен и, вероятно, имеет тетраэдрическое строение. Соединение это не устойчиво, во влажном воздухе или при нагревании оно теряет NO [436]. Соединение $Pd(NO)Cl$ получено при взаимодействии NO с $PdCl_2$ в присутствии воды [437].

При действии на $Pd(NO)Cl$ циклопентадиенида натрия в пентане получается красновато-коричневый мономерный нитрозильный комплекс $(\pi-C_5H_5)PdNO$ [438].

Комплексы с фосфинами и арсинами

Изонитрильные комплексы Pd(0) $Pd(RNC)_2$ и фосфины образуют фосфиновые комплексы Pd(0) трех типов: $Pd(RNC)L_3$, PdL_3 и PdL_4 ($L = PPh_3$, или $P(OR)_3$, $R =$ арил). Координационно-насыщенное соединение $Pd(PPh_3)_4$ в бензольном растворе в значительной степени диссоциирует с образованием $Pd(PPh_3)_3$ [434].

Известен ряд комплексов Pd(0) с хелатообразующими третичными фосфинами и арсинами. Они получены восстановлением комплексов Pd(II) с фосфинами и арсинами с помощью различных восстановителей; наиболее удобным из них оказался боргидрид натрия в водном растворе. Поскольку в ИК-спектрах указанных соединений отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к $\nu(Pd-H)$, эти соединения не могут быть гидридами. Если в комплексах в основном присутствуют лиганды с алифатическими

заместителями, комплексы, как правило, бесцветны и легко окисляются на воздухе; по мере усиления ароматичности лигандов окраска комплексов становится ближе к оранжевой и окисление на воздухе происходит не так легко [439]. Комплексы обсуждаемого класса приведены в табл. 37.

Таблица 37

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(0) С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ И АРСИНАМИ [439]

Соединение	Т. пл., °С	Цвет	Дипольный момент, D
$[Pd\{PhP(o-C_6H_4PEt_2)_2\} \cdot (PPh_3)]$	175—178	Темно-красный	—
$[Pd\{C_2H_4(PMe_3)_2\}_2]$	182—183	Белый	1,6
$[Pd\{o-C_6H_4(PEt_2)_2\}_2]$	229—230	Желтый	~0
$[Pd\{o-C_6H_4(AsMe_2)_2\}_2]$	188—189 ^a	Желтый	—
$[Pd\{CH_2(PPh_2)_2\}_2]$	195—210 ^a	Алый	—
$[Pd\{C_2H_4(PPh_2)_2\}_2]$	234	Желтый	1,6
$\alpha-[Pd\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}_2]$	246—247	Тускло-желтый	~0
$\beta-[Pd\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}_2]$	194—195	Ярко-желтый	2,25
$[Pd\{o-C_6H_4(PEt_2)_2\} \cdot \{o-C_6H_4(AsEt_2)_2\}]$	184—186	Желтый	0,95
$[Pd\{o-C_6H_4(PEt_2)_2\} \cdot \{o-C_6H_4(AsMe_2)_2\}]$	141	Оранжевый	—
$[Pd\{o-C_6H_4(PEt_2)_2\} \cdot \{C_2H_4(PPh_2)_2\}]$	207—208	Желтый	2,1
$[Pd\{o-C_6H_4(PEt_2)_2\} \cdot \{MeC(CH_2PPh_2)_3\}]$	200—201	Ярко-желтый	3,1

^a С разложением.

Комплекс с лигандом, содержащим три третичных атома фосфора $[Pd\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}_2]$, существует в виде двух изомеров. Эти изомеры легко переходят друг в друга; α -форма переходит в β -форму при перекристаллизации из смеси бензола с метанолом, а β -форма переходит в α -форму при нагревании или при перекристаллизации из петролейного эфира. Два изомера аналогичного комплекса Ni(0) ведут себя сходным образом. Поскольку дипольный момент α -формы равен нулю, сделан вывод об октаэдрическом строении этого изомера и о тридентатности обеих молекул координированного фосфина. По-видимому, в β -изомере палладий имеет более

низкое координационное число (4 или 5) и одна или обе молекулы фосфина бидентатны.

Комплекс, содержащий третичные ди- и трифосфины $[Pd\{o-C_6H_4(PEt_2)_2\}\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}]$, может быть четырех- или пятикоординационным. Сравнительно высокий дипольный момент этого комплекса (3,1 D) позволяет предположить для него структуру в форме тетрагональной пирамиды с координационным числом палладия, равным 5.

Довольно нестойкий комплекс с трехфтористым фосфором $Pd(PF_3)_4$ получен в виде летучей жидкости (т. пл. около $-100^\circ C$) при действии PF_3 на $Pd(CO)_2Cl_2$ под давлением [440].

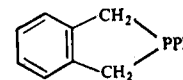
Реакционная способность фосфиновых комплексов $Ni(0)$, $Pd(0)$ и $Pt(0)$ рассмотрена в обзоре [433]. Реакции комплексов $Pd(0)$ изучены не так широко, как реакции комплексов $Pt(0)$. При действии галогеноводородных кислот HX на $Pd(PPh_3)_3$ образуются комплексы $PdX_2(PPh_3)_2$ и выделяется водород; реакция, вероятно, протекает через промежуточную стадию образования неустойчивого гидроксида. Алкины взаимодействуют с $Pd(PPh_3)_4$ с образованием $Pd(PPh_3)_2$ (алкин), которые считаются соединениями $Pd(0)$. Однако не исключено, что алкин образует с металлом две σ -связи, и в этом случае мы имеем дело с комплексами $Pd(II)$. Кислород присоединяется к $Pd(PPh_3)_3$ с образованием $Pd(PPh_3)_2O_2$, разлагающегося при температуре выше $20^\circ C$; этот комплекс более устойчив, чем аналогичное соединение никеля, но значительно менее устойчив, чем комплекс платины.

6.4. Комплексы палладия(I)

Существование одновалентного палладия до сих пор нельзя считать доказанным, хотя опубликованы сообщения о синтезе нескольких соединений, в которых палладию приписывали степень окисления I.

Известен бесцветный комплекс с 2-фенилизофосфиндиолом (IX) $Pd(C_{14}H_{13}P)_2Cl$, обладающий диморфизмом и при плавлении переходящий в алую жидкость. Его растворы в теплом этаноле или ацетоне окрашены в ярко-желтый цвет, но при температуре кипения становятся ярко-красными. Определения молекулярного веса в кипящих

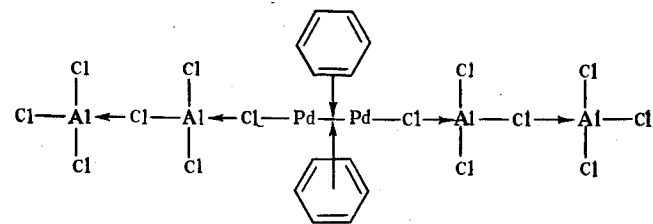
растворителях показали, что соединение является гексамером [441].



IX

Полимерный красновато-фиолетовый карбонилгалогенид $[PdCl(CO)]_x$ можно получить из $Pd(CO)Cl_2$. Соединение нерастворимо в органических растворителях [442].

бис-(Ареновый) комплекс $[PdAl_2Cl_7(C_6H_6)_2]_2$ синтезирован из хлорида палладия, алюминия, хлорида алюминия и бензола. Два атома палладия расположены в нем между двумя бензольными кольцами (структура X).



X

6.5. Комплексы палладия(II)

Палладий(II) имеет конфигурацию d^8 , и все его комплексы диамагнитны. Большинство комплексов палладия(II) имеет плоскую квадратную конфигурацию; обзор старых работ по установлению плоской квадратной конфигурации комплексов палладия(II) и платины(II) приведен в [444]. Однако апикальные положения в плоских квадратных комплексах иногда могут быть заняты лигандами, удерживаемыми менее прочными связями, в результате чего возникает тетрагонально искаженная октаэдрическая конфигурация. Имеются данные [445, 446], что в этих апикальных положениях могут находиться молекулы растворителя;

в реакциях замещения лигандов и каталитических реакциях первоначальная атака, вероятно, состоит в замещении молекул растворителя в этих апикальных положениях. В твердом состоянии выделено значительное число комплексов, у которых координационное число палладия, вероятно, превышает 4 [447, 448], но подтверждение с помощью рентгеноструктурного анализа получено только в нескольких случаях. Кроме того, существует несколько соединений, например $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, у которых в кристаллическом состоянии наблюдается аксиальное взаимодействие плоских квадратных фрагментов [449]. Комплекс с тетраэдратным арсином $[\text{Pd}(\text{QAS})\text{X}]\text{X}$ имеет структуру в форме тригональной бипирамиды [450].

Акво-ион $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ образуется при растворении PdO в разбавленных азотной, хлорной или серной кислотах. При выпаривании раствора палладия в азотной кислоте с хлорной кислотой до появления паров хлорной кислоты и охлаждении полученного раствора осаждаются коричневые кристаллы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ [451]. Это соединение легко гидролизует водой. Акво-ион устойчив в растворе только при низких значениях pH и в отсутствие лигандов, способных координироваться с палладием [451].

Галогенидные, роданидные и цианидные комплексы

Синтез комплексов $[\text{PdX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$) не вызывает никаких трудностей. Соответствующий фторокомплекс не известен; при прибавлении фторида цезия к суспензии PdF_2 в SeF_4 можно выделить комплекс CsPdF_3 , структура которого не известна [452]. Тетраацидо-комплексы окрашены в следующие цвета: желтовато-коричневый (Cl), темный красновато-коричневый (Br), черный (I), ярко-красный (SCN); цианидный комплекс бесцветен. Тетрахлоро-комплекс — первое соединение палладия(II), для которого плоская квадратная конфигурация установлена методом рентгеноструктурного анализа; расстояние Pd—Cl составляет 2,30 Å, а расстояние Pd—Pd (4,10 Å) слишком велико для какого-либо взаимодействия металл—металл. Натриевая соль $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ расплывается на воздухе, очень хорошо растворима в воде и растворима в спирте. С ани-

ном $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ получены соли аммония, рубидия, цезия, кальция, бария и тяжелых металлов [453].

Спектр поглощения водного раствора, содержащего $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, изменяется во времени вследствие гидролиза и образования акво-комплексов. Система $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-\text{Cl}^-$ изучалась спектрофотометрически с использованием растворов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ на фоне достаточного для подавления гидролиза количества хлорной кислоты. Получены данные о существовании всех комплексов в ряду от PdCl^+ до $[\text{PdCl}_6]^{4-}$ [454]. Спектрофотометрическое исследование по методу непрерывных изменений смесей $[\text{NEt}_4]_2[\text{PdBr}_4]$ и NEt_4Br в нитробензоле доказало существование в растворе иона $[\text{PdBr}_6]^{4-}$ [447, 445]. Авторы работ [456, 457] наблюдали образование аналогичного бром-комплекса с высоким координационным числом в метаноле и воде [456, 457].

Анионные комплексы с галогено-мостиком $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) можно выделить в виде четвертичных аммониевых или арсониевых солей из растворов $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в воде или $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ в этаноле при прибавлении $[\text{AsPh}_3\text{Me}]\text{Cl}$ или $[\text{NR}_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{R}_4 = \text{Et}_4, \text{PhMe}_3$) [458]. Порошковая диаграмма $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ свидетельствует о том, что структура этого комплекса аналогична структуре $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_2\text{Br}_6]$, который, согласно рентгеноструктурным данным, является димером с бромомостиком [458].

Сольватация ионов $[\text{PdX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в различных полярных растворителях изучалась спектрофотометрическим методом. В спектрах растворов максимумы полос поглощения последовательно сдвигаются в высокочастотную область при смене растворителей в следующем порядке: нитробензол < уксусный ангидрид < нитрометан < ацетон < метанол < ацетонитрил < вода. Это смещение было объяснено образованием шестикоординационных сольватных комплексов, в пользу чего говорит положение максимумов в области значительно более низких частот в спектрах твердых соединений. Авторы пришли к выводу, что последовательность растворителей по возрастанию вызываемого ими смещения максимума полосы поглощения отражает последовательность увеличения сродства молекул растворителей к палладию [456].

Рассмотрение электронных спектров $[\text{PdX}_4]^{2-}$ и сравнение их со спектрами других плоских квадратных комплексов — $[\text{PtX}_4]^{2-}$ и $[\text{AuX}_4]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) — выполнено авторами работы [459]. В спектрах $[\text{PdX}_4]^{2-}$ наблюдаются три полосы средней интенсивности, отвечающие спин-разрешенным $d-d$ -переходам, и две полосы переноса заряда с металла на лиганд высокой интенсивности ($\epsilon > 10\,000$).

Вычисления с использованием модели точечных диполей и по методу молекулярных орбиталей дают для этих комплексов следующий порядок энергий d -орбиталей:

$$d_{xy}, d_{yz} < d_{z^2} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$$

При координации галогенов орбитали d_{xz} , $d_{yz}(e_g)$ и $d_{xy}(b_{2g})$ являются π -разрыхляющими. Орбитали d_{xz} и d_{yz} взаимодействуют с двумя орбиталями p_z двух атомов галогенов в *транс*-положении друг к другу, а орбитали d_{xy} перекрываются с орбиталями p_x и p_y всех четырех атомов галогенов. Поскольку p -орбитали заполнены, орбиталь d_{xy} вследствие ее большего взаимодействия обладает большей энергией, чем орбитали d_{xz} и d_{yz} [277].

В спектрах галогено-комплексов палладия следует ожидать проявления трех спин-разрешенных переходов:

$$d_{xy}(b_{2g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}) [{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}] = \Delta_1 - C,$$

$$d_{z^2}(a_{1g}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}) [{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}] = \Delta_1 + \Delta_2 - 4B - C,$$

$$d_{xz}, d_{yz}(e_g) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_{1g}) [{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g] = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 3B - C,$$

B и C — параметры Рака.

Две полосы переноса заряда обусловлены двумя переходами $\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$ с примерно одинаковой энергией и переходом $\sigma \rightarrow d_{x^2-y^2}$ в более высокочастотной области, имеющим наибольшую интенсивность. В табл. 38 приведены положения наблюдаемых полос и их отнесения.

На основании чисто квадрупольного резонанса атомов галогенов в $K_2[\text{PdX}_4]$ и $K_2[\text{PdX}_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) сделан вывод о том, что связи $M-X$ являются ковалентными в комплексах Pd(II) на 40%, а в комплексах Pd(IV) — на 60% [435]. Суммарная константа устойчивости ($\lg \beta_4$) для $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ равна 12,3, а для $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ — 13,1 [460].

Таблица 38

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) [456, 459]

Положение полос в спектрах комплексов, см ⁻¹			Отнесение
$K_2[\text{PdCl}_4]$	$K_2[\text{PdBr}_4]$	$[\text{NEt}_4]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$	
16 700 ^a	16 000 ^a	13 700 ^a	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
21 500 ^a	20 000 ^a	17 100 ^a	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
23 500 ^a	26 000 ^a	21 000 ^a	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$
36 000 ^a	30 100 ^b	27 000 ^a	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}, {}^1E_u$
44 900 ^b	40 500 ^b	38 000 ^a	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$

^a Спектр твердого образца.

^b Спектр поглощения водного раствора, содержащего избыток галогенид-ионов.

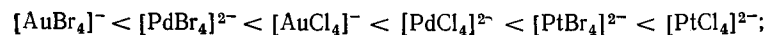
Изучено взаимодействие в ацетоновом растворе различных монодентатных лигандов с анионными комплексами $[\text{NEt}_4]_2[\text{M}_2\text{X}_6]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}; X = \text{Br}, \text{I}$), содержащими галогено-мостики. Реакция с монодентатными лигандами приводит к легкому разрыву галогено-мостиков; из платиновых комплексов $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_2\text{X}_6]$ были получены соединения $[\text{NEt}_4][\text{PtLX}_3]$ ($L = \text{NH}_3$, амин, AsMePh_2 , Et_2S), а для палладия подобный продукт реакции удалось выделить только в одном случае — $[\text{NEt}_4][\text{Pd}(\text{Et}_2\text{S})\text{Br}_3]$, из всех остальных комплексов образуются соединения PdL_2X_2 или смеси продуктов [461].

Как правило, роданид-ион координируется с металлами класса (a) через азот, а с металлами класса (b) — через серу, однако способ координации роданогруппы может зависеть и от природы остальных лигандов, входящих в комплекс, а также от стерических факторов. ИК-спектры говорят об образовании связи роданогруппы с металлом через серу в $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и $[\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ и через азот в $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{NCS})_2]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}; R = \text{Et}, \text{Ph}$). Образование связи через азот в этих комплексах металлов класса (b) объясняется тем, что такие сильные π -акцепторы, как третичные фосфины, могут привести к меньшей доступности d_z -орбиталей металла для перекрывания с π -орбиталями атома серы. Стерические факторы также могут влиять на способ координации роданогруппы, поскольку

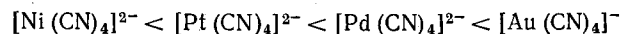
фрагмент M—SCN может привести к большим пространственным затруднениям, чем линейный фрагмент M—NCS; в качестве примера можно указать, что в $[\text{Pd}(\text{dien})\text{SCN}]^+$ роданогруппа присоединена через серу, а в $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{NCS}]^+$ — через азот. По-видимому, электронные эффекты также играют важную роль, поскольку в $\text{Pd}(\gamma\text{-pic})_2(\text{SCN})_2$ роданогруппа образует связь через серу, а в $\text{Pdpy}_2(\text{NCS})_2$ — через азот [209]. В случае комплексов *транс*- $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{SCN})_2]$ и *транс*- $[\text{Pd}(\text{bipy})_2(\text{SCN})_2]$ выделены оба изомера, отличающиеся способом координации роданогруппы; при взаимодействии $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ с AsPh_3 или дипиридиллом при 0°C образуются изомеры с роданогруппой, связанной через серу, которые при 150°C перегруппировываются в изомеры с роданогруппой, связанной через азот [438].

Бесцветный цианидный комплекс $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ относится к наиболее прочным комплексам палладия. Для калиевой соли известны моно- и тригидрат. Соли щелочноземельных металлов $M[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, n = 5$; $M = \text{Ba}, n = 4$) изоморфны никелевым и платиновым аналогам. Плоская квадратная конфигурация иона $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ установлена с помощью рентгеноструктурного анализа [426].

В электронном спектре иона $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ в водном растворе наблюдаются полосы переноса заряда, расположенные близко друг к другу. По увеличению энергии первой разрешенной полосы переноса заряда плоские галогенидные комплексы располагаются в ряд



для плоских цианидных комплексов этот ряд обращается



Отсюда следует, что в галогенидных комплексах происходят переходы с переносом заряда с лигандов на металл, а в цианидных комплексах с металла на лиганд. Поскольку цианид-ион имеет низколежащие π^* -уровни, три наблюдаемых перехода происходят с трех заполненных *d*-орбиталей металла на первый доступный уровень лиганда [459]. В табл. 39 приведены положения максимумов по-

Таблица 39

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПЛОСКИХ КВАДРАТНЫХ ЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	ϵ	Переход
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	32 300	700	$xy \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$
	35 200	4 200	$z^2 \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$
	37 600	10 600	$xz, yz \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	41 600	1 200	$xy \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$
	45 400	7 200	$z^2 \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$
	47 200	9 000	$xz, yz \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	35 700	1 590	$xy \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$
	38 680 пл.	26 000	$xz, yz \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$
	39 180	29 500	$xy, yz \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^{-a}$	41 320	1 850	$z^2 \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$
	46 080	2 400	$xy \rightarrow \pi^* \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$

^a Полосы, лежащие в области более высоких частот, не приведены.

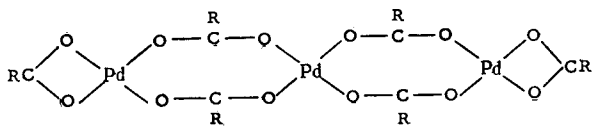
лос поглощения в спектрах плоских квадратных комплексов $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Комплексы с лигандами, координированными через кислород

Поскольку Pd(II) является типичным комплексообразователем класса (b), не удивительно, что для него известно сравнительно мало комплексов с лигандами, образующими связь через донорные атомы кислорода, и большинство известных комплексов этого класса не особенно прочны. Чаще всего лиганды, координированные через кислород, легко замещаются «мягкими» лигандами, например CN^- , AsR_3 , PR_3 , SR_2 или I^- . Однако, если связанный через кислород лиганд бидентатен и вторым донорным атомом является атом азота, серы или мышьяка, например глицинат-ион $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$, *o*-метилмеркаптобензоат-ион $\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ или *o*-диметиларсинобензоат-ион $\text{Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$, то комплекс с таким лигандом более устойчив. Тетрааquo-ион $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ рассмотрен выше.

Известны карбоксилато-комплексы $\text{Pd}(\text{OCOR})_2$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$) коричневого цвета. Ацетат и пропионат получены из нитрата палладия(II) и соответствующей кис-

лоты; бензоат, трифторацетат и пентафторпропионат получены с помощью обменных реакций. Ацетат, пропионат и бензоат тримерны в бензольном растворе при 37°C, но мономерны при температуре кипения бензола. Тримеры имеют структуру XI с карбоксилато-мостиками. Комплексы с фторзамещенными карбоксилат-ионами мономерны. Ацетат и пропионат реагируют с лигандами, координирующимися через атомы азота, серы, фосфора или мышьяка, с образованием *транс*-[Pd(OCOR)₂L₂] (L = py, 1/2 bipy, Me₂SO, PPh₃, AsPh₃) [462].



XI

При нагревании смеси Pd(OAc)₂ с ацетатами двухвалентных металлов, растворенной в уксусной кислоте, получен ряд гетероядерных комплексов с ацетато-мостиками типа MPd(OAc)₄·xHOAc·yH₂O [463].

Золотисто-желтые оксалатные комплексы K₂[Pd(C₂O₄)₂]·4H₂O и Na₂[Pd(C₂O₄)₂]·2H₂O можно получить, прибавляя оксалат к раствору, содержащему ион [PdCl₄]²⁻. Известны также аммониевая и серебряная соли (NH₄)₂[Pd(C₂O₄)₂]·2H₂O и Ag₂[Pd(C₂O₄)₂]·3H₂O [426]. При стоянии в течение нескольких недель соли аниона [Pd(C₂O₄)₂]²⁻ даже в темноте разлагаются до металла и становятся серовато-черными.

При прибавлении K₂[PdCl₄] к горячему раствору салицилата калия образуется желтый салицилато-комплекс K₂[Pd(OC₆H₄CO₂)₂]·3H₂O. Получены также и другие соли M₂[Pd(OC₆H₄CO₂)₂]·nH₂O (M = Na, Ag, n = 3; M = NH₄, n = 2) [426].

Желтый цианато-комплекс Na₂[Pd(CNO)₄]·5H₂O можно получить из Pd(NO₃)₂ и NaCNO. При ударе или при нагревании это соединение взрывается [426].

Оранжево-красный нитрато-комплекс K₂[Pd(NO₃)₄] синтезируют окислением нитро-комплекса K₂[Pd(NO₂)₄]

концентрированной азотной кислотой. Он устойчив на воздухе, но в растворе мгновенно гидролизует [435].

Диалкилнитрозамины R₂N₂O (R = Me, Et, n-Bu) реагируют с Na₂[PdCl₄] с образованием желтых комплексов *транс*-[(R₂N₂O)₂PdCl₂], в которых эти лиганды координированы через атом кислорода. Нитроамины легко замещаются другими лигандами, например пиридином [435].

Желтый ацетилацетонато-комплекс [Pd(acac)₂] весьма устойчив (lgβ₂ = 27,6). У ацетилацетонатов двухвалентных металлов частота ν(M—O) возрастает в ряду Zn ≈ Co < Ni < Cu < Pd, в таком же порядке возрастает и прочность комплексов [464]. При действии N₂O₄ на [Pd(acac)₂] образуется нитрозамещенный комплекс, а при действии NOCl — смесь γ-нитрозо- и γ-хлоро-комплексов, состав которой зависит от условий проведения реакции [438].

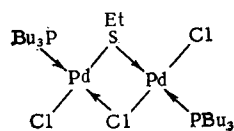
Комплексы с лигандами, координированными через серу, селен и теллур

Известно большое число весьма прочных комплексов двухвалентного палладия с лигандами, координированными через атом серы, селена или теллура. К числу таких лигандов относятся меркаптид-, сульфит- и тиосульфат-ионы, тиоэфиры, селеноэфиры, теллурозэфиры, тиомочевина, триарилфосфинсульфиды и триарилфосфинселениды, трифениларсинсульфид и диметилсульфоксид. Прочные комплексы образуются с хелатообразующими лигандами: дитиокарбоксилатами, алкилксантогенатами, диалкилдитиокарбаматами, диалкилдиселенокарбаматами, диалкилдитиофосфатами, диалкилдиселенокарбаматами, α-дитиолятами. Кроме того, существует огромное число хелатообразующих лигандов, содержащих тиольные или тиоэфирные группы и один или большее число других донорных атомов, которыми могут быть атомы серы, кислорода, азота или мышьяка. Комплексы с такого рода лигандами, у которых в качестве дополнительных донорных атомов выступают фосфор или мышьяк, рассмотрены в разд. «Комплексы с фосфинами и арсинами».

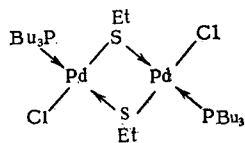
Тиоло-комплексы. Меркаптид-ион RS⁻, обладая высокой поляризуемостью, образует прочные связи с ионами ме-

таллов класса (b). Комплексообразованию с ионами RS^- способствует благоприятное изменение энтальпии, в то время как комплексы, содержащие «жесткий» лиганд OH^- , стабилизированы благодаря благоприятному изменению энтропии. Прочные комплексы с тиолами образуют Ni(II), Pd(II) и Pt(II). Комплексы палладия $Pd(SR)_2$ ($R = Et, n-Pr, n-Bu, n-Am$) ассоциированы в растворах в дибромэтане и хлороформе и в твердом состоянии, несомненно, имеют полимерное строение, причем соседние атомы палладия связаны мостиковыми атомами серы. Стиофенолом палладий дает комплекс $Pd(SPh)_2$ алого цвета, причем с другими металлами класса (b), Ag(I), Au(III), Rh(III), Ir(III) и Pt(II), комплекс с такой окраской не образуется. Известны мономерные комплексы с тиофенолом $[Pd(SPh)_2L_2]$ ($L = Et_3P, PhEt_2P, 2L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) [209].

В то время как у димерных комплексов Pd(II) и Pt(II) с мостиковыми атомами галогенов мостики с легкостью расщепляются *n*-толуидином или другими монодентатными лигандами, комплексы с алкилтио-мостиками устойчивы к их действию [209]. При взаимодействии этилмеркаптана с комплексом $[Bu_3PPdCl_2]_2$, содержащим два хлоро-мостика, сначала получается комплекс XII с одним алкилтио-мостиком, при дальнейшем взаимодействии которого с EtSH образуется комплекс XIII с двумя алкилтио-мостиками [427].



XII



XIII

Синтезирован *цис*- $[Pd(PPr_3)(EtS)Cl]_2$, а соответствующий *транс*-изомер не получен [209].

Комплексы с хелатообразующими лигандами, содержащими тиольную группу, рассмотрены ниже.

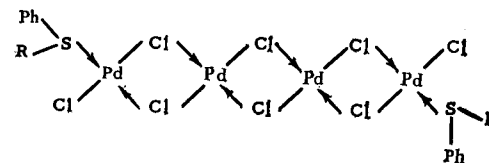
Сульфито-комплексы. В аква-комплексе $[Pd(SO_3)(H_2O)_3]$ сульфит-ион занимает одно координационное место и присоединен через атом серы; комплекс не удается обезводит

и получить соединение с бидентатной сульфито-группой [209]. В бензолсульфинато-комплексах $[Pd(PhSO_2)_2(H_2O)_2]$, $[Pd(PhSO_2)_2L_2]$ и $[PdX_2(PhSO_2)_2]^{2-}$ фенолсульфинатогруппы связаны через атом серы и обладают высоким трансвлиянием [464a].

Тиосульфато-комплекс. В комплексе $[Pd(S_2O_3)_2]^{2-}$ тиосульфат-ион является бидентатным и связан с палладием через атомы серы и кислорода [209].

Комплексы с органическими сульфидами, селенидами и теллуридами. Соединения с этими лигандами приведены в табл. 40. Комплексы с тиоэфирами легко получают при действии органического сульфида на водный раствор, содержащий ион $[PdX_4]^{2-}$. Показано, что комплекс с диметилсульфидом $(Me_2S)_2PdCl_2$ имеет *транс*-конфигурацию; другие комплексы этого типа известны только в одной форме, которая, как полагают, является *транс*-формой. Комплексы типа $(R_2S)_2PdX_2$ растворимы в бензоле, хлороформе и петролейном эфире. Хелатные комплексы менее растворимы в органических растворителях вследствие их *цис*-конфигурации. Селеновые аналоги тиоэфирных комплексов имеют сходные с ними свойства, но менее прочны; при переходе к комплексам с производными теллура прочность снова уменьшается. Известны комплексы с хлоро-мостиками $[Pd_2(MR_2)_2Cl_4]$ ($M = S, Se, Te$).

Комплексы Pd(II) с $RSPH$ ($R =$ алкил) применялись для идентификации алкилфенилсульфидов, поскольку в отличие от диалкилсульфидов алкилфенилсульфиды не образуют комплексов с Hg(II). При $R =$ *трет*-Bu или Me_2EtC образуются красные комплексы $PhSR \cdot 2PdCl_2$. Вполне вероятно, что эти комплексы имеют тетрамерную структуру XIV; если это так, то они представляют собой единственный пример комплексов Pd(II) этого типа [209].



XIV

Соединение	Цвет
$[Pd(SR_2)_2Cl_2]_2^a$	От желтого до светлого коричневого
$[Pd(SR_2)_2Br_2]_2^a$	Желтовато-коричневый
$[Pd(SR_2)_2I_2]_2^a$	Ярко-красный
$[Pd(SR_2)_2(NO_2)_2]_2^a$	Ярко-желтый
$[Pd(SR_2)_2(NO_3)_2]_2^a$	Ярко-желтый
$[Pd(SR_2)_2SO_4]_2^a$	Желтый
$[Pd(SEt_2)_2C_2O_4]_2^a$	Желтый
$[Pd(SEt_2)_2(OH)_2]_2^a$	Желтый
$[Pd(RSCH_2CH_2SR)_2Cl_2]_2^a$	Коричнево-красный
$[Pd(RSCH_2CH_2SR)_2Br_2]_2^a$	Желтый
$[Pd(RSCH_2CH_2SR)_2I_2]_2^a$	Желтовато-оранжевый
$[Pd(RSCH_2CH_2SR)_2(NO_3)_2]_2^a$	Темно-красный
$[Pd(RSCH_2CH_2SR)_2(OH)_2]_2^a$	Желтый
$[Pd(EtSCH_2CH_2SEt)_2]_2^a$	Коричнево-красный
$[Pd(EtSCH_2CH_2SEt)_2]_2^a$	Желтый
$[Pd(EtSCH_2CH_2SEt)_2]_2^a$	Желтый
$[Pd(SR_2)Cl_2]_2^b$	Желтый
$[Pd(S(C_8H_{17})_2)Cl_2]_2^a$	Красный, желтый
$[Pd(SeR_2)_2Cl_2]_2^a$	Желтовато-коричневый
$[Pd(SeR_2)_2Br_2]_2^a$	Ярко-коричневый
$[Pd(SeR_2)_2I_2]_2^a$	Оранжево-красный
$[Pd(EtSeCH_2CH_2CH_2SeEt)X_2]_2^a$	Почти черный
$[Pd(iso-PrSeCH_2CH_2Se-iso-Pr)X_2]_2^b$	Ярко-желтый, оранжевый
$[Pd(SeEt_2)Cl_2]_2^b$	Желтовато-коричневый
$[Pd(TeR_2)Cl_2]_2^b$	Темно-красно-коричневый
$(R = Me, Et, Pr, Bu, Am, гептил, октил, винил, Ph, PhCH_3, R_2 = MeEt, Et-iso-Bu, Et-iso-Am, iso-Bu, iso-Am, BuPh)$	
$(R = Me, Et, iso-Bu, iso-Am)$	
$(R = Me, Et, iso-Bu, iso-Am)$	
$(R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, n-Am)$	
$(R = Me, Et, n-Bu, n-Am)$	
$(R = Me, Et, Bu, Am)$	
$(R = Me, Et, Ph, n-толил, PhCH_3)$	
$(R = Me, Et)$	
$(R = Me, Et)$	
$(R = Me)$	
$(R = Me)$	
$(X = Cl, пикрат)$	
$(Y = PdCl_4, OsCl_6)$	
$(R = Et, n-Pr)$	
$(R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, n-Am, Ph)$	
$(R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, n-Am, Ph)$	
$(X = Me, Et, n-Pr, n-Bu, n-Am, Ph)$	
$(X = Cl, Br)$	
$(X = Cl, Br)$	
$(R = Et, n-Pr)$	

^a Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Vol. 65, Verlag Chemie, Berlin, 1942.

^b Chatt J., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., 1957, 2351.

^c Greenwood N. N., Hunter G., J. Chem. Soc. A, 1967, 1520.

Подвижность тиоэфиров, координированных с Pd(II) и Pt(II), и кинетика реакций замещения их аминами изучены авторами работы [465].

Тиомочевинный комплекс. В тиомочевинном комплексе $[Pd(thu)_4]Cl_2$ тиомочевина (thu) занимает одно координационное место и связана через серу [466]. Растворы комплексов Pd(II), содержащие тиомочевину, изучены спектрофотометрическим методом [467].

Комплекс с нитридом серы. Нитрид серы N_4S_4 взаимодействует с солями Pd(II) в метаноле с образованием красновато-коричневых кристаллов $Pd(NS)_4$, растворимых в органических растворителях [468].

Комплексы с триарилфосфинсульфидами, триарилфосфинселенидами и трифениларсинсульфидом. Донорные свойства Ph_3PS и Ph_3PSe , по-видимому, слабее, чем у Ph_3PO . Выделены комплексы $Pd(Ph_3PS)_2Cl_2$, $Pd(Ph_3PSe)_2Cl_2$ и $Pd\{(m-MeC_6H_4)_3PSe\}_2Cl_2$ [209, 469]. Известен также оранжево-коричневый комплекс с трифениларсинсульфидом $Pd(Ph_3AsS)_2Br_2$. Положение полос валентных колебаний связей P—S, P—Se, As—S в ИК-спектрах этих комплексов рассмотрено в работе [469].

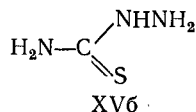
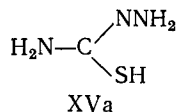
Диметилсульфоксидные комплексы. Многие металлы образуют комплексы с диметилсульфоксидом, координированным через кислород. Однако с Ir(III), Pd(II) и Pt(II), обладающими ярко выраженными свойствами комплексообразователей класса (b), диметилсульфоксид образует связь через атом серы [209]. Оранжевый $PdCl_2(Me_2SO)_2$ имеет транс-конфигурацию, а желтовато-оранжевый нитрато-комплекс $Pd(NO_3)_2(Me_2SO)_2$ является одним из немногих комплексов Pd(II) такого типа с цис-конфигурацией. Нитрато-группа монодентатна; расстояние N—O в случае кислорода, связанного с палладием, составляет 1,32 Å, в то время как длина связей N—O, не участвующих в координации, равна 1,22 Å. Длины двух неэквивалентных связей Pd—S равны 2,23 и 2,25 Å, что существенно меньше длины двух эквивалентных связей Pd—S (2,30 Å) в транс- $PdCl_2(Me_2SO)_2$. Полоса валентного колебания связи S—O для транс- $PdCl_2(Me_2SO)_2$ лежит при 1116 см⁻¹, а для цис- $Pd(NO_3)_2(Me_2SO)_2$ соответствующие полосы расположены при 1136 и 1157 см⁻¹; данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектров говорят о наличии

в *цис*-комплексе сильного $d_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействия [470].

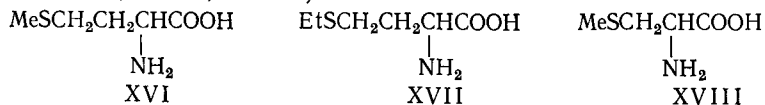
ИК- и ЯМР-спектры свидетельствуют о том, что в *тетраakis*-(диметилсульфоксидном) комплексе $[Pd(Me_2SO)_4]X_2$ ($X = ClO_4, BF_4$) молекулы диметилсульфоксида одного типа координированы через серу, а другого типа — через кислород; $\nu(S-O)$ находится при 1150 и 1140 cm^{-1} (для лиганда, связанного через серу) и при 920 и 905 cm^{-1} (для лиганда, связанного через кислород) [471].

Комплексы с хелатообразующими лигандами, содержащими тиозфирные или селеноэфирные группы. В табл. 40 приведены комплексы с бидентатными лигандами $RSCH_2CH_2SR$ и $RSe(CH_2)_nSeR$.

Тиосемикарбазид (Htsc) существует в двух таутомерных формах (XVa, XVб) и может образовывать заряженный или нейтральный хелатный цикл. Внутрикомплексное соединение $[Pd(tsc)_2]$ известно только в виде *транс*-изомера. Катионный комплекс $[Pd(Htsc)_2]^{2+}$ получен как в *цис*-, так и в *транс*-форме. Хлорид этого катиона известен только в *транс*-форме, а нитрат — только в *цис*-форме; *цис*- и *транс*-изомеры выделены в виде сульфата. В этих комплексах тиосемикарбазид координирован через атом серы и концевой азот, в результате чего образуется пятичленное хелатное кольцо [472].



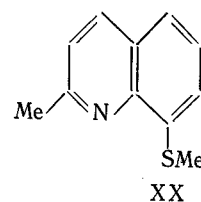
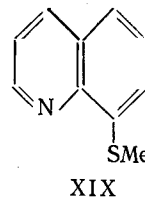
Известны комплексы палладия с рядом других хелатообразующих лигандов со связями через серу и азот. Двухвалентные металлы первого ряда переходных элементов образуют с D, L-метионином (XVI, mthH), D, L-этионином (XVII, ethH) и S-метил-L-цистеином (XVIII, SmcH) полимерные шестикоординационные комплексы $ML_2(LH = mthH, ethH, SmcH)$.



в которых атом азота и один атом кислорода лиганда связаны с одним атомом металла, а второй атом кислорода

образует связь с другим атомом металла. Для Pd(II) и Pt(II) с этими лигандами получены комплексы $MX_2(LH)$ ($M = Pd, Pt; X = Cl, Br$), в которых лиганды координированы через атомы азота и серы. Данные ИК-спектров говорят о том, что в комплексах палладия и платины карбоксильная группа не координирована, поскольку полоса $\nu_{асимм} (COO)$ лежит в области 1737—1703 cm^{-1} , т. е. примерно на 120 cm^{-1} выше, чем в спектрах комплексов ML_2 металлов первого переходного ряда. Полоса $\nu(M-S)$ находится при 385—378 cm^{-1} , в то время как в спектрах комплексов металлов первого переходного ряда в этой области полосы отсутствуют. По данным рентгеноструктурного анализа, $PdCl_2(mthH)$ имеет плоскую квадратную конфигурацию, молекула метионина координирована через серу и азот; молекулы комплекса упакованы в димерные фрагменты вследствие образования водородных связей между карбоксильными группами. Межатомные расстояния равны (Å): Pd—Cl 2,30; Pd—N 2,07; Pd—S 2,28 [473].

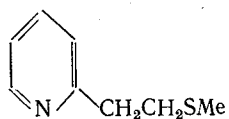
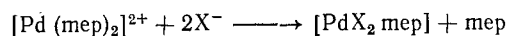
С метилтиохинолином (XIX, mtq) Pd(II) образует комплексы, содержащие только одну молекулу лиганда, PdX_2mtq ($X = Cl, Br, SCN$); комплексы с двумя молекулами mtq выделить не удастся из-за нерастворимости монохелатных соединений [474]. С 2-метил-8-метилтиохинолином (XX; mmtq) образуются



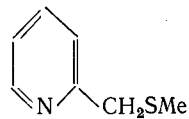
комплексы PdX_2mmtq ($X = Cl, Br$), но приготовить аналогичные иодо- и родано-комплексы не удалось. На моделях комплексов видно, что одну молекулу mmtq и две иодо- или связанные через серу роданогруппы невозможно разместить так, чтобы получилась плоская квадратная структура. Выделен *бис*-хелатный комплекс $Pd(mmtq)_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$; в нитробензольном растворе он ведет себя как бинарный электролит, состоящий из однозарядных ионов, а инфракрасный спектр говорит об ионном характере

перхлоратных групп в твердом комплексе. Вследствие стерических препятствий, которые возникли бы из-за взаимодействия метильных групп в положениях 2, две молекулы mmtq не могут образовать плоскую квадратную структуру. Поэтому для данного комплекса возможна пятикоординатная структура в форме тригональной бипирамиды с молекулой воды, связанной с палладием [475].

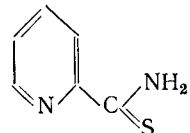
С 2-(2-метилтиоэтил)пиридином (XXI, mer) и 2-метилтиометилпиридином (XXII, mtpr) образуются комплексы PdX_2L и $[\text{PdL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \text{mer}, \text{mtpr}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$). Результаты кондуктометрического титрования $[\text{Pd}(\text{mer})_2](\text{ClO}_4)_2$ галогенид-ионами в нитробензоле указывают на протекание следующей реакции ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [476]:



XXI



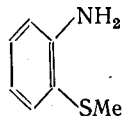
XXII



XXIII

2-Тиопиколинамид (XXIII, thpic) дает комплексы PdX_2thpic ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); ИК-спектр свидетельствует о том, что этот лиганд координируется через серу и азот пиридинового кольца, в то время как с металлами класса (a) связи образуются через оба атома азота [477].

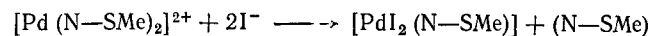
С *o*-метилтиоанилином (XXIV, N-SMe) известны комплексы с одной молекулой лиганда $\text{PdX}_2(\text{N-SMe})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), цвет которых варьируется от оранжевого до красновато-коричневого. Выделены также комплексы с двумя молекулами лиганда $[\text{Pd}(\text{N-SMe})_2](\text{PF}_6)_2$ и



XXIV

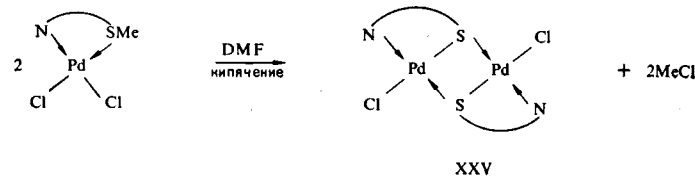
$\text{PdCl}_2(\text{N-SMe})_2$. Результаты кондуктометрического титрования первого комплекса иодид-ионами в нитробензоле

говорят о протекании реакции



Розовато-лиловый цвет нерастворимого хлоро-комплекса $\text{PdCl}_2(\text{N-SMe})_2$ позволяет предположить, что его строение не отвечает формуле $[\text{Pd}(\text{N-SMe})_2]\text{Cl}_2$, поскольку соль $[\text{Pd}(\text{N-SMe})_2](\text{PF}_6)_2$ окрашена в желтовато-коричневый цвет; в остальном структура его не известна [474].

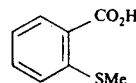
При нагревании оранжевого комплекса $\text{PdCl}_2(\text{N-SMe})$ в диметилформамиде удаляется метильная группа при атоме серы лиганда и образуется коричневый кристаллический комплекс XXV:



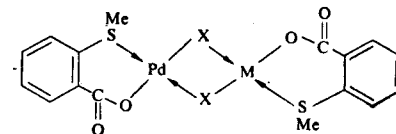
xxv

Описаны другие аналогичные реакции S-деметилирования, протекающие в хелатных комплексах Pd(II) и Pt(II) с лигандами, координированными через серу [478].

o-Метилмеркаптобензойная кислота (XXVI) дает с Pd(II), Cu(II), Cd(II) и Hg(II) внутрикомплексные соединения, однако с Pt(II), обладающей меньшим сродством к лигандам, координирующимся через кислород, внутрикомплексное соединение не образуется. Соединения с этой и другими *o*-алкилмеркаптобензойными кислотами являются двухъядерными комплексами с галогено-мостиками



xxvi



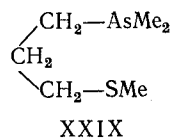
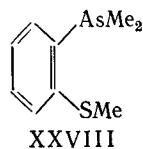
xxvii

(XXVII; $\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Cl}$ или Br). Эти двухъядерные комплексы Pd(II) легко реагируют с монодентатными

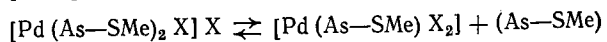
лигандами L (L = *n*-толуидин, MePh₂As) с образованием Pd(O₂CC₆H₄SR)₂ и PdBr₂L₂ [479, 480].

Примеры комплексов Pd(II) и Pt(II) с координационными числами более 4 рассмотрены в [447]. В качестве дополнительных примеров можно упомянуть комплексы с 1,3-ди(фенилтио)пропаном PhSCH₂CH₂CH₂SPh и 1,3-ди(фенилселено)пропаном PhSeCH₂CH₂CH₂SePh. С этими лигандами образуются комплексы PdX₂L, при действии на которые второго эквивалента лиганда и нитрата серебра в хлористом метиле образуются комплексы с двумя молекулами лигандов PdL₂(NO₃)₂. В нитроэтаноле они ведут себя как бинарные электролиты, построенные из однозарядных ионов. Перхлораты [PdL₂](ClO₄)₂ в этом растворителе ведут себя как электролиты, построенные из двух- и однозарядных ионов [481].

С диметил-*o*-метилтиофениларсином (XXVIII) и диметил-3-метилтиопропиларсином (XXIX) получены комплексы с одной молекулой лигандов PdX₂(As—SMe) (X = Cl, Br, I; As—SMe = XXVIII, XXIX) [482, 483].



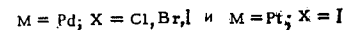
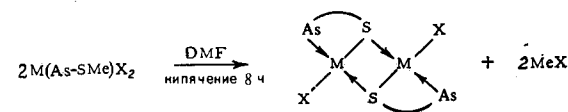
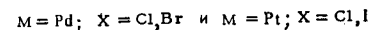
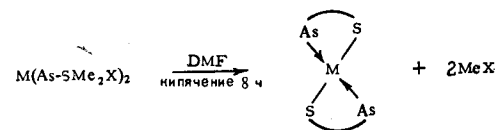
В то время как с арсином с алифатическим заместителем (XXIX) не удается получить комплексы с двумя молекулами лиганда, с арсином (XXVIII), имеющим ароматический заместитель, синтезированы соединения [Pd(As—SMe)₂](ClO₄)₂ и Pd(As—SMe)₂X₂. В нитробензоле перхлорат ведет себя как электролит, построенный из двух- и однозарядных ионов. Результаты определения электропроводности, молекулярного веса и изучение спектров поглощения свидетельствуют о существовании в случае галогено-комплексов в ацетоновом и нитробензольном растворах равновесия [482]:



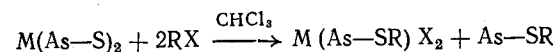
Рентгеноструктурный анализ Pd(As—SMe)₂Br₂ показал, что координация двух молекул арсина приводит к образованию *бис*-хелатного плоского квадратного комплекса

цис-конфигурации, тогда как некоординированные атомы брома расположены над и под плоскостью квадрата на расстоянии (3,57 Å) слишком большом, чтобы могли образоваться какие-либо ковалентные связи. Расстояние Pd—As равно 2,36 Å, а Pd—S — 2,35 Å. По данным рентгеноструктурного анализа, в иодо-комплексе Pd(As—SMe)₂I₂ в кристаллическом состоянии оба атома иода координированы, а органические лиганды связаны только через атомы мышьяка. Комплекс имеет плоскую квадратную *транс*-конфигурацию; межатомные расстояния равны: Pd—As 2,39 Å, Pd—I 2,58 Å. Расстояние Pd—S (3,84 Å) близко к сумме вандерваальсовых радиусов (3,92 Å). Угол As—Pd—I равен 92°, а угол As—Pd—S только 56° [484].

При нагревании в диметилформамиде или циклогексаноне хелатных комплексов Pd(II) и Pt(II) с диметил-*o*-метилтиофениларсином происходит *S*-деметилирование лиганда и с хорошим выходом получаются комплексы с диметил-*o*-меркаптофениларсином [478]. Реакции протекают следующим образом:

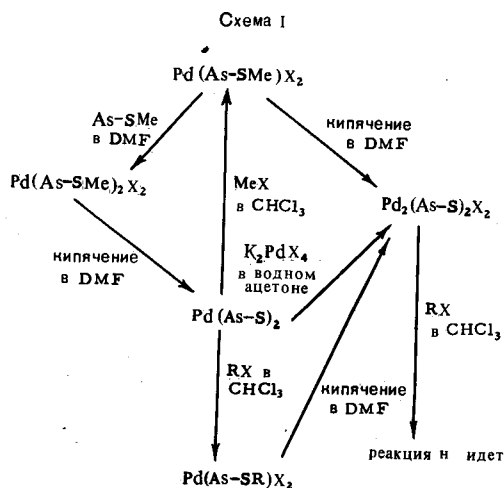


Комплексы M(As—S)₂ (M = Pd, Pt) можно проалкилировать по атому серы:

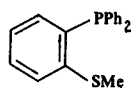


Однако провести *S*-алкилирование в комплексах

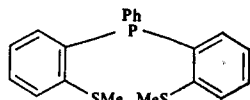
$M_2(As-S)_2X_2$ с тиоло-мостиками не удается. Эти реакции суммированы на схеме I.



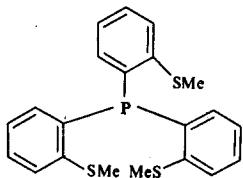
С дифенил-*o*-метилтиофенилфосфином (XXX, P-SMe) получены желтый $PdCl_2(P-SMe)$ и светло-кремовый $[Pd(P-SMe)_2](ClO_4)_2$. При действии на $PdCl_2(P-SMe)$ одного эквивалента (P-SMe) в кипящем диметилформамиде можно выделить оранжевые кристаллы $Pd(P-S)_2$.



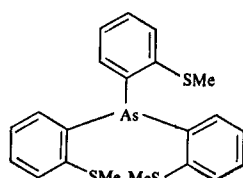
XXX



XXXI



XXXII



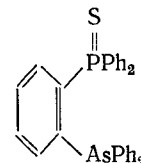
XXXIII

При нагревании раствора $PdCl_2(P-SMe)$ в диметилформамиде образуется желтый комплекс $Pd_2(P-S)_2Cl_2$ с тиоло-мостиком [485]. Выделен пятикоординационный комплекс $[Pd(P-SMe)_2I](ClO_4)$ [486].

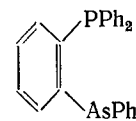
При плоской квадратной конфигурации комплекса феррил-*бис*-(*o*-метилтиофенил)фосфин (XXXI, MeS-P-SMe) не может занимать три координационных места. Комплексы $PdX_2(MeS-P-SMe)$ являются неэлектролитами, и, вероятно, в них координационное число палладия равно пяти. Описан четырехкоординационный комплекс $[Pd(MeS-P-SMe)Cl](ClO_4)$ и, по-видимому, шестикоординационный комплекс с двумя молекулами лиганда $[Pd(MeS-P-SMe)_2](ClO_4)_2$ [485, 486].

«Треногообразные» (tripod-shaped) лиганды *трис*-(*o*-метилтиофенил)фосфин (XXXII, $P(SMe)_3$) и *трис*-(*o*-метилтиофенил)арсин (XXXIII, $As(SMe)_3$) образуют комплексы $[PdCl_2L]$, $[PdL_2](ClO_4)_2$ и Pd_2LCl_4 ($L = P(SMe)_3$, $As(SMe)_3$). Координационное число палладия в этих соединениях не известно, но, вероятно, оно превышает 4 [486].

С дифенил-(*o*-дифениларсинофенил)фосфинсульфидом (XXXIV, As-PS) получены комплексы $PdX_2(As-PS)$ ($X = Cl, Br, I, SCN, SeCN$) и $[Pd(As-PS)_2](NO_3)_2$; иодок-комплекс окрашен в пурпурный цвет. Понижение $\nu(P-S)$ в этих соединениях по сравнению с частотой, наблюдаемой



XXXIV

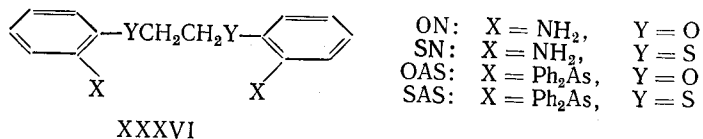


XXXV

в ИК-спектре свободного лиганда, свидетельствует о координации лиганда через мышьяк и серу. Электронные спектры этих комплексов говорят о том, что фосфинсульфид XXXIV создает вокруг палладия более слабое поле лигандов, чем соответствующий фосфин XXXV [487].

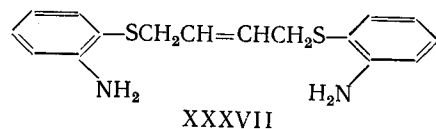
Изучены комплексы Pd(II) с полидентатными лигандами типа XXXVI. С этими лигандами получены комплексы типа PdX_2L ($L = ON, SN, OAS, SAS; X = Cl, Br, I$).

SCN). Все комплексы являются четырехкоординационными, а лиганды занимают по два координационных места.

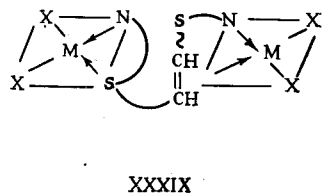
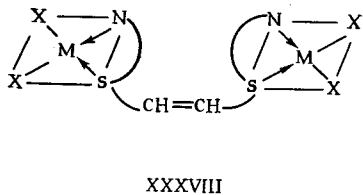


Лиганды ON и OAS соединяют *транс*-положения координационного полиэдра и связаны с металлом через атомы азота и мышьяка соответственно. В комплексах с SN координированы только два атома серы, занимающие *цис*-положения в плоской квадратной структуре. Электронный спектр PdI₂(SAS) почти одинаков со спектром PdI₂(As—SMe); отсюда можно сделать вывод о координации SAS через один атом мышьяка и один атом серы, которые принадлежат одному и тому же бензольному кольцу [488].

С *транс*-1,4-ди-(*о*-аминофенокс)бутеном-2 (XXXVII, chel) образуются нерастворимые двухъядерные комплексы M₂X₄(chel) (M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I, SCN). Эти комплексы легко реагируют с пиридином и третичными арами,



нами, но не с *n*-толуидином. Комплексы палладия окрашены в цвета от желтого до оранжевого; комплексы платины — желтые. Предполагают, что эти комплексы имеют структуру XXXIX, а не XXXVIII, поскольку 1) их реакции говорят о том, что два атома металла находятся в раз-

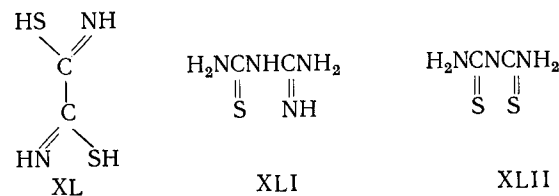


личном окружении, 2) реакция с MeI, в результате которой образуется сульфониевый ион, свидетельствует о неэквивалентности тиоэфирных групп, 3) ИК-спектр указывает на координацию двойной связи [489].

С лигандами, координирующимися через фосфор и серу, *бис*-(дифенилфосфиноэтил)сульфидом Ph₂PCH₂CH₂SCH₂CH₂PPh₂ (PSP) и 1,2-*бис*-(дифенилфосфиноэтил)этаном Ph₂PCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂PPh₂ (PSSP) образуются комплексы [Pd(PSP)X]Y (X = Cl, Br, I; Y = X, ClO₄, BPh₄), [Pd(PSSP)] [PdX₄] и [Pd(PSSP)X]ClO₄ (X = Br, I) [490].

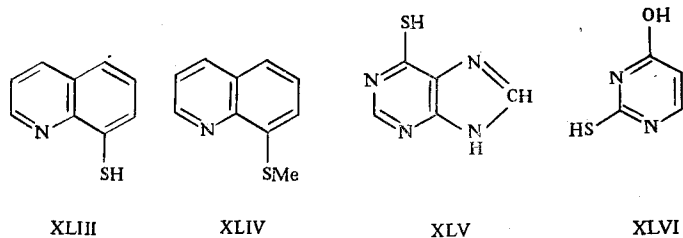
Комплексы с лигандами, содержащими только одну тиольную группу. Существует ряд меркаптокарбоновых кислот, которые способны к отрыву протонов от тиольной группы и от одной или двух карбоксильных групп; в результате такого отрыва появляются би- или тридентатные отрицательно заряженные (с зарядом —2 или —3) лиганды, образующие связи через кислород и серу. К этим кислотам относятся тиогликолевая HSCH₂CO₂H, тиодигликолевая HO₂CCH₂SCH₂CO₂H, β-меркаптопропионовая HSCH₂CH₂CO₂H, меркаптоянтарная HO₂CCH(SH)CH₂CO₂H и тиосалициловая *о*-HSC₆H₄CO₂H и цистеин HSCH₂CH(NH₂)CO₂H. С ними получены растворимые анионные комплексы Pd(II); в растворе установлено существование комплексов разного типа, в том числе и с мостиками [491].

Сдитиооксамидом (рубеноводородной кислотой) и ее N, N'-дизамещенными производными



Pd(II) образует нерастворимые полимерные комплексы [209]. Комплексы Pd(II) с N, N'-*бис*-(2-сульфоэтил)дитиооксамидом изучены спектрофотометрически [492]. Как гуанилтиомочевина (XLI), так и дитиобиурет (XLII) взаимодействуют с Pd(II) с отрывом одного протона от ли-

ганда, продукты реакции — внутрикомплексные соединения [464]. Металлы класса (b) дают с 8-меркаптохинолином (тиооксин, XLIII) и его производными прочные хелатные комплексы.



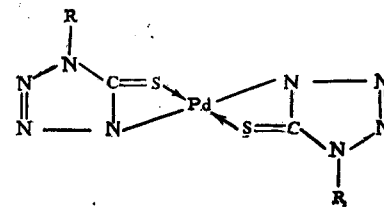
Хелатные комплексы платиновых металлов с 5-хлор- и 5-бром-8-меркаптохинолином более прочны, чем соответствующие комплексы с 8-меркаптохинолином. Прочность хелатных комплексов платиновых металлов с 5-хлор-8-меркаптохинолином убывает в следующем порядке: $Pd > Pt > Rh > Ir > Ru > Os$ [209]. При нагревании $PdX_2(N-SMe)$ ($X = Cl, Br$; $N-SMe = 8$ -метилтиохинолин XLIV) в диметилформамиде происходит S-деметилирование и образуются нерастворимые комплексы с тиоло-мостиками $[PdX(N-S)]_n$ [478].

6-Меркаптопурин (XLV, 6MPH) — важное биологически активное соединение противоопухолевого действия; обнаружено [493], что комплекс $Pd(II) Na_2[Pd(6MP)_2Cl_2] \cdot H_2O$ является эффективным противоопухолевым агентом [493]. Противоопухолевая активность 6-метилмеркаптопурина (6MMP) составляет около 20% активности 6-меркаптопурина; возможно, метильное производное превращается в 6-меркаптопурин в организме [494]. Поскольку предполагалось, что S-деметилированию *in vivo*, возможно, способствуют ионы металлов класса (b), была сделана попытка провести S-деметилирование $PdCl_2(6MMP)$, но при этом удалось выделить только продукты неопределенного состава [495].

Тиоурацил (XLVI, thuH) применялся для лечения гиперфункции щитовидной железы, так как он тормозит синтез тироксина. Комплекс $Pd(II) Pd(thu)_2$ окрашен в коричневый цвет и нерастворим. Последнее его свойство

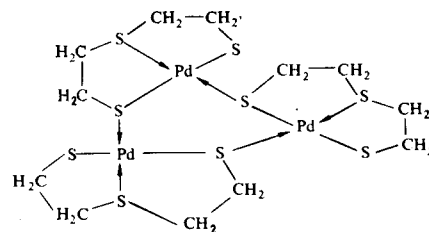
и данные ИК-спектра позволяют предположить, что комплекс имеет полимерное строение с тиоло-мостиками, а лиганд координирован только через серу [495].

С 1-алкилтетразолинттионами-5 Pd(II) образует внутрикомплексные соединения, имеющие, по-видимому, структуру XLVII [496].



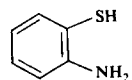
XLVII

Известны комплексы Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Hg(II) с 2,2'-димеркаптодиэтилсульфидом состава 1:1. Комплекс Ni(II) является димерным, а комплекс Pd(II) имеет тримерную структуру (XLVIII). Донорные атомы вокруг каждого из атомов палладия расположены приблизительно в вершинах квадратов, но молекула в целом не плоская: квадраты наклонены по отношению друг к другу, так что точки перегиба приходятся на мостиковые атомы серы [497].

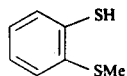


XLVIII

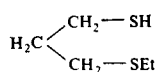
С *o*-аминобензотиолом (XLIX), *o*-метилтиобензотиолом (L), 3-этилтиопропантиолом-1 (LI) и 3-диметиларсинопропантиолом-1 (LII) Ni(II), Pd(II) и Pt(II) образуют внутрикомплексные соединения



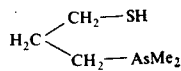
XLIX



L

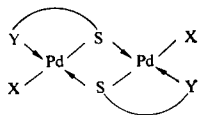


LI

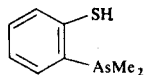
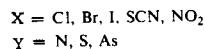


LII

плоской квадратной конфигурации. Комплексы Pd(II) реагируют с $K_2[PdX_4]$ в водно-ацетоновом растворе с образованием содержащих тиоло-мостики комплексов строения LIII, более прочных, чем комплексы с галогено-мостиками [480].



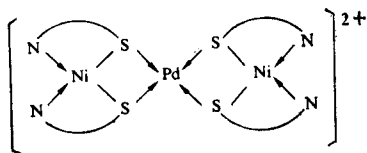
LIII



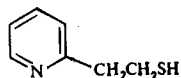
LIV

Комплекс Pd(II) с диметил-*o*-меркаптофениларсином (LIV) получен S-деметилением $PdX_2(As-SMe)_2$, как описано на стр. 221 [478]. Комплекс имеет плоскую квадратную *транс*-конфигурацию; расстояния (Å): Pd—As 2,34, Pd—S 2,30, угол SPdAs составляет 86° [484].

С 2-аминоэтантиолом известно одноядерное внутри-комплексное соединение $[Pd(H_2NCH_2CH_2S)_2]$ и смешанный



LV

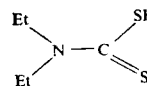


LVI

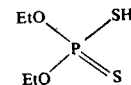
трехъядерный катионный комплекс никеля и палладия с тиоло-мостиками (LV) [498]. 2-(2-Меркаптоэтил)пиридин (LVI, N—SH) образует с палладием желтый мало растворимый мономерный комплекс $[Pd(N-S)_2]$ и оранжевый димер $Pd_2Cl_2(N-S)_2$, имеющий структуру с тиоло-мостиками (LIII, Y = N) [499].

С лигандами, координирующимися через фосфор и серу, общей формулы $R_{3-x}P(CH_2CH_2SH)_x$ (R = H, Et, Ph; x = 1, 2, 3) Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Au(III) образуют плоские квадратные комплексы [490].

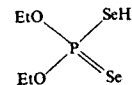
Диэтилдитиокарбаматные, диэтилдитиофосфатные, диэтилдиселенофосфатные и дитиокарбоксилатные комплексы. С анионами диэтилдитиокарбоновой (LVII, dtcH), диэтилдитиофосфорной (LVIII, dtpH) и диэтилдиселенофосфорной (LIX, dspH) кислот синтезированы оранжевые комплексы $Pd(dtc)_2$, $Pd(dtp)_2$ и $Pd(dsp)_2$ [291, 500]. Полоса $\nu(Pd-S)$ в ИК-спектре комплекса $Pd(dtp)_2$ (LX) расположена при 317 cm^{-1} [501]; этот комплекс обладает противоопухолевой активностью и более активен, чем $Ni(dtp)_2$ [502]. С дитиобензойной кислотой (LXI) образуется темно-красно-фиолетовый комплекс $Pd(PhCS_2)_2$, в струк-



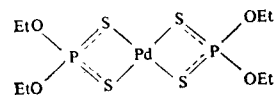
LVII



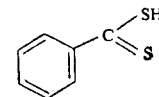
LVIII



LIX



LX



LXI

туре которого все атомы фактически лежат в одной плоскости; палладий имеет искаженную тетрагональную координацию. Четыре атома серы расположены в плоскости на расстоянии от палладия от 2,32 до 2,34 Å, а атом серы соседней молекулы удален на 3,3—3,5 Å [503].

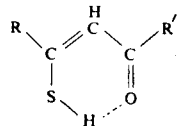
Комплексы с тиопроизводными β -дикетонатов. Металлы класса (b) образуют с моно- β -дикетонами прочные комплексы; в табл. 41 приведены комплексы Pd(II) этого

Таблица 41

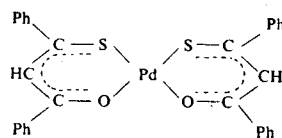
ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С МОНОТИО- β -ДИКЕТОНАМИ [290, 504]

R	R'	Соединение (L=RC(S)= =CHCOR')	Цвет	Т. пл., °C
Me	CF ₃	PdL ₂	Оранжевый	154
2-Тиенил	CF ₃	PdL ₂	Красный	246
Ph	Ph	PdL ₂	Оранжевый	133
Ph	CF ₃	PdL ₂	»	190
Me	CF ₃	PdL ₂ bipy	»	172
Me	CF ₃	PdL ₂ phen	»	195
2-Тиенил	CF ₃	PdL ₂ phen	Красный	181
2-Тиенил	CF ₃	PdL ₂ PPh ₃	Ярко-красный	166
2-Тиенил	CF ₃	PdL ₂ (PPh ₃) ₂	Оранжевый	105
Ph	CF ₃	PdL ₂ bipy	Красный	201
Ph	CF ₃	PdL ₂ phen	Оранжевый	212
Ph	CF ₃	PdL ₂ (PPh ₃) ₂	»	195

типа [290, 504]. Комплекс Pd(II) с 3-меркапто-1,3-дифенил-



LXII



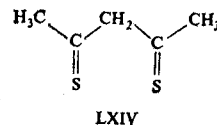
LXIII

пропен-2-оном-1 (LXII, R = R' = Ph) имеет плоскую квадратную *цис*-конфигурацию (LXIII); углы S—Pd—S близки к 90°, а среднее расстояние Pd—S составляет 2,24 Å [505]. В то время как комплексы Pd(II) почти во всех случаях имеют более глубокую окраску, чем их платиновые аналоги, комплексы Pt(II) с моно- β -дикетонами отличаются более темной окраской (ближе к красной области), чем соответствующие комплексы Pd(II). В спектрах поглощения наиболее высокочастотная полоса у комплексов Pd(II) находится при 22 400 см⁻¹ (при R = R' = Ph), а

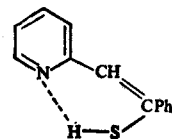
у комплексов Pt(II) — при 19 600 см⁻¹. Эта полоса, вероятно, является полосой переноса заряда M→L_π*. Для комплексов с дитиомалеонитрилом, как и для цианидных комплексов, частота максимума полосы M→L_π* возрастает в следующем ряду: Ni ≈ Pt < Pd [506]. Аналогичная закономерность наблюдается и для хиноксалиндитиола-2,3; комплекс Pd(II) с этим лигандом окрашен в красный цвет, а комплекс Pt(II) — в голубой [507].

Комплексы Pd(II) с моно- β -дикетонами образуют аддукты с 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридиллом и трифенилфосфином (табл. 41). В ИК-спектрах этих аддуктов полоса ν (C=O) лежит в области более высоких частот (1670—1620 см⁻¹) по сравнению с ν (C=O) в спектрах аналогичных аддуктов Ni(II). Сдвиг полосы свидетельствует о том, что моно- β -дикетоны в аддуктах Pd(II) координируются только через атом серы, и, следовательно, координационное число палладия равно 4 [504].

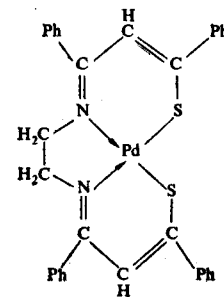
Дитиоацетилацетон (LXIV, SacSacH) в свободном виде не известен, но с этим лигандом получены хелатные комплексы: ярко-красный Pd(SacSac)₂ и пурпурный Pt(SacSac)₂ [508].



LXIV



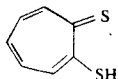
LXV



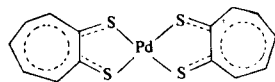
LXVI

С 2-пиколилфенилтиокетонем (LXV) Pd(II) образует прочный комплекс, аналогичный комплексам с моно- β -дикетонами [509]. Такую же структуру имеет желтовато-коричневый комплекс LXVI [509].

Дитиотрополон (LXVII, SSTH) образует фиолетовый мономерный комплекс $\text{Pd}(\text{SST})_2$, который рассматривают как структуру с делокализованными π -связями (LXVIII) [510].



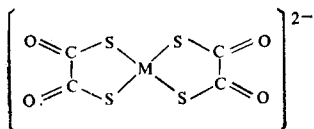
LXVII



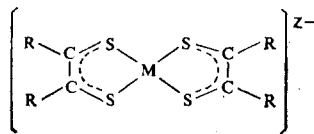
LXVIII

Комплексы металлов с тиолами и тиопроизводными β -дикетонатов недавно рассмотрены в обзоре [511].

Комплексы с α -дителиолами. С дитиооксалат-ионом получены интенсивноокрашенные очень прочные плоские квадратные комплексы (LXIX, $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) [209].



LXIX



LXX

В 1962 г. Шраузер и Мейвег опубликовали данные о первом комплексе из класса соединений, называемых теперь 1,2-дителиоленовыми комплексами; в их работе описан диамагнитный комплекс $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)_2$. В том же году Грей с сотр. сообщили о комплексах $[\text{NBu}_4][\text{M}(\text{MNT})_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{MNT} =$ малеонитрилдитиолят-ион). В 1963 г. Холм и сотр. указали на родство комплекса никеля, описанного Шраузером, и комплексов с MNT и сообщили о трех рядах комплексов, связанных между собой электронными переходами, общей формулы LXX при $R = \text{Ph}, \text{CF}_3$, $M = \text{Ni}$, $z = 0, -1, -2$; при $R = \text{CN}$, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Au}$, $z = -1$ [512]. С тех пор опубликовано большое число работ, посвященных этим интересным соединениям; их свойства и строение обсуждаются в четырех обзорах [209, 459, 513, 514].

Таблица 42
1,2-ДИТИОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ [512, 514]

Соединение ^a	Цвет	Т. пл., °C
$[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]$	Зеленый	155—158
$[\text{NEt}_4][\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]$	Темно-красный	275 с разл.
$[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]$	Бледно-зеленый	248—251
$[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]^6$	Красновато-коричневый	245—247
$[\text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^b$	Оранжевый	132 с разл.
$[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]$	Голубой	—
$[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_2(n\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\}_2]$	—	294
$[\text{NPr}_4]_2[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNCN})_2]^f$	Желтый	178
$[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}(\text{CS}_3)_2]^g$	Коричневато-красный	178
$[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)]$	Бледно-розовый	—
$[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)]$	Ярко-розовый	—
$[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]^d$	—	—
$[\text{Pd}_2\text{S}_4\text{C}_4\text{Ph}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2]^d$	Зеленый	282 с разл.

^a Все соединения, кроме указанных особо, диамагнитны.

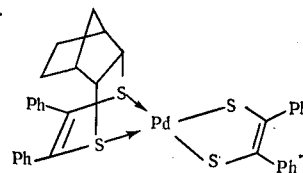
^b $\mu = 1,7$ м. Б.

^v Магнитный момент не измерен.

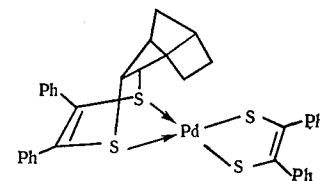
^f Fackler I. P., Coucouvanis D., J. Am. Chem. Soc., 88, 3913 (1966).

^d Mayweg V. P., Schrauzer G. N., Chem. Commun., 1966, 640.

В табл. 42 приведены комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ этого класса. В таблицу включены также комплексы с тритиокарбонат CS_3^{2-} и N -цианодитиокарбимат-ионами $\text{NCN}=\text{CS}_2^{2-}$; пока что комплексы с этими ионами не удалось восстановить до других анионных частиц. Комплексы, содержащие один дитиолят-ион и две молекулы фосфина, можно получить с помощью замещения одного координированного дитиолят-иона на две молекулы фосфина. Интересен аддукт $\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2$ с норборненом; строение его, по-видимому, отвечает структуре LXXI или LXXII [513].



LXXI



LXXII

Полярографическое поведение, ИК-, электронные и ЭПР-спектры некоторых дитиолятных комплексов Pd(II) изучены авторами работ [459, 513, 514].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Известно большое число комплексов палладия с лигандами, координирующимися через азот, поскольку связь Pd—N довольно прочна. Описаны комплексы типа $[Pd(am)_4]^{2+}$, $[Pd(am)_2X_2]$ и $[Pd(amX)_2]_2$ ($am = NH_3$, амин, $1/2$ диамина). Комплексы палладия значительно более лабильны, чем комплексы платины. Это наглядно видно из того факта, что при прибавлении соляной кислоты соединения типа $[Pd(am)_4]Cl_2$ с легкостью превращаются в комплексы $[Pd(am)_2Cl_2]$, в то время как в случае платины такой переход осуществляется только в жестких условиях. Для палладия известно только несколько примеров *цис*—*транс*-изомерии, в случае платины такие примеры весьма многочисленны.

Полосы валентных колебаний связей Pd—N. Полосы валентных колебаний связей металл—азот часто слабы, и их однозначное отнесение вызывает трудности. Для $[M(NO_2)_4]^{2-}$ и $[M(NH_3)_4]^{2+}$ значения $\nu(M—N)$ у комплексов платины выше, чем у палладиевых аналогов, в то время как для $\nu(M—X)$ справедлива обратная закономерность. В табл. 43 приведены значения $\nu(Pd—N)$ для различных комплексов [106]. Значения частот колебаний связи (N—H) в *транс*-[L, $amCl_2$] ($M = Pd, Pt$) говорят о наличии взаимодействия связей N—H и не участвующих в образовании связей *d*-электронов металла [466].

Комплексы тетраминового типа. Синтез солей $[Pd(NH_3)_4]X_2$ не вызывает никаких затруднений; известны соли с анионами $X = F, Cl, Br, I, NO_3, AuCl_4; 2X = SO_3, SO_4, CO_3, PdCl_4, PdCl_6, PdBr_4, Pd(SCN)_4, PtCl_4, CuCl_4, OsCl_6$ [426]. Ион $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ бесцветен. Свободное основание $[Pd(NH_3)_4](OH)_2$ можно получить в виде бесцветных кристаллов, действуя на серноокислую соль $Va(OH)_2$. Розовая соль $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ изоструктурна зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$; величина расстояния Pd—Pd (около 3,3 Å) и дихроизм соли подтверж-

Таблица 43
ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗЕЙ ПАЛЛАДИЙ—АЗОТ

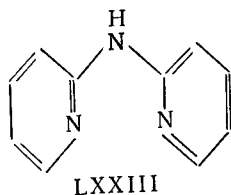
Соединение	$\nu(Pd—N),$ см ⁻¹	Соединение	$\nu(Pd—N),$ см ⁻¹
$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	498	$[PdCldien]Cl$	557 $\nu_{асимм}$
$[Pden_2]Cl_2$	585		486 $\nu_{симм}$
	521		517 $\nu(Pd—N')^a$
$[PdenCl_2]$	561	$[PdBrdien]Br$	555 $\nu_{асимм}$
	539		487 $\nu_{симм}$
<i>транс</i> - $[PdCl_2(NH_3)_2]$	496		511 $\nu(Pd—N')$
<i>транс</i> - $[PdBr_2(NH_3)_2]$	494	$[PdIdien]I$	554 $\nu_{асимм}$
<i>транс</i> - $[PdI_2(NH_3)_2]$	486		488 $\nu_{симм}$
<i>цис</i> - $[PdCl_2(NH_3)_2]$	495		499 $\nu(Pd—N')$
	476	$K_2[Pd(NO_2)_4]$	363
			330

^a N' в *транс*-положении к X.

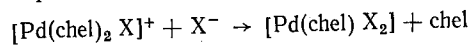
дают наличие взаимодействия между атомами палладия [447].

Известны аналогичные комплексы $[Pd(am)_4]Cl_2$ и $[Pd(am)_4][PdX_4]$ с аминами ($X = Cl, Br; am = MeNH_2, EtNH_2, iso-BuNH_2, py$) [426]. При хранении бесцветные соли $[Pd(am)_4]Cl_2$ постепенно теряют амин и переходят в желтые комплексы *транс*- $[PdCl_2am_2]$. Значения констант образования (lgK_n) для $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ равны 9,6; 8,9; 7,5 и 6,8, а для $[Pdpy_4]^{2+}$ значения lgK_n примерно на 1,5 ниже [515].

С этилендиамином и пропилендиамином (pn) образуются комплексы $[Pden_2]X_2$ ($X = Cl, ClO_4; 2X = PdCl_4, PdBr_4, PdBr_6$) и $[Pdpn_2]Cl_2$. Для $[Pden_2]^{2+}$ $lg\beta_2$ равен 26,9 [460]. Известен депротонированный этилендиаминовый комплекс $[Pden(en-H)]I$, который в мягких условиях метилируется с помощью MeI [516]. С двумя молекулами 2,2'-дипиридилимины (LXXIII) образуется внутрикмплексное соединение $[Pd(C_{10}H_8N_3)_2]$, в котором четыре донорных атома азота лежат строго в одной плоскости, а лиганды имеют сильно изогнутую форму [517].



Получены ярко-желтые комплексы $[Pdphen_2](ClO_4)_2$ и $[Pdbipy_2](ClO_4)_2$. Их можно перекристаллизовать из воды, но в растворе под действием галогенид-ионов они легко переходят в неэлектролиты $[PdchelX_2]$ ($chel = phen, bipy$) [518]. При кондуктометрическом титровании перхлоратов $[Pd(chel)_2](ClO_4)_2$ ионами X^- ($X = Cl, Br, I$) в нитробензоле и нитрометане первый перегиб на кривой титрования наблюдается после прибавления одного эквивалента галогенид-иона вследствие образования ионов $[Pd(chel)_2X]^+$. Второй перегиб происходит после прибавления второго эквивалента галогенид-иона. Спектральные данные показывают, что в нитробензоле образуется $[Pdbipy_2I_2]$, но в более полярном растворителе — нитрометане идет реакция [446]:



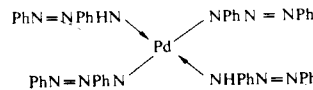
При плоскостной координации двух молекул фенантролина или дипиридила возникает значительное несвязанное взаимодействие между атомами водорода расположенных друг против друга лигандов. В случае октаэдрических комплексов *цис*-изомер $[M(chel)_2X_2]^{n+}$ вследствие этих стерических затруднений оказывается более устойчивым, чем *транс*-изомер. Можно ожидать, что в растворе ионы $[Pd(chel)_2]^{2+}$ существуют в одной из сольватированных форм $[Pd(chel)_2(растворитель)]^{2+}$ или $[Pd(chel)_2(растворитель)_2]^{2+}$, в которых отсутствует первоначальная квадратная координация гетероциклов. Вероятно, молекулы $[Pd(chel)_2X_2]$ имеют *цис*-конфигурацию [446].

Недавнее рентгеноструктурное исследование $[Pdphen_2](ClO_4)_2$ показало [519], что в этом комплексе нарушена плоскостная координация вокруг палладия, молекулы лигандов вследствие пространственных затруднений несколько согнуты относительно их оси второго порядка. Описаны бесцветные смешанные комплексы

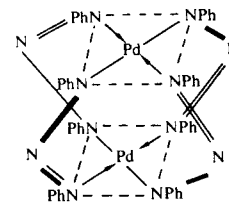
$[Pd(chel)am_2](ClO_4)_2$ ($am = NH_3, py, \frac{1}{2} en$) [518]. Синтезирован бесцветный $[Pd(den)py](ClO_4)_2$ ($den =$ диэтилтриамин $NH(CH_2CH_2NH_2)_2$) [515].

С тетрадентатным лигандом β, β', β'' -триаминотриэтиламином $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ (*tren*), способным занять все координационные места в квадрате, образуется комплекс $[Pdtren]I_2$, незначительно растворимый в воде [427].

С 1,3-дифенилтриазеном (*dptH*), известным также как диазоаминобензол, получены мономерный $[Pd(dpt)_2(dptH)_2]$ и димерный $[Pd_2(dpt)_4]$ комплексы структуры LXXIV и LXXV соответственно [447].



LXXIV



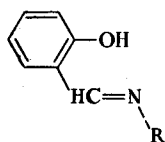
LXXV

N, N'-бис-(2-аминоэтил)-1,4-диазациклогептан (*baeda*) выступает в качестве тетрадентатного лиганда в комплексе $[Pd(baeda)](ClO_4)_2$ [520].

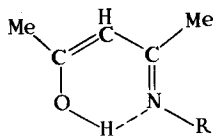
Получен ряд комплексов с тетрадентатными лигандами, содержащими депротонированную амидогруппу: с *N, N'*-ди-(2-аминоэтил)малонамидом образуется $Pd\{CH_2(CONCH_2CH_2NH_2)_2\} \cdot 3H_2O$; с *N, N'*-ди-(3-бензиламинопропил) оксамидом — $Pd\{CH_2(CON[CH_2]_3NHCH_2Ph)_2\}$, а с *N, N'*-ди-(*S*-этилмеркаптоацетил)-1,3-диаминопропаном — $Pd\{CH_2(CH_2NCOCH_2SEt)_2\}$. Комплексы неэлектролиты получены также с лигандами $H_2NCOCH_2S[CH_2]_nSCH_2CONH_2$ ($n = 2, 3$) [521].

С катионным лигандом $Me_3N^+CH_2CH_2CH_2NH_2$ (L^+) получены интересные комплексы $[M(L^+)_4](ClO_4)_6$ ($M = Cu, Zn, Cd, Pd$) [522]. Катионный комплекс мезо-стильбендиамин-*изо*-бутилендиаминпалладий(II) расщеплен на оптические изомеры тем же методом, что и соответствующий комплекс Pt(II), это однозначно доказало пло-

скую квадратную конфигурацию комплексов Pd(II)* [427].
 Комплексы с шиффовыми основаниями. Pd(II) образует с салицилальдимидами (LXXVI; R = циклогексил, *изо-Pr*, *втор-Vu*, *трет-Vu*) внутрикомплексные соединения, у которых наблюдаются отклонения от плоского квадратного строения [523].



LXXVI



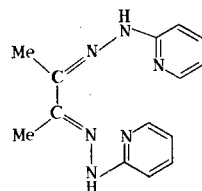
LXXVII

Рентгеноструктурный анализ ди-(N-этилсалицилальдимин)-палладия(II) показал, что комплекс имеет плоскую квадратную *транс*-конфигурацию, но хелатные кольца не являются плоскими [624].

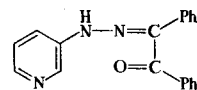
Как правило, трудно выделить комплексы 3d-металлов с β-кетимидами (LXXVII) на основе ацетилацетона и аминов. Однако комплексы Pd(II) с такими лигандами (LXXVII; R = Me, Et, *n-Pr*, *n-Vu*, Ph, бензил, *о*-, *п*-, *м*-толил, *о*, *о'*-ксилидил) получаются легко с помощью или 1) реакции Pd(асас)₂ с аминами, или 2) реакции β-кетимина с K₂[PdCl₄] и KOH [523]. С *бис*-(ацетилацетон)этилендиамин Pd(II) образует желтое внутрикомплексное соединение [427].

Бутандион-2,3-*бис*-(2-пиридилгидразон) (LXXVIII) в зеленом комплексе [PdL]Cl₂ · 0,5H₂O выступает как тетраденатный лиганд. Бензилмоно-(2-пиридил)гидразон (LXXIX) и аценафтохинонмоно-(2-пиридил)гидразон (LXXX) теряют протон при иминном азоте и выступают как триденатные лиганды, образуя красновато-пурпурные комплексы [PdLCl] [525].

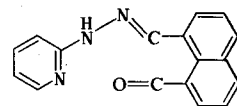
* Возможность расщепления этого комплекса на энантиомеры именно при условии плоской, а не тетраэдрической координации Pd(II) определяется особым выбором лигандов; для большинства комплексов с плоской квадратной конфигурацией такая возможность отсутствует, поскольку они ахиральны.— *Прим. ред.*



LXXVIII

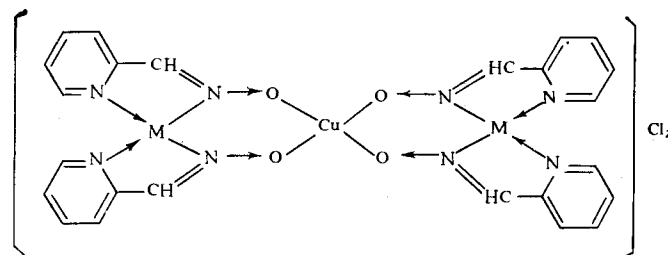


LXXIX



LXXX

цис-бис-(Пиридин-2-альдоксимато)палладий(II) и *цис-бис*-(пиридин-2-альдоксимато)платина(II) могут выступать в качестве лигандов, координирующихся через кислород, и образуют трехъядерные комплексы типа LXXXI [526].



LXXXI: M = Pd, Pt

Реакция *бис*-(ацетилацетон)этилендииминопалладия(II) с азотной кислотой изучена авторами работы [527].

Комплексы диаминового типа. Известно большое число комплексов типа PdV₂X₂ (V = амин, 1/2 диамин). Комплексы этого типа можно синтезировать фактически с любым амином и любым отрицательно заряженным лигандом, например Cl⁻, NO₂⁻ и т. д. Обычно их получают, прибавляя амин к раствору K₂[PdX₄] и поддерживая при этом нейтральную или кислую среду. Комплексы диаминового типа мало растворимы в воде; *цис-транс*-изомерия известна для них только в нескольких случаях.

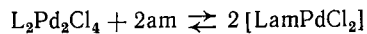
Описаны диамины [Pd(NH₃)₂X₂] с X = F, Cl, Br, I, CN, SCN, NO₂, NO₃, CNO, 2X = SO₃, SO₄, CO₃, C₂O₄ [426]. При действии ацетата аммония на спиртовой раствор, содержащий ион [PdCl₄]²⁻, при -15°C осаждается жел-

товато-зеленый *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] [528]. Получен также *цис*-[Pd(NH₃)₂Br₂]. В ИК-спектрах *транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] и *транс*-[Pd(NH₃)₂Br₂] наблюдается единственная полоса $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ при 493 и 488 см⁻¹ соответственно, а в спектрах *цис*-изомеров в этой области присутствует по две полосы: у *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] при 492 и 473 см⁻¹, а у *цис*-[Pd(NH₃)₂Br₂] при 478 и 459 см⁻¹. У *транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] полоса $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ лежит при 323 см⁻¹, а у *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] наблюдаются две полосы — при 320 и при 312 см⁻¹ [529]. Сообщалось о получении *цис*-[Pd(NH₃)₂(NO₂)₂], однако это сообщение оказалось ошибочным, поскольку рекомендованный метод синтеза дает только [Pd(NH₃)₃NO₂]Cl.

Описаны следующие комплексы диаминового типа: [Pd(RNH₂)₂X₂] и [Pd(R₂NH)₂X₂] (R = Me, Et, *изо*-Pr, *н*-Bu, *изо*-Am; X = Cl, Br, I); [Pd(PhNH₂)₂X₂] (X = Cl, Br, I); [Pd(PhNHR)₂X₂] (R = Me, Et; X = Cl, Br); [PdV₂Cl₂] (B = *о*-, *м*-, *п*-нитроанилин, *п*-анизидин, -фенетедин, бензилиденанилин, толуидин, *о*-, *м*-, *п*-ксилидин, бензиламин, дибензиламин, α -фенилэтиламин, α - и β -нафтиламин, хиолин, бензонитрил) [426].

Известны комплексы с пиридином и его производными [PdV₂X₂] (B = пиридин, α -, β - и γ -пиколин, лутидин, коллидин, пиперидин; X = Cl, Br, I или NO₃). Известны как *цис*-, так и *транс*-[Pdpy₂X₂] (X = Cl, Br) [426]. *цис*-[Pdpy₂Cl₂] можно получить, действуя на [Pd(PhSCH₂CH₂SPh)₂Cl₂] пиридином [530]. В желтых комплексах *транс*-[PdV₂Cl₂] (B = 2-, 3- и 4-цианпиридин) лиганд связан через азот пиридинового цикла [531].

Димерные комплексы L₂Pd₂Cl₄ с хлоро-мостиками (L = амин, R₃P, R₃As, R₃Sb, R₂S, R₂Se или R₂Te) взаимодействуют с аминами:



Однако мономерный продукт реакции можно выделить только в тех случаях, когда донорным атомом L является фосфор или мышьяк. Если же донорный атом L — азот, сера, селен или теллур, происходит диспропорционирование образовавшегося комплекса:

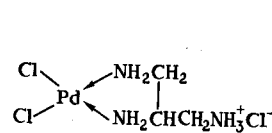


Если L — олефин, немедленно происходит разложение [532].

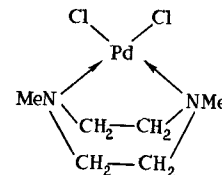
Известны комплексы с диаминами, способными к образованию пяти- или шестичленных колец. Эти комплексы относятся к типу [PdBX₂] (B = этилендиамин, N, N'-дифенилэтилендиамин, N, N, N', N'-тетрафенилэтилендиамин, 1,2-диаминопропан, 2-фенилтриметилендиамин, изобутилендиамин, *о*-фенилендиамин, N, N, N', N'-тетраметил-*о*-фенилендиамин, *о*-толуиленидиамин; X = Cl, Br и иногда I) [426, 466].

С 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем образуются очень прочные, умеренно растворимые комплексы [Pd(chel)X₂] (chel = phen, bipy; X = Cl, Br, I, SCN, NO₂; 2X = C₂O₄) [518].

В комплексе LXXXII 1,2,3-триаминопропан выступает в роли бидентатного лиганда, а некоординированная аминогруппа присутствует в протонированной форме [426].



LXXXII



LXXXIII

Рентгеноструктурный анализ дихлоро-комплекса с диметилпиперазином показал, что этот лиганд образует хелатный цикл (LXXXIII). Расстояния Pd—Cl и Pd—N равны соответственно 2,30 и 2,00 Å. Угол Cl—Pd—Cl составляет 92°, а угол N—Pd—N — только 72° [533].

С этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTAH₄) получен комплекс [Pd(EDTAH₄)Cl₂], который имеет плоскую квадратную структуру, причем EDTAH₄ координирована через два атома азота [534].

С глицином палладий образует более прочный хелатный комплекс, чем 3d-ионы двухвалентных металлов [464]. С этим лигандом выделены светло-желтое *цис*- и желтое *транс*-внутрикомплексные соединения [427]. При нагревании водного раствора *цис*-изомера он переходит в *транс*-изомер. Желтоватые внутрикомплексные соединения с ан-

траниловой и 3-аминонафтоной-2 кислотой, вероятно, имеют *транс*-конфигурацию [535].

Моноамины. Комплексы этого типа весьма немногочисленны. Сообщалось о соединениях $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$ и $[\text{K}[\text{Pd}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\}\text{Cl}_2]]_2$ [426]. Известно только несколько димерных комплексов типа $[\text{PdLX}_2]_2$, где L = амин, но для L = R_3P или R_3As число таких соединений значительно [532].

Нитро-комплексы. Соединение $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ можно выделить в виде ярко-желтых кристаллов из раствора, содержащего Pd(II), после обработки KNO_2 . Расстояние Pd—N в этом комплексе равно 2,10 Å [533]. Комплекс $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)]$ выделен из раствора $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, обработанного азотной кислотой [536].

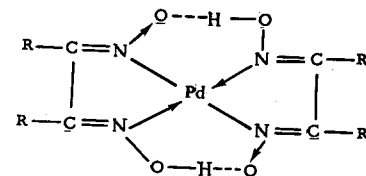
Синтезированы комплексы *транс*- $[\text{PdL}_2(\text{NO}_2)_2]$ (L = 4-*н*-амилпиридин, *н*- Bu_3P , Ph_3P , *н*- Bu_3As , Ph_3As , Ph_3Sb , *н*- Bu_2S , *н*- Pr_2Se , *н*- Pr_2Te , ру, $\frac{1}{2}\text{bipy}$, $\frac{1}{2}\text{phen}$) и изучены их ИК-спектры. Обнаружена корреляция между способностью L к образованию π -связи и частотой $\nu(\text{N—O})$. В мостиковом ди- μ -нитро-комплексе $(\text{н-Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_4$ содержатся мостики Pd—N(O)—O—Pd. Вследствие наличия мостиковых NO_2 -групп в ИК-спектре этого комплекса появляются сильные полосы при 1475 и 1238 см^{-1} в дополнение к полосам валентных колебаний нитрогруппы при 1420 и 1330 см^{-1} , которые наблюдаются также в мостиковом ди- μ -хлоро-комплексе $(\text{н-Bu}_3\text{As})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2$ и в комплексе с мостиковой оксалатогруппой $(\text{н-Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_2$ [537].

Роданидные комплексы с координацией через азот. Как правило, роданид-ион образует связь с Pd(II) через серу, однако на характер связи роданид-иона в комплексах $\text{ML}_2(\text{SCN})_2$ (M = Pd, Pt; L = амин, $\frac{1}{2}$ диамин, R_3P , R_3Sb) могут влиять стерические факторы, в результате чего в одной группе этих комплексов осуществляется координация через серу, а в другой — через азот. Рентгеноструктурный анализ показал, что SCN-группы в $[\text{Pd}(\text{н-Pr}_3\text{P})_2(\text{NCS})_2]$ связаны через азот. В соединениях $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Pd}(\gamma\text{-pic})_2(\text{SCN})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{dienSCN})^+(\text{rodanogruppy})_2]$ связаны через серу, а в $[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Pdpy}_2(\text{NCS})_2]$ и $[\text{PdEt}_4\text{dienNCS}]^+$ — через азот. В при-

сутствии лигандов, образующих π -связи, для родано-группы характерна координация через азот, кроме того, имеют значение и стерические факторы, что видно на примере комплекса с Et_4dien [209].

Азидные комплексы. Известно несколько азидо-комплексов. При реакции азид-иона с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в ацетоновом растворе, подкисленном HCl, образуются комплексы $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ и $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. Описано несколько интересных реакций азидных комплексов Pd(II) [538]. Фосфиновый комплекс $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ реагирует с CO с образованием $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2]$. При взаимодействии нитрилов с *транс*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ образуются тетразолато-комплексы $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CR})_2]$, обладающие высокой термической устойчивостью. Димерный комплекс с азидомостиком $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{N}_3)_2]_2$ можно получить при нагревании $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$ в тетралине. При действии на $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]\text{BF}_3$ в CH_2Cl_2 образуется катионный комплекс с азидомостиком $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}_2(\text{N}_3)_2](\text{BF}_4)_2$.

Комплексы с оксимами. С депротонированными α -диоксимами палладий образует ярко-желтые внутрикомплексные соединения LXXXIV, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах. Известны следующие α -диоксиматы Pd(II) [426]:



LXXXIV

Диметилглиоксим	R = R' = Me
Метилэтилглиоксим	R = Me; R' = Et
Метил- <i>н</i> -пропилглиоксим	R = Me; R' = <i>н</i> -Pr
Метилизобутилглиоксим	R = Me; R' = <i>изо</i> -Bu
Дифенилглиоксим (бензильдиоксим)	R = R' = Ph
Метилбензильглиоксим	R = Me; R' = PhCH ₂
Метилглиоксиглиоксим	R = Me; R' = OH

Комплекс с метилбензилглиоксимом получен в виде двух изомерных форм: α (т. пл. 207—208°C) и β (т. пл. 175°C), которые рассматривались как *цис*- и *транс*-изомеры.

Более детально изучен *бис*-(диметилглиоксимато) палладий, используемый для количественного определения палладия; чтобы результаты анализа были более точными, осадок комплекса после промывки необходимо прокалить до металла*. *бис*-(Диметилглиоксиматы) палладия и платины изоморфны комплексу никеля, в структуре которого плоские молекулы располагаются друг над другом таким образом, что атомы никеля образуют в кристалле бесконечные цепи. Близость атомов никеля друг к другу ($\sim 3,25 \text{ \AA}$) заставляет предположить наличие связи металл—металл, однако необычная кристаллическая структура, возможно, обусловлена наиболее выгодной упаковкой, а не образованием такой связи [539]. В спектрах комплексов Pd(II) с α -диоксимами в твердом состоянии в видимой области наблюдается полоса, отсутствующая в спектрах растворов. Положение максимума полосы, наблюдаемой у твердых комплексов, смещается в низкочастотную область по мере уменьшения расстояния металл—металл; тот же эффект наблюдается при воздействии высокого давления. Спектры поглощения диоксиматов палладия обсуждались многими авторами, но трактовка их до настоящего времени остается спорной [449].

«Двойные» комплексы, в состав которых входят атомы двух металлов — NiPd(DMG)₄ (оранжевый), NiPt(DMG)₄ (темно-коричневый) и PdPt(DMG)₄ (коричневый) — получены при охлаждении горячего диметилформамидного раствора, содержащего стехиометрические количества исходных диметилглиоксиматов. Спектр отражения твердого NiPd(DMG)₄ существенно отличается от спектра смеси 1:1 тщательно измельченных Ni(DMG)₂ и Pd(DMG)₂. Двойные комплексы изоморфны обычным комплексам M(DMG)₂, расстояния металл—металл в них равны $3,23—3,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Рентгеноструктурное исследование показало, что кристаллы двойных комплексов не смешанные, а однородные, т. е. можно выбрать ячейку, отражающую строение всего моно-

* См. примечание редактора на стр. 50.

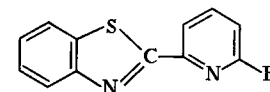
кристалла, в котором молекулы диметилглиоксиматов обоих металлов упакованы в статистическом порядке [539].

При действии ацетилхлорида на соединения M(DMG)₂ (M = Pd, Pt) образуются соединения M(DMGH)Cl₂ [540]. В некоторых диметилглиоксиматах протон, участвующий в водородной связи, можно заместить на атом бора. С борорганическими кислотами образуются умеренно растворимые комплексы [M(DMGBR₂)₂] (M = Ni, Pd, Cu, Zn, Pb) [541]. Получены комплексы состава Pd(DPG)₂X (DPGH = дифенилглиоксим; X = Br, I). Эти комплексы являются клатратными соединениями; в них молекулы галогенов X₂ расположены в каналах, образованных фенильными группами и параллельных стойкам из молекул Pd(DPG)₂ [542]. С диметил- и диэтиламинопроизводными диметилглиоксима Pd(II) образует внутриклеточные соединения; третичные аминогруппы не координируются с палладием и могут быть протонированы с образованием аммонийных солей [543].

бис-Хелатные комплексы Pd(II) получены с α -оксимо- β -замещенными гидразонами ацетоацетариамидов MeC(=NNHR')C(=NO)CONHR (R = *n*-MeC₆H₄, *o*-, *m*-ClC₆H₄, *o*-, *n*-MeOC₆H₄, *n*-EtOC₆H₄, 2,4-(MeO)₂C₆H₃; R' = NH₂CO, NH₂CS, PhCO, *o*-HOOC₆H₄CO) [543].

Синтезированы комплексы [PdL₂X₂] (L = монооксим типа ацетоксима; X = Cl, Br, NO₂); они умеренно устойчивы в твердом состоянии, но в водном растворе постепенно разлагаются с образованием осадка металлического палладия [544]. Кроме того, известен комплекс с бензоилпиридиноксимом C₅H₄NC(OH)Ph [426].

Другие комплексы с *N*-лигандами. С α -дииминном 2-(2-пиридил) бензотиазолом (LXXXV, R = H, pbt) получены комплексы [PdX₂pbt] (X = Cl, Br, SCN, NO₂) [545]. В сульфато-комплексе [PdSO₄pbt(H₂O)] содержится монодентатная сульфатогруппа, в то время как в комплексе



LXXXV

$\text{PdSO}_4 \cdot \text{mpbt}$ (mpbt = LXXXV при $R = \text{Me}$), по данным ИК-спектроскопии, сульфатогруппа является мостиковой [546].

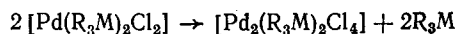
При взаимодействии нитрит-иона и аммиака с $\text{Pd}(\text{acac})_2$ при pH 7 образуется иминопроизводное, тогда как при взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Pd}(\text{acac})_2$ в уксусном ангидриде происходит нитрование центрального атома углерода ацетилацетона с образованием мононитро- и динитропроизводных [547].

Фталоцианиновый комплекс Pd(II) можно получить из PdCl_2 и фталоцианина лития. Известны также хлорозамещенные производные этого комплекса [548].

Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

Комплексы с монодентатными лигандами. С третичными фосфинами, арсинами и стибинами Pd(II) образует прочные комплексы $[\text{Pd}(\text{R}_3\text{M})_2\text{X}_2]$, но комплексы со стибинами несколько менее прочны по сравнению с комплексами с фосфинами и арсинами. Они растворимы в неполярных растворителях, имеют четкие температуры плавления и легко подвергаются перекристаллизации. Согласно данным по дипольным моментам, комплексы с фосфинами и арсинами имеют *транс*-конфигурацию, но в растворах комплексов со стибинами может содержаться до 40% *цис*-изомера, который можно выделить из раствора, используя его более низкую растворимость. В табл. 44 перечислены комплексы с монодентатными фосфинами, арсинами и стибинами [426, 549—551]. В роданидных комплексах, содержащих фосфины, роданогруппа связана через азот, в то время как в $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\text{SCN})_2]$ роданогруппа связана через серу [209].

Двухъядерные комплексы с монодентатными лигандами. При кипячении комплексов $[\text{Pd}(\text{R}_3\text{M})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) в спирте отщепляется один из нейтральных лигандов и образуются димерные комплексы с хлоро-мостиками:



Комплексы с мостиками можно получить также по реакции

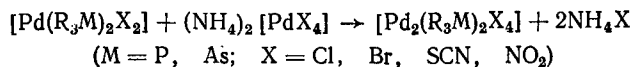
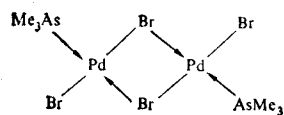


Таблица 44

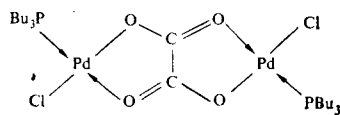
КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ФОСФИНАМИ, АРСИНАМИ И СТИБИНАМИ

Комплекс	Цвет
$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{Ph}_2\text{PH})_2]$	Семужно-розовый
$[\text{Pd}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]$	Желтый
$[\text{Pd}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2\text{Cl}_2]$	Белый
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$	Желтый
	($R = \text{Me}, \text{Et}$)
	($R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-Am}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$;
	$\text{R}_3 = \text{Et}_2\text{Ph}, n\text{-Bu}_2\text{Ph}$)
$[\text{Pd}(\text{R}_2\text{PH})_2\text{Cl}_2]$	Бледно-желтый
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Br}_2]$	Оранжевый
	($R = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}_2 = \text{EtPh}$)
	($R = \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$;
	$\text{R}_3 = \text{Et}_2\text{Ph}$)
$[\text{Pd}(\text{R}_2\text{PH})_2\text{Br}_2]$	Желтый
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}_2]$	Оранжевый
$[\text{Pd}(\text{R}_2\text{PH})_2\text{I}_2]$	От желтого до красно-вато-оранжевого
	($R = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}_2 = \text{EtPh}$)
	($R = \text{Et}, \text{изо-Pr}, n\text{-Bu}$)
	($R = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}_2 = \text{EtPh}$)
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})_2(\text{NCS})_2]$	Желтый
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})_2(\text{NO}_2)_2]$	»
	($R = \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{Ph}$)
	($R = \text{Et}, n\text{-Bu}$;
	$\text{R}_3 = \text{Et}_2\text{Ph}$)
$[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{NO}_3)_2]$	»
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Cl}_2]$	От желтого до оранжевого
	($R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-Am}$;
	$\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$)
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$	Оранжевый
	($R = \text{Me}, n\text{-Pr}$;
	$\text{R}_3 = \text{MePh}_2]$
$[\text{Pd}(\text{MePh}_2\text{As})_3\text{Br}] \text{Br}$	Оранжевый
$[\text{Pd}(\text{MePh}_2\text{As})_2\text{I}_2]$	Оранжево-коричневый
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{As})_2(\text{NO}_2)_2]$	Желтый
$[\text{Pd}(\text{Me}_3\text{As})_2(\text{NCS})_2]$	»
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_2]$	»
	($R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{Ph}$)
$[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\text{SCN})_2]$	»
$[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})\text{amCl}_2]$	Оранжево-желтый
	($R = \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{OMe}, \text{OPh}$;
	$\text{am} = n\text{-толуидин}, \text{пиперидин}$)
$[\text{Pd}(n\text{-Pr}_3\text{P})\text{amI}_2]$	Красный
$[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{As})\text{amCl}_2]$	Оранжево-желтый
	($\text{am} = n\text{-толуидин}$)
	($\text{am} = \text{пиперидин}$)

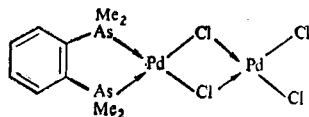
Рентгеноструктурный анализ $[\text{Pd}_2(\text{Me}_3\text{As})_2\text{Br}_4]$ показал, что этот комплекс имеет симметричную *транс*-структуру (LXXXVI), в которой все расстояния Pd—Br равны 2,45 Å, а угол Br—Pd—Br составляет 86°. Оксалато-комплекс $[\text{Pd}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ имеет структуру LXXXVII; расстояние Pd—Pd равно 5,48 Å (в комплексах с хлоромостиками расстояние Pd—Pd равно 3,4 Å).. Попытки синтезировать несимметричные комплексы с галогено-мостиками типа XXXVIII оказались неудачными.



LXXXVI



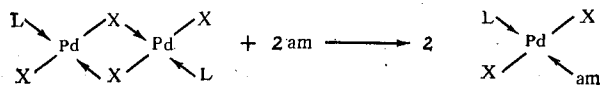
LXXXVII



LXXXVIII

В табл. 45 перечислены двухъядерные комплексы Pd(II), содержащие фосфины, арсины и стибины [426, 532]. Известны двухъядерные комплексы, в состав которых, помимо палладия, входит другой металл, например $[\text{Pd}(\text{Pr}_3\text{As})_2\text{Br}_4\text{Hg}]$ и $[\text{Pd}(\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{SnCl}_4]$ [552].

Галогено-мостики в комплексах типа LXXXVI можно расщепить действием нейтральных лигандов (*am*), например *n*-толуидином или пиперидином, однако продукт реакции (LXXXIX) удается выделить только в тех случаях, когда $L = \text{R}_3\text{P}$ или R_3As [532].



LXXXIX

Таблица 45

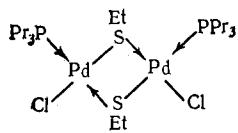
ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II)
С МОНОДЕНТАТНЫМИ ФОСФИНАМИ, АРСИНАМИ И СТИБИНАМИ

Комплекс ^a	Цвет
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2^*(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]$	Коричневый
$[\text{Pd}_2\text{Br}_2^*(\text{PBr}_3)_2\text{Br}_2]$	Красновато-коричневый
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2^*(\text{P}(\text{OR})_3)_2\text{Cl}_2]$ (R = Me, Et, Ph)	Оранжевый
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2^*(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ (R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>n</i> -Am, Ph)	Оранжево-красный
$[\text{Pd}_2\text{I}_2^*(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}_2]$ (R = <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu)	Ярко-красновато-пурпурный
$[\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_2^*(\text{Bu}_3\text{P})_2(\text{NO}_2)_2]$	Желтый
$[\text{Pd}_2(\text{SCN})_2^*(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, SCN)	Оранжевый
$[\text{Pd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^*(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ (R = <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu; X = Cl, NO ₂)	Желтый
$[\text{Pd}_2(\text{EtS})_2^*(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ (R = <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu)	Ярко-желтый
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2^*(\text{EtS})^*(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$	Желтый
$[\text{Pd}_2(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}_2)^*(\text{Bu}_3\text{P})_2]$	Красный
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2^*(\text{R}_3\text{As})_2\text{Cl}_2]$ (R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>n</i> -Am; R ₃ = Bu ₂ Ph)	Ярко-красный
$[\text{Pd}_2\text{Br}_2^*(\text{Me}_3\text{As})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br)	Красновато-коричневый
$[\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_2^*(\text{R}_3\text{As})_2\text{X}_2]$ (R = Me, <i>n</i> -Bu; X = Cl, NO ₂)	Желтый
$[\text{Pd}_2(\text{SCN})_2^*(\text{R}_3\text{As})_2\text{X}_2]$ (R = <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu; X = Cl, Br, SCN)	Оранжево-красный
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2^*(\text{Et}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_2]$	Желтовато-коричневый

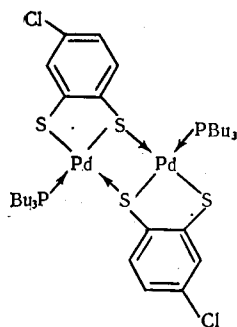
^a Звездочкой отмечены мостиковые группы.

Этилмеркаптан взаимодействует с мостиковыми μ -галогено-комплексами с образованием устойчивых комплексов с тиоло-мостиками; при этом происходит последовательное замещение обоих мостиковых атомов галогенов на группы SEt, поэтому, вводя в реакцию один эквивалент меркаптана, можно получить комплексы, содержащие одновременно

но и хлоро- и тиоло-мостики. Тиоло-мостик не расщепляется при действии других лигандов даже при кипячении растворов. Комплекс $[\text{Pd}_2(\text{Pr}_3\text{P})_2(\text{SEt})_2\text{Cl}_2]$ имеет несимметричную *цис*-конфигурацию (XC) [553].



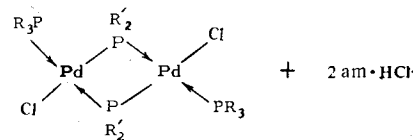
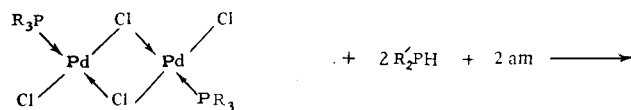
XC



XCI

Комплекс XCI с тиоло-мостиками получен при взаимодействии 4-хлорфенилендитиола-1,2 с $[\text{Pd}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Cl}_4]$ [426].

Комплексы с мостиковыми фосфинами. При реакции вторичных фосфинов с галогенидами Pd(II) обычно образуются одноядерные комплексы $[\text{Pd}(\text{R}_2\text{PH})_2\text{X}_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}_2 = \text{EtPh}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), от которых под действием оснований (обычно какого-либо амина) отщепляется HX, в результате чего образуются двухъядерные комплексы $[\text{Pd}_2(\text{R}_2\text{P})_2\text{X}_2(\text{R}_2\text{PH})_2]$ с мостиковыми атомами фосфора. Комплексы с мостиковыми атомами фосфора можно получить из комплексов с хлоро-мостиками по следующей реакции:



Эту реакцию проводят при кипячении бензольного раствора реагентов с обратным холодильником; при этом количественно осаждается хлоргидрат амина, а комплекс с мостиковыми атомами фосфора остается в растворе. Получены комплексы $[\text{Pd}_2(\text{R}_2\text{P})_2(\text{R}_2\text{PH})_2\text{X}_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}_2 = \text{EtPh}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также несколько комплексов с различными фосфинами типа $[\text{Pd}_2(\text{R}_2'\text{P})_2(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ [551].

При взаимодействии комплекса $[\text{Pd}_2(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{Ph}_2\text{PH})_2\text{Cl}_2]$, содержащего мостиковые атомы фосфора, с дифосфином $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ в бензоле при комнатной температуре происходит замещение двух координированных молекул вторичных фосфинов и двух хлоро-ионов на две хелатообразующие молекулы фосфина и получается катионный комплекс $[\text{Pd}_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2$ с мостиковыми атомами фосфора. Таким же методом получены аналогичные комплексы $[\text{Pd}_2(\text{R}_2\text{P})_2(\text{chel})_2]\text{X}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{chel} = \text{en}, \text{phen}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BPh}_4$) [551].

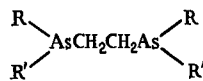
При реакции первичных фосфинов PhPH_2 и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ с PdCl_2 в кипящем бензоле образуются мостиковые комплексы [551].

Устойчивость четырехчленных циклов во всех этих мостиковых комплексах может быть обусловлена некоторой делокализацией электронов вследствие образования π -связей при взаимодействии заполненных d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей палладия и свободных орбиталей атома фосфора. Степень

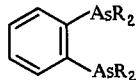
делокализации при различных мостиковых атомах должна уменьшаться в ряду $P > S > Cl$.

Комплексы с бидентатными хелатообразующими лигандами. Комплексы с некоторыми бидентатными хелатообразующими лигандами, содержащими донорные атомы фосфора или мышьяка и серы, рассмотрены в разд. «Комплексы с лигандами, координированными через серу, селен и теллур». О комплексах с лигандами, содержащими мышьяк и двойную связь, говорится в разд. «Олефиновые комплексы».

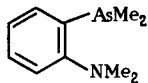
Палладий(II) образует с лигандами XCII—CII прочные комплексы [447, 464]. Все эти соединения относятся к



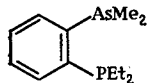
XCII: R = *n*-Bu, Ph;
R' = *n*-Bu, Ph



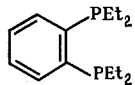
XCIII: R = Me, *n*-Bu



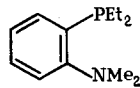
XCIV



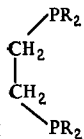
XCV



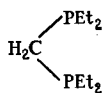
XCVI



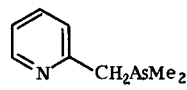
XCVII



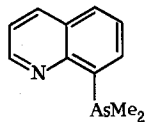
XCVIII: R = Et, Ph



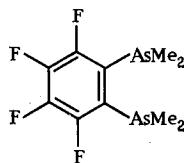
XCIX



C



CI



CII

комплексам монохелатного типа $[Pd(chel)X_2]$. Наиболее изучены комплексы с *o*-фенилен-бис-(диметиларсином) (XCIII, R = Me; As—As). Перхлорат бис-хелатного комп-

лекса $[Pd(As—As)_2](ClO_4)_2$ бесцветен, окраска других комплексов $Pd(As—As)_2X_2$ меняется от желтой (X = Cl и SCN) до оранжевой (X = Br, NO₂) и ярко-красной (X = I). В нитробензольном растворе окрашенные комплексы ведут себя как бинарные электролиты, состоящие из однозарядных ионов, вследствие присутствия комплексов $[Pd(As—As)_2X]X$. Выделен также перхлорат $[Pd(As—As)_2X]ClO_4$. Рентгеноструктурный анализ иодо-комплекса $Pd(As—As)_2I_2$ показал, что атом металла окружен четырьмя атомами мышьяка, лежащими в одной плоскости, а атомы иода дополняют координационный полиэдр до искаженного октаэдра. Короткое расстояние Pd—As (2,4 Å) говорит о том, что связь металл—мышьяк в какой-то мере имеет характер двойной связи, в то время как расстояние Pd—I (3,40 Å) значительно больше суммы ковалентных радиусов (2,65 Å). При растворении в воде ярко-красного комплекса $Pd(As—As)_2I_2$ образуется желтый раствор, при прибавлении к которому NaI выделяются оранжевые кристаллы комплекса с одной молекулой кристаллизационной воды. Из раствора этого моногидрата в ацетоне выделяются ярко-красные кристаллы безводного комплекса. Существенное различие в цвете и растворимости безводного и гидратированного соединений позволяет предположить, что моногидрат имеет такую структуру: $[Pd(As—As)_2I(H_2O)]I$ [447, 464].

С *o*-диметиламинофенилдиметиларсином (XCIV) получены комплексы $Pd(As—N)_2X_2$ (X = Cl, Br, I, NO₂), цвет которых варьируется от светло-зеленовато-желтого (X = NO₂) до интенсивного красновато-оранжевого (X = I), что говорит об образовании более или менее прочной ковалентной связи между палладием и X. Отсюда не обязательно следует, что координационное число палладия в этих комплексах больше 4, поскольку диметиламиногруппа лиганда, возможно, не координирована. Аналогичная ситуация наблюдается в случае комплекса $Pd(Me_2AsC_6H_4SMe)_2I_2$, в котором атомы серы не участвуют в координации [484].

С *o*-диметиламинофенилдиэтилфосфином (XCVII, P—N) получены бесцветные соединения $Pd(P—N)_2X_2 \cdot 2H_2O$ (X = Cl, Br) и $Pd(P—N)_2(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$. Однако окраска комплексов $Pd(P—N)_2X_2$ (X = NO₃, SCN, I) варьирует-

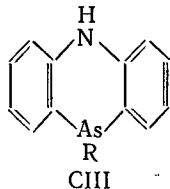
ся от желтой до красной, подобно окраске комплексов с диарсином. Комплекс с *o*-диэтилфосфинофенилдиметиларсином (XCV, As—P) Pd(As—P)₂Br₂·H₂O окрашен в желтый цвет [447].

С дифосфинами XCVIII (R = Et, Ph) и XCIX получены моно- [Pd(P—P)Cl₂] и бис-хелатные комплексы [Pd(P—P)₂]Br₂ [439].

С α -пиколилдиметиларсином (C, As—N) получен светло-желтый бис-хелатный комплекс [Pd(As—N)₂](ClO₄)₂ [554].

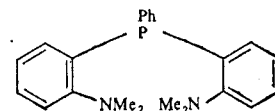
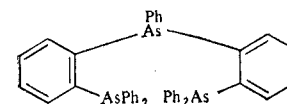
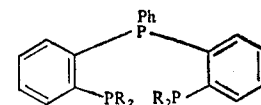
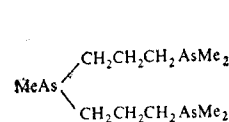
Pd(II) и Pt(II) образуют с 8-диметиларсинохинолином (CI, As—N) четырех-, пяти- и шестикоординационные комплексы. Комплексы [Pd(As—N)X₂] (X = Cl, Br, I, SCN) в зависимости от X окрашены в цвета от кремового до темно-коричневого, в то время как [Pd(As—N)₂](ClO₄)₂ белый. Окраска пятикоординационных комплексов [Pd(As—N)₂X]ClO₄ (X = Cl, Br, I) варьируется от кремовой до коричневой. В твердом состоянии комплексы Pd(As—N)₂X₂, вероятно, являются шестикоординационными; в растворах в нитрометане и нитробензоле они ведут себя как бинарные электролиты, состоящие из однозарядных ионов [555].

При взаимодействии галогенидов Pd(II) и Pt(II) с замещенными в положение 10 5,10-дигидрофенарсазинами (CIII, R = Me, OH) образуются комплексы [ML₂X₂] (X = Cl; M = Pd, Pt), в которых фенарсазины монодентатны; выделить какие-либо хелатные или мостиковые комплексы не удалось. Комплексы Pd(II) с фенарсазинами окрашены в красный или темно-бордовый цвет. По данным анализа ИК-спектров, этим комплексам следует приписать *цис*-конфигурацию, поскольку наблюдаются две полосы $\nu(M—Cl)$: полоса $\nu(M—As)$ находится в области 300—240 см⁻¹ [556].



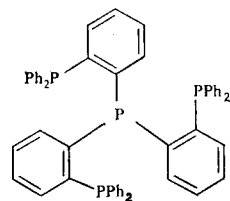
Комплексы с полидентатными хелатообразующими лигандами. Комплексы с некоторыми полидентатными лигандами, содержащими серу и фосфор или мышьяк, рассмотрены в разд. «Комплексы с лигандами, координированными через серу, селен и теллур».

Известны комплексы палладия(II) с тридентатными лигандами (CIV—CVI).

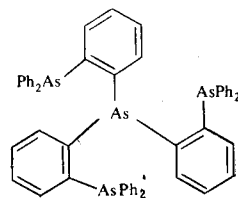


С бис-[бис-(3-диметиларсинопропил)]арсином (CIV; As—As—As) получен комплекс [Pd(As—As—As)Br]Br, плоская квадратная конфигурация которого подтверждена рентгеноструктурным анализом [447]. С бис-(*o*-диэтилфосфинофенил)фенилфосфином (CV, R = Et; P—P—P) также образуется четырехкоординационный комплекс [Pd(P—P—P)Cl]Cl кремового цвета [439]. бис-(*o*-дифенилфосфинофенил)фенилфосфин (CV, R = Ph; P—P—P) и бис-(*o*-дифениларсинофенил)фениларсин (CVI, As—As—As) дают оранжевые плоские квадратные комплексы [Pd(P—P—P)I]ClO₄ и [Pd(As—As—As)I]ClO₄. Выделен пятикоординационный комплекс [Pd(P—P—P)I₂] с тридентатным фосфином (CV, R = Ph) [450]. В то же время с бис-(*o*-диметиламинофенил)фенилфосфином (CVII, N—P—N) получены комплексы [Pd(N—P—N)X₂] (X = Cl, Br, I), в которых координированы атом фосфора и один атом азота [557].

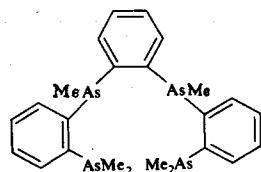
Изучены комплексы с несколькими тетрадентатными лигандами.



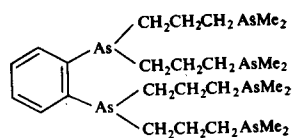
CVIII



CIX



CX



CXI

С *трис*-(*о*-дифенилфосфинофенил)фосфином (CVIII, QP) получен красновато-пурпурный пятикоординационный комплекс $[Pd(QP)I]BPh_4$, а с аналогичным мышьяк-содержащим лигандом *трис*-(*о*-дифениларсинофенил)арсином (CIX, QAS) — пятикоординационные комплексы $[Pd(QAS)X]X$ ($X = Cl, Br, I, SCN$) и $[Pd(QAS)X]Y$ ($X = Cl, I, SCN, Y = ClO_4$ или BPh_4), окрашенные в цвета от темно-красновато-пурпурного до коричневого с пурпурным оттенком. Треногообразная форма этих лигандов приводит к тому, что комплексы принимают вынужденную конфигурацию в форме тригональной бипирамиды. Рентгеноструктурный анализ комплекса $Pt(II)[Pt(QAS)I]BPh_4$ подтвердил, что он имеет конфигурацию в форме тригональной бипирамиды [450].

$Pd(II)$ и $Pt(II)$ образуют также пятикоординационные комплексы с *о*-фенилен-*бис*-(*о*-диметиларсинофенил)метиларсином (CX, TPAS). Для $Pd(II)$ получены комплексы $[Pd(TPAS)Cl]ClO_4$ (красный) и $[Pd(TPAS)I]I$ (оранжевый). Выделен четырехкоординационный комплекс $[Pd(TPAS)](ClO_4)_2$ (белый). Электронные спектры пятикоординационных комплексов с TPAS отличаются от спектров тригонально-бипирамидальных комплексов с QAS и

другими треногообразными лигандами. Это различие позволило предположить для комплексов с TPAS конфигурацию в форме тетрагональной пирамиды, что и подтвердил рентгеноструктурный анализ $[Pd(TPAS)Cl]ClO_4$. Вокруг атома палладия расположены атом хлора и три атома мышьяка, образующие квадратное основание пирамиды, в вершине которой находится четвертый атом мышьяка. Расстояние $Pd-As$ для трех атомов мышьяка, лежащих в основании пирамиды равно 2,33—2,41 Å, а для апикального атома мышьяка расстояние $Pd-As$ значительно больше (2,86 Å) [558].

Лиганд, содержащий шесть донорных атомов мышьяка, *тетракис*-(3-диметиларсинопропил)-*о*-фенилендиарсин (CXI, SAS) имеет конформацию, при которой атомы мышьяка расположены в вершинах октаэдра. С этим лигандом получен оранжевый комплекс $[Pd(SAS)](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$; имеются данные о том [559], что вокруг палладия в этом комплексе осуществляется октаэдрическая конфигурация.

Карбонильные комплексы

Для палладия не известен карбонил, аналогичный $Ni(CO)_4$. В свою очередь для никеля не известны галогенокарбонилы, синтезированные с палладием и платиной. Желтое соединение $[PdCl_2(CO)]_n$, вероятно имеющее димерное строение, можно получить при действии CO на суспензию $PdCl_2$ в спирте при 0° С. При действии CO на $PdCl_2(PhCN)_2$ образуется диамагнитное желтое соединение $[Pd_2Cl(CO)_2]_n$. Получен анионный карбонильный комплекс, которому приписываются формулы $[Pd_2Cl_4(CO)_2]^{2-}$ и $[PdCl_3(CO)]^-$ [162].

Реакции карбонилирования ненасыщенных соединений, катализируемые соединениями палладия, рассмотрены в работе [560]. При действии CO (1 атм, 20°С) на $[(C_2H_4)PdCl_2]_2$ в бензоле и других растворителях наряду с $[PdCl_2(CO)]_2$ и $[Pd_2Cl(CO)_2]_n$ образуется β-хлорпропионилхлорид. При использовании π-аллильных хлоркомплексов палладия в качестве катализаторов карбонилирования соединений с аллильной группировкой образуются желтовато-зеленые полимерные комплексы $[\pi\text{-аллил}Pd_2Cl_2(CO)]_n$ [560].

Ацильные производные

Ацильные производные типа *транс*-[Pd(COR)(PEt₃)₂X] (X = Cl, Br, NCS, NO₂ или NO₃; R = Me, Et, Ph) получены при действии CO в бензоле при комнатной температуре и атмосферном давлении на соответствующий арильный или алкильный комплекс *транс*-[PdR(PEt₃)₂X]. Для синтеза аналогичных комплексов платины необходимы повышенное давление и температура 90°С [561].

Изонитрильные комплексы

При реакции галогенидов Pd(II) с арилизоцианидами образуются прочные оранжевые комплексы [PdX₂(CNR)₂] (X = Cl, Br, I; R = арил), имеющие мономерное строение и растворимые в растворителях типа бензола и хлороформа. Измерения дипольных моментов свидетельствуют о значительном содержании в бензольных растворах изонитрильных комплексов *цис*-изомеров. Ни один *тетракис*-комплекс типа [Pd(CNR)₄]²⁺ получить не удалось [434].

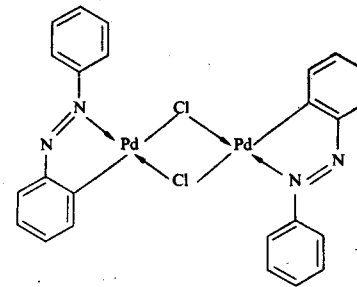
Алкильные и арильные комплексы

Присутствие в комплексе лигандов с ярко выраженной способностью к образованию π-связей, например третичных фосфинов, стабилизирует σ-связи между палладием и алкильной или арильной группой. При действии на *транс*-[(Et₃P)₂PdX₂] реактивов Гриньяра или литий-органических соединений образуются комплексы [(Et₃P)₂RPdX] и [(Et₃P)₂PdR₂] (R = Me, Ph, *n*-CF₃C₆H₄, C≡CPh или *n*-NO₂C₆H₄C≡C; X = Br, SCN или CN). Все эти соединения имеют *транс*-строение, большинство комплексов бесцветны и неустойчивы и постепенно становятся серыми, а затем черными вследствие разложения до металлического палладия. Комплекс [(Et₃As)₂PdMe₂] имеет *цис*-конфигурацию, а аналогичное соединение с триэтилфосфином в бензольном растворе представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров. В случае комплексов с хелатообразующими лигандами *цис*-диарильные производные не известны, но получен ряд *цис*-диметильных

комплексов [(chel)PdMe₂] (chel = bipy, MeSCH₂CH₂SMe, EtSCH₂CH₂SEt, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂, *o*-C₆H₄(AsMe₂)₂, циклооктадиен-1,5). Можно синтезировать комплекс с этантиоло-мостиком [(Bu₃P)Pd(SET)Me]₂, но получить его аналог с хлоро-мостиком не удается [562].

Одну или обе метильные группы в [bipyPdMe₂] можно заместить на гептафтор-*n*-пропильную группу под действием C₃F₇I [435]. При взаимодействии [(C₆F₅)₂TlBr]₂ с Pd(Ph₃P)₂ происходит окисление палладия с образованием Pd(Ph₃P)₂(C₆F₅)₂ [563].

С азобензолом (azb) получен димерный комплекс с хлоро-мостиками (CXII), в котором имеется σ-связь металл—углерод. При расщеплении хлоро-мостиков триэтилфосфином образуется [(Et₃P)₂Pd(azb)Cl], в котором α-углерод азобензола образует с палладием σ-связь; сравнительно большое расстояние Pd—Cl (2,38 Å; вычислено 2,30 Å) обусловлено трансвлиянием σ-связанного углерода азобензола [564]. При взаимодействии димерного комплекса азобензола с нейтральными лигандами образуются также соединения [PdCl(azb)L] (L = py, R₃P), которые можно получить в двух изомерных формах; в одной из форм в *транс*-положении к σ-связанному углероду находится L, а в другой — Cl. В ИК-спектре комплекса

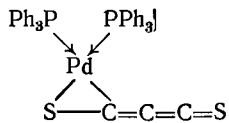


CXII

с хлором в *транс*-положении к углероду полоса ν(Pd—Cl) значительно сдвинута в низкочастотную область по сравнению с комплексом, в котором хлор находится в *транс*-

положении к азоту [565].

При реакции фосфинового комплекса Pd(0) Pd(Ph₂MeP)₄ с F₂C=CFX (X = Cl, Br) образуются соединения *транс*-[(Ph₂MeP)₂Pd(FC=CF₂)X] [565]. Под действием на Pd(Ph₃P)₄ в спирте при -70° С субсульфида углерода, имеющего линейную структуру S=C=C=C=S, получается желтый комплекс [Pd(Ph₃P)₂C₃S₂], имеющий, вероятно, структуру CXIII [566].[†]



CXIII

Другие соединения с σ-связями Pd—C рассмотрены в разд. «Аллильные комплексы» и «Ацетиленовые комплексы».

Циклопентадиенильные комплексы

Известно несколько циклопентадиенильных комплексов Pd(II); они окрашены в оранжевый или красный цвет. К комплексам этого класса относятся соединения [(C₅H₅)PdCl]₂, (C₅H₅)Pd(all) (all = аллил, метилаллил, циклогексенил, циклопентадиенил), (C₅H₅)PdR(C₃H₅) (C₃H₅ = аллил; R = Me, Et, *n*-Pr, C₃H₅) и (C₅H₅)PdMe(C₆H₉) (C₆H₉ = циклогексенил). Эти соединения получают при действии циклопентадиенида натрия на аллильные комплексы Pd(II), как правило, содержащие хлоро-мостики; например, циклопентадиенид натрия расщепляет мостик в [PdCl(C₆H₉)]₂ с образованием (C₅H₅·Pd(C₆H₉)), а из *μ*-дихлоро-комплекса с 1-метокси-1,1,4,4-тетраметилбутаном получается (C₅H₅)Pd(C₉H₁₇O) [567].

В катионном комплексе [(Ph₄C₄)Pd(C₅H₅)]⁺ палладий находится между расположенными друг над другом тетрафенилциклобутандиеновым кольцом и циклопентадиенил-ионом. Синтезированы аналогичные сэндвичевые соединения, содержащие тетрафенилциклобутандиеновое кольцо и «клетку» дикарболлид-иона, симметрично связанного

с палладием сэндвичевой связью; выделены (Ph₄C₄)Pd(B₉C₂H₁₁) и (Ph₄C₄)Pd(B₉C₂H₉Me₂). Первое из них получено при действии 2,3-дикарболлида натрия Na₂B₉C₂H₁₁ на [(Ph₄C₄)PdCl₂]₂ в тетрагидрофуране [568].

Олефиновые комплексы

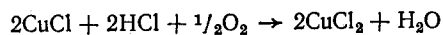
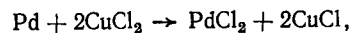
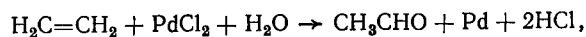
Этиленовый комплекс эмпирической формулы PtCl₂(C₂H₄) получен Цейзе в 1830 г.; в настоящее время известно, что это соединение является димером с хлоромостиками. Аналогичные комплексы Pd(II) [PdCl₂(ol)]₂ (ol = этилен, изобутилен, стирол, циклогексен) синтезированы в 1938 г. Каршом и сотр. при взаимодействии олефинов с [Pd(PhCN)₂Cl₂] в бензольном или хлороформном растворе. Эти олефиновые комплексы растворимы в бензоле, хлороформе, спирте и ацетоне, но нерастворимы в лигроине; они менее устойчивы, чем их платиновые аналоги. Цвет этих соединений варьируется от ярко-желтого до коричневого или красновато-коричневого [426]. Комплекс [PdCl₂(C₂H₄)]₂ можно получить при действии на PdCl₂ этилена под давлением. Многие олефины взаимодействуют с PdCl₂ в 50%-ной уксусной кислоте при комнатной температуре с образованием [PdCl₂(ol)]₂; однако при более высокой температуре образуются *π*-аллильные комплексы.

Природу связи в олефиновых комплексах можно объяснить, рассматривая два типа взаимодействия: 1) σ-связь, возникающую в результате перекрывания *π*-электронного облака связи C=C с акцепторной σ-орбиталью атома металла и 2) *π*-дативную связь, возникающую в результате переноса электронной плотности с заполненной *d*-орбитали металла на разрыхляющие орбитали атомов углерода [121].

В олефиновых комплексах расстояние C—C равно 1,40 — 1,47 Å (1,34 Å в некоординированном олефине), что указывает на некоторое уменьшение порядка связи при координации. Одновременно с увеличением длины связи полоса ν(C=C) сдвигается в низкочастотную область примерно на 150 см⁻¹. В [PdCl₂(C₂H₄)]₂ двойная связь перпендикулярна плоскости атомов палладия и хлора, однако в [PdCl₂(PhC=CPh)]₂ это не так.

Следует ожидать, что вследствие индуктивного эффекта атомов фтора σ -донорные свойства фторолефинов значительно ослаблены, однако способность к π -связыванию у этих лигандов должна быть повышена, поскольку при введении атомов фтора уменьшается энергия π^* -орбиталей лигандов и они становятся более доступными для взаимодействия с орбиталью металла. Pd(II), по-видимому, не образует комплексов с фторолефинами за счет π -связывания.

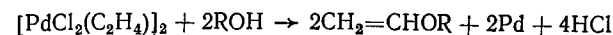
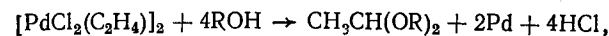
Окисление и изомеризация олефинов, катализируемые двухвалентным палладием. Соединения Pd(II) являются катализаторами окисления карбонильных соединений, при этом в качестве промежуточного соединения образуются олефиновые комплексы палладия. В водном растворе, содержащем соляную кислоту, в присутствии PdCl₂ и CuCl₂ этилен можно почти количественно окислить воздухом в ацетальдегид. При этом протекают следующие реакции:



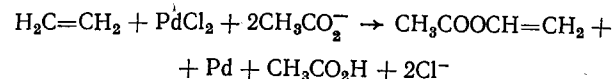
Хлорид меди(II) служит для окисления Pd(0), а образующийся хлорид меди(I) окисляется воздухом. Этот процесс используется в промышленном масштабе для производства ацетальдегида, кроме того, его можно применять для получения ацетона из пропилена и метилэтилкетона из бутиленов [569, 570].

Моноолефины, содержащие по крайней мере по одному атому водорода у каждого атома углерода при двойной связи, окисляются до кетонов; присоединение кетонного кислорода происходит по правилу Марковникова. Механизм и кинетика реакций окисления олефинов рассмотрены в работе [569]. Установлено, что в качестве реакционно-способных промежуточных соединений образуются π -олефиновые комплексы Pd(II).

Изучены аналогичные реакции в неводных растворах. В спиртовых растворах можно получить виниловые эфиры и ацетали; так, [PdCl₂(C₂H₄)₂] реагирует со спиртами с образованием ацеталей и небольших количеств простых виниловых эфиров:

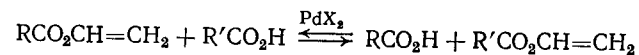


В растворах в уксусной кислоте можно получить сложный эфир винилового спирта — винилацетат:



Разработана технология процесса окисления этилена в уксусной кислоте для промышленного получения винилацетата [569].

К числу реакций, катализируемых соединениями Pd(II), которые не сопряжены с восстановлением Pd(II), относится образование виниловых эфиров карбоновых кислот из виниловых эфиров других карбоновых кислот:



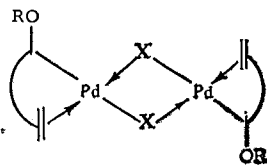
Предполагают, что в процессе этой реакции происходит нуклеофильная атака карбоксилат- или гидроксил-иона на координированный с палладием виниловый эфир. Омыление виниловых эфиров также катализируется Pd(II) [570].

Обнаружено, что в присутствии соединений Pd(II) происходит изомеризация олефинов; например, из октена-1 в присутствии PdCl₂ в уксусной кислоте образуется смесь октена-2, октена-3 и октена-4. Предполагается, что в олефиновом комплексе, образующемся при изомеризации, происходит внутримолекулярный перенос водорода; однако не исключено, что промежуточным соединением при изомеризации является гидридо- π -олефиновый комплекс Pd(II) [571]. При реакции циклогексена с ацетатом натрия в уксусной кислоте в присутствии PdCl₂ и бензохинона получается смесь циклогексен-2-ил- и циклогексен-3-илацетатов, а не циклогексен-1-ильное производное [572]. В присутствии Pd(PhCN)₂Cl₂ 4-фенилбутен-1 изомеризуется в смесь *цис*- и *транс*-1-фенилбутена-2 и *транс*-1-фенилбутена-1 [573].

Диеновые комплексы. Диены и полиолефины с благоприятным расположением двойных связей могут образо-

вать две π -связи и, таким образом, выступать в роли хелатообразующих лигандов. Большая прочность диеновых комплексов по сравнению с комплексами, содержащими олефины с одной двойной связью, приводит к еще большему уменьшению частоты $\nu(\text{C}=\text{C})$. Как правило, диеновые комплексы палладия более интенсивно окрашены, легче получаются, более реакционноспособны и несколько менее прочны, чем соответствующие соединения платины. Довольно просто получаются мономерные соединения, имеющие большие дипольные моменты, типа $[\text{PdX}_2(\text{диен})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; диен = гексадиен-1,5, бицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5, трицикло-[4,2,2,0]-декатриен, дициклопентадиен, циклооктадиен-1,5, циклооктатетраен, норборнадиен). Замена галогенид-ионов на алкильные группы приводит к уменьшению прочности диеновых комплексов, например $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ — очень прочный комплекс, а $[\text{PdMe}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ — неустойчивое соединение (C_8H_{12} = циклооктадиен-1,5).

Мономерные соединения $[\text{PdX}_2(\text{диен})]$ взаимодействуют с карбонатом натрия в спирте с образованием комплексов типа CXIV с галогено-мостиками, в которых органический фрагмент присоединен к палладию одной σ -связью и одной π -связью, оставшейся от олефина; группа R появляется из молекулы спирта. Галогено-мостики в этих комплексах расщепляются при действии аминов с образованием $[\text{PdX}(\text{диенOR})(\text{амин})]$. С бутадиеном получен неустойчивый комплекс $\text{PdCl}_2(\text{C}_4\text{H}_6)$, которому приписывают строение димера с двумя бутадиеновыми мостиками [121, 566, 574].

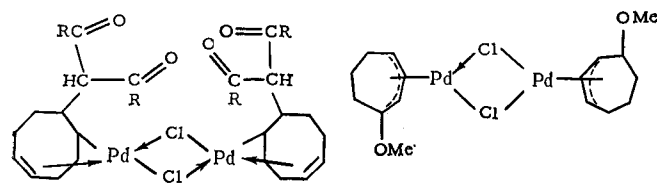


CXIV

Длинноволновые ИК-спектры $[\text{PdCl}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OMe})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{ru}, \text{Ph}_3\text{P}$) свидетельствуют о том, что в пиридиновом

комплексе L находится в *цис*-положении к двойной связи, а в фосфиновом комплексе — в *транс*-положении [575]. При действии на $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ ацетата серебра образуется комплекс с ацетато-мостиками $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OAc})]_2$, имеющий структуру CXIV ($\text{X} = \text{OAc}$; $\text{R} = \text{OAc}$); выделен также комплекс с хлоро-мостиками $[\text{PdCl}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OAc})]_2$ [576].

Комплексы $[\text{PdCl}_2(\text{диен})]$ взаимодействуют с аминами с образованием димеров с хлоро-мостиками $[\text{PdCl}(\text{диенNHR})]_2$ со структурами, аналогичными CXIV; эти димерные комплексы реагируют с Ph_3P с образованием $[\text{PdCl}(\text{диенNHR})(\text{Ph}_3\text{P})]$. При действии на производные β -дикетоннов $[\text{Pd}(\text{диен} \cdot \text{дикетон})(\text{дикетон})]$ (диен = циклооктадиен, норборнадиен, дициклопентадиен) HX получают мостиковые димеры $[\text{Pd}(\text{диен} \cdot \text{дикетон})\text{X}]_2$ типа CXV, реагирующие с Ph_3P с образованием $[\text{Pd}(\text{диен} \cdot \text{дикетон})\text{X}(\text{Ph}_3\text{P})]$ [577].



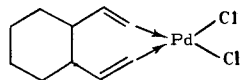
CXVI

CXV

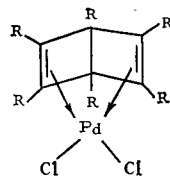
Циклогексадиен-1,3 (C_6H_8) и циклогептадиен-1,3 (C_7H_9) дают с $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ π -аллильные комплексы с хлоро-мостиками $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_9)]_2$ и $[\text{PdCl}(\text{C}_7\text{H}_{11})]_2$. Аналогичное соединение $[\text{PdCl}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OMe})]_2$ (CXVI) можно получить из Na_2PdCl_4 и C_7H_9 в метаноле. Точно так же синтезируют аналогичный метоксизамещенный π -аллильный комплекс с циклооктадиеном-1,3. Галогено-мостики в этих комплексах можно расщепить пиридином [578].

При реакции $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ с циклодекадиеном-1,5 происходит изомеризация этого диена и образуется комплекс (CXVII) с 1,2-винилциклогексаном [579]. Палладий(II) является также катализатором изомеризации 4-ви-

нилциклогексена и циклооктадиена-1,3 в циклооктадиен-1,5 [580].



CXVII



CXVIII

Взаимодействие $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ с дьюаровским бензолом и его гексаметильным производным приводит к желтым комплексам CXVIII ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$). Комплекс CXVIII ($\text{R} = \text{Me}$) реагирует с Ph_3P с образованием $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ и выделением дьюаровского гексаметиленбензола; однако при пиролизе комплекса CXVIII ($\text{R} = \text{Me}$) образуется обычный гексаметиленбензол, а не его дьюаровский аналог [581].

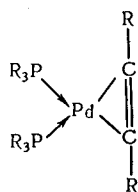
Комплексы с тетразамещенным циклобутadiеном типа $[\text{PdX}_2(\text{R}_4\text{C}_4)]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I ; $\text{R} = \text{Ph}, n\text{-ClC}_6\text{H}_4, n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) можно получить при взаимодействии дифенилацетиленов с PdCl_2 . Если циклобутadiеновое кольцо рассматривать как четырехэлектронный донор, то в этих комплексах координационное число палладия формально равно пяти. Телесный угол (вершиной которого является атом палладия), занимаемый координированным замещенным циклобутadiеном (45°) значительно меньше телесных углов, занимаемых другими диенами ($\sim 70^\circ$), так что замещенный циклобутadiен можно рассматривать как монодентатный лиганд. Димеры $[\text{PdCl}_2(\text{R}_4\text{C}_4)]_2$ реагируют с R_3P с образованием $\text{PdCl}_2(\text{R}_3\text{P})_2$ и октазамещенного циклооктатетраена. При взаимодействии комплексов $[\text{PdX}_2(\text{R}_4\text{C}_4)]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) с алкоксид-ионами (OR') образуются π -аллильные комплексы с галогеномостиками $[\text{PdX}(\text{R}_4\text{C}_4\text{OR}')_2]$ [582].

Масс-спектрометрическое исследование показало [583], что продуктами распада $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_4\text{C}_4)]_2$ в масс-спектрометре являются дифенилинденоинден и 1,4-дихлортетрафенилбутadiен.

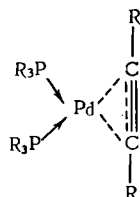
Хелатные комплексы с олефинами, координированными дополнительно через донорный атом. С *o*-аллилфенилдиметиларсином (AA) и *o*-аллилфенилдифенилфосфином (AP) получены комплексы $[\text{PdX}_2(\text{AA})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{PdX}_2(\text{AP})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), в которых AA и AP выступают как бидентатные лиганды, поскольку положение полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ в области $1527\text{--}1535\text{ см}^{-1}$ говорит об участии в координации двойной связи. Однако в ИК-спектрах комплексов $[\text{PdI}_2(\text{AA})_2]$, $[\text{Pd}(\text{NCS})_2(\text{AA})_2]$ и $\text{Pd}(\text{NCS})_2(\text{AP})_2$ полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ находится при 1640 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии координации двойной связи. Аналогичным образом в димерном комплексе $[\text{PdCl}_2\{\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}\}_2]$ двойная связь не координирована [584].

Ацетиленовые комплексы

Ацетиленидные комплексы $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ получены при взаимодействии $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ с $\text{KC}\equiv\text{CR}$ в жидком аммиаке [435]. Однако сообщение о первом ацетиленовом комплексе Pd(II) появилось только в 1966 г. Хотя для Pt(II) известны π -комплексы типа $[\text{Pt}(\text{RC}\equiv\text{CR}')\text{Cl}_2\text{L}]$, их палладиевые аналоги не были получены, вероятно, вследствие быстрой полимеризации ацетиленов в присутствии соединений палладия. Комплексы типа $[\text{Pd}(\text{R}_2\text{C}_2)(\text{R}'_3\text{P})_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ph}, n\text{-Bu}$; $\text{R}'_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$) получены при взаимодействии $\text{Pd}(\text{R}'_3\text{P})_4$ с ацетиленами, содержащими электронооттягивающие заместители, в среде хлористого метилена в атмосфере азота. В ИК-спектрах этих соединений наблюдаются две полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в области $1795\text{--}1830$ и $1837\text{--}1845\text{ см}^{-1}$, в то время как в ИК-спектрах некоординированных ацетиленов полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ расположена примерно при 2000 см^{-1} . Эти данные говорят о том, что строение комплексов отвечает структуре CXIX с σ -связями; тем не менее для них предложена промежуточная структура CXX. По данным ЯМР, комплексы имеют плоское строение [585].



СХІХ



СХХХ

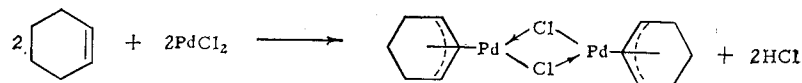
Описаны соединения $[\text{PdX}\{\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{MePh}\}_4]$ и $\text{PdX}\{\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Me}_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); об их строении, помимо того, что первое соединение мономерно, ничего не известно [586].

Аллильные комплексы

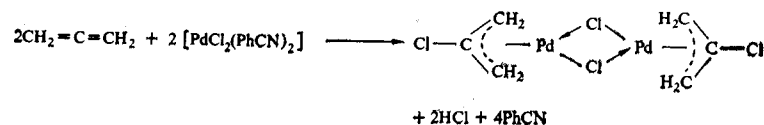
π -Аллильных комплексов для палладия известно больше, чем для любого другого металла. В этих π -комплексах делокализованная аллильная система $\text{RCH}\cdots\text{CH}\cdots\text{CHR}$ выступает в качестве трехэлектронного донора и образует с металлом более прочную, чем в σ -аллильных комплексах, связь. π -Аллильные комплексы Pd(II) весьма устойчивы и часто не разлагаются при температуре выше 200°C. К этому классу соединений относятся димерные комплексы с галогено-мостиками, окрашенные в цвета от желтого до красного, типа $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdX}]_2$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ аллил; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $[(\text{all})\text{PdCl}]_2$ (all = 1- и 2-хлораллил, 2-бромаллил, 1- и 2-метилаллил, 1-хлорметилаллил, 1-метокси-1-метилаллил, 1-метокси-2-метилаллил, циклогексенил, 1-метилциклогексенил, диизобутенил, α - и β -метилстирил, α -диметилстирил, метилстилбенил и триизобутенил), желтый $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]$ и красные циклопентадиенильные комплексы $[(\text{all})\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$ (all = аллил, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$; all = циклогексенил; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [587].

Аллильные комплексы палладия синтезируют различными методами. Один из методов заключается в действии аллилгалогенида или аллилового спирта на PdCl_2 или Na_2PdCl_4 ; например, при реакции $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ с

Na_2PdCl_4 в 50%-ной уксусной кислоте при 50°C образуются $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, металлический палладий, пропилен и другие продукты. Металлический палладий взаимодействует с аллилбромидом с образованием $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdBr}]_2$. Согласно другому методу, в качестве исходных веществ используют олефины, например



Для синтеза аллильных комплексов использовали также аллены, например

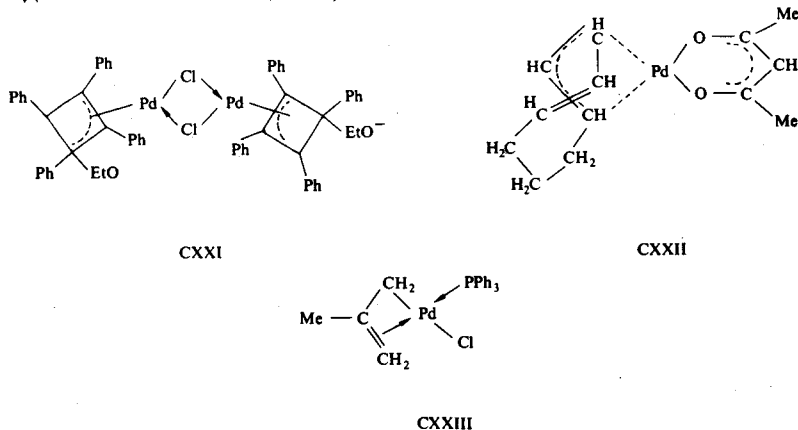


Донорные лиганды расщепляют хлоро-мостики в димерных π -аллильных комплексах. Циклопентадиенилциклогексенилпалладий $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_9)]$ реагирует с Ph_3P с образованием комплекса Pd(0) $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ [587].

Полагают, что в растворителях типа диметилформамида происходит превращение π -аллильной группировки в σ -связанную группу; роль диметилформамида при взаимодействии олефинов с PdCl_2 , приводящем к образованию π -аллильных комплексов, рассмотрена в работе [588].

Строение нескольких π -аллильных комплексов Pd(II) изучено рентгеноструктурным методом. В комплексе $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ три атома углерода и пять атомов водорода аллильной группы лежат в плоскости, наклоненной к плоскости мостиковой системы PdCl_2Pd под углом 111,5°; расстояния C—C равны 1,376 Å. При взаимодействии этого комплекса с ацетатом серебра образуется димерный π -аллильный комплекс с ацетато-мостиками, структура которого аналогична структуре моногидрата ацетата меди. Комплекс $[(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{EtO})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ имеет структуру СХХІ. В циклооктадиенилацетилацетонатопалладии (СХХІІ)

в образовании связи с металлом участвуют только три атома углерода циклооктадиенильной системы; для этих трех атомов среднее расстояние Pd—C равно 2,11 Å, в то время как для остальных атомов углерода расстояние Pd—C равно 2,93—3,93 Å. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в комплексе $(\text{CH}_2=\text{CHCMeCH}_2)\text{PdCl}(\text{Ph}_3\text{P})$ аллильная группа связана с металлом несимметрично — посредством простой σ -связи и π -связи этиленового типа (СХХIII); аллильный фрагмент не является плоским, метильная группа выходит из плоскости на 0,5 Å [589].



В оранжевом комплексе монотиодибензоилметанато- π -метилаллилпалладии(II) длины связей (Å) и валентные углы (град) равны: Pd—O 2,067, Pd—S 2,291, Pd—C 2,08, 2,15 и 2,21; S—Pd—O 95,8, C₁—Pd—C₃ 67,8, C₁—Pd—S 99,4, C₃—Pd—O 96,7. Удлинение связи Pd—C в *транс*-положении к атому серы (2,21 Å) объяснено повышенным трансвливанием серы [590]. Расстояние Pd—S значительно меньше суммы ковалентных радиусов (2,49 Å), но длиннее расстояния Pd—S (2,24 Å), обнаруженного в *цис*-бис-(монотиобензоилметанато)палладии(II) [505].

С дьюаровским гексаметилбензолом (C₁₂H₁₈) в депротонированной форме получены димерные комплексы $[\text{PdX}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})]_2$ (X = Cl, Br, I); при расщеплении в них галогено-мостиков образуются соединения

$[\text{PdX}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})\text{L}]$ (L = R₃P, Ph₃As) и $[\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})\text{L}']$ (L' = асас, C₅H₅). Согласно спектральным данным, в этих комплексах депротонированный дьюаровский гексаметилбензол (C₁₂H₁₇) является лигандом π -аллильного типа; рентгеноструктурный анализ $[\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})(\text{асас})]$ подтвердил это заключение [591].

Можно осуществить перенос π -аллильной группы от палладия к железу и ртути [592]. Известно большое число реакций с участием π -аллильных комплексов палладия [560, 581, 593].

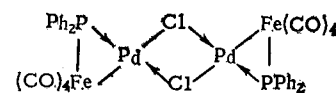
Гидридные комплексы

Гидридные комплексы $[\text{HPdCl}(\text{R}_3\text{P})_2]$ (R = Et, Ph) можно получить восстановлением $[\text{PdCl}_2(\text{P}_3\text{P})_2]$ с помощью HGeMe₃. Эти комплексы устойчивы в отсутствие воздуха и только в нейтральной среде [594]. Гидридокарбонильный анион $[\text{HPd}(\text{CO})\text{Cl}_2]^-$ образуется при взаимодействии CO с PdCl₂ в 2-метоксиэтанол. Его можно выделить в виде солей катионов $[\text{AsPh}_4]^+$, $[\text{руН}]^+$ или хинолиния; палоса $\nu(\text{Pd—H})$ лежит при 1960—2010 см⁻¹ [595].

Комплексы со связями металл—металл

В твердом виде комплекс $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{GePh}_3)_2]$ разлагается при 97°C, в растворе он неустойчив уже при -20°C. При гидрировании этого комплекса под давлением 100 атм образуется $[\text{HPd}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{GePh}_3)_2]$. При действии на $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{GePh}_3)_2]$ цианистого калия получается анионный комплекс $\text{K}_2[(\text{CN})_2\text{Pd}(\text{GePh}_3)_2]$ [594]. В результате взаимодействия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с SnCl₂ в метанольном растворе, содержащем HCl, образуется $[\text{AsPh}_4][\text{PdCl}(\text{SnCl}_3)_3]$ [596].

Комплекс СХХVI можно получить в виде интенсивно-красных игл с количественным выходом при реакции $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PH})$ с $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ в толуоле [597].



6.6. Комплексы палладия(IV)

Комплексов палладия(IV) описано очень немного.

Галогенидные комплексы

Галогенидные комплексы $[PdX_6]^{2-}$ известны для $X = F, Cl$ и Br , но не для $X = I$. Фторо-комплексы $M_2[PdF_6]$ ($M = K, Rb, Cs$), окрашенные в цвета от ярко-желтого до оранжевого, можно получить фторированием соответствующих хлоро-комплексов; эти соединения легко гидролизуются водой. Цезиевая соль $Cs_2[PdF_6]$ имеет такую же структуру, как и $K_2[PtCl_6]$ [598]. Соединение $Pd[PdF_6]$ рассмотрено выше (см. стр. 193). Ярко-красные хлоро-комплексы $M_2[PdCl_6]$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) можно получить, насыщая хлором растворы соответствующих солей аниона $[PdCl_4]^{2-}$. Цезиевая и рубидиевая соли почти нерастворимы в воде. При кипячении этих солей с водой от них отщепляется Cl_2 ; твердый $K_2[PdCl_6]$ теряет Cl_2 при нагревании до $175^\circ C$. Черные бром-комплексы $M_2[PdBr_6]$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) можно получить при действии брома на концентрированные растворы $M_2[PdBr_4]$. Подобно хлоро-комплексам, бром-комплексы разлагаются в горячей воде с выделением Br_2 . Рубидиевая соль $Rb_2[PdBr_6]$ была одним из первых комплексов, изученных методом рентгеноструктурного анализа, который подтвердил октаэдрическое строение иона $[PdBr_6]^{2-}$, предсказанное А. Вернером [427].

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Красновато-оранжевые комплексы диаминового типа $[Pd(NH_3)_2Cl_4]$, $[Pdpy_2Cl_4]$, $[Pd(chel)Cl_4]$ ($chel = en, phen, bipy$) можно получить, обрабатывая хлором суспензии соответствующих дихлородиаминовых комплексов в хлороформе [426, 518]. Дипиридиновый комплекс устойчив до $160^\circ C$ и не разлагается при кипячении в воде [518], но от остальных комплексов во влажном воздухе быстро отщепляется хлор. Устойчив также комплекс $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$.

Сообщалось о нескольких комплексах тетраминового типа: $[Pd(NH_3)_4X_2]X_2$ и $[Pden_2X_2]X_2$ ($X = Cl, Br, I$). Стан-

дартные окислительно-восстановительные потенциалы систем $[Pden_2X_2]^{2+}/[Pden_2]^{2+} + 2X$ равны 1,13 ($X = Cl$), 0,692 ($X = Br$) и 0,625 В ($X = I$). Ион $[Pden_2Cl_2]^{2+}$ получен в виде *цис*- и *транс*-изомеров, отнесение конфигураций которых было сделано на основании ИК-спектров. При действии KX ($X = Br, I$) на *транс*- $[Pden_2Cl_2](NO_3)_2$ образуются *транс*- $[Pden_2X_2]X_2$, а при действии на этот комплекс концентрированной HCl он переходит в *цис*- $[Pden_2Cl_2]Cl_2$. Выделены *цис*- и *транс*-изомеры $[Pden_2Cl_2][PdCl_4]$ [599].

Черное соединение $Pd(NH_3)_2Cl_3$ не является комплексом Pd(III); в решетке этого соединения содержатся бесконечные цепи $---Cl-Pd^{IV}-Cl---Pd^{II}---Cl-Pd^{IV}-Cl---$ [447].

Комплексы с лигандами, координированными через фосфор и мышьяк

При окислении комплексов Pd(II) PdL_2Cl_2 с хелатообразующими лигандами *о*-фенилен-бис-(диметиларсином) (XCIII; $R = Me$) и 8-диметиларсинохинолином (CI) получены комплексы $[PdL_2Cl_2](ClO_4)_2$ ($L = XCIII, CI$) [464, 555].

Комплекс Pd(IV) $[PdCl_2(Ph_3P)_2(C_6F_5)_2]$ получен при реакции $[PdCl_2(Ph_3P)_2]$ с $[(C_6F_5)_2TlBr]_2$ [563].

7. ПЛАТИНА

7.1. Общая химия

Платина — серебристо-белый пластичный металл. Как и палладий, платина растворяется в царской водке, но если куски металла крупные, процесс этот длится довольно долго. При нагревании на воздухе на поверхности платины в отличие от палладия не образуется окисная пленка. Платину можно получить в различных формах: в виде губки нагреванием $(NH_4)_2[PtCl_6]$; в виде черни нагреванием водного раствора, содержащего $PtCl_2$, KOH и спирт; в виде коллоидной платины с помощью электрической дуги между платиновыми электродами, погруженными в воду. В любой из этих форм платина обладает ката-

Таблица 46

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ДЛЯ СИСТЕМ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ^{a, б}

Реакция	Потенциал, В
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,58
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,68
$\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pt}(\text{II}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,84
$\text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,00

^a Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

^б Walsh T. J., Hausman E. A., The Platinum Metals, in «Treatise on Analytical Chemistry», Part II, Vol. 8 (Kolthoff I. M., Elving P. J., eds.), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 397.

литической активностью, особенно в реакциях гидрирования. Высокодисперсная платина сильно адсорбирует водород, однако в меньшей степени, чем палладий.

Желтая соль $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — наиболее просто получаемое соединение платины, но из-за низкой растворимости эта соль менее удобна для синтетических целей, чем красная соль $\text{Pt}(\text{II}) \text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Описано много способов получения $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, но, по опыту автора, наилучшие результаты получаются при использовании следующего метода. Платиновую губку (30 г) растворяют в царской водке и дважды выпаривают полученный раствор досуха с соляной кислотой. Прибавляют раствор KCl (22,9 г) в воде (200 мл). Для укрупнения выпавших кристаллов $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ нагревают раствор с осадком на кипящей водяной бане. Далее охлаждают смесь во льду, отфильтровывают $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и промывают осадок ацетоном. Полученную соль (78,5 г) прибавляют к раствору гидразинсульфата (10,95 г) в воде (250 мл). Нагревают смесь до кипения и выдерживают на водяной бане в течение 40 мин, после чего отфильтровывают небольшое количество металлической платины и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Охлаждают фильтрат, от-

Таблица 47

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Степень окисления	Координационное число	Конфигурация	Примеры
Pt(0)	3 4	? Тетраэдрическая	$\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$
Pt(I)	4	Плоская квадратная?	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CO})_2]$
Pt(II)	4	Плоская квадратная	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{enCl}_2)]$
	5	Тригонально-бипирамидальная	$[\text{Pt}(\text{QAS})]\text{BPh}_4^a$, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$
	5	Тетрагонально-пирамидальная	$[\text{Pt}(\text{TPAS})]\text{I}^b$
	6	Тетрагонально искаженная октаэдрическая	$\text{Pt}(\text{As}-\text{As})_2\text{I}_2^b$
Pt(IV)	6	Октаэдрическая	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{As}-\text{As})_2\text{Cl}_2]^{2+}$
Pt(V)	6 (?)	Октаэдрическая (?)	$[\text{PtF}_5]_2$
Pt(VI)	? ?	Октаэдрическая ?	$[\text{PtF}_6]^-$
	6	Октаэдрическая	PtO_3 , PtOF_4 PtF_6

^aQAS = *трис*-(*о*-дифениларсинофенил)арсин (СIX).

^бTPAS = *о*-фенилен-*бис*-{(*о*-диметиларсинофенил) метиларсин} (СX).

^вAs-As = *о*-фенилен-*бис*-(диметиларсин) (XСШ; R = Me).

фильтровывают выпавшие красные кристаллы $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и промывают их ацетоном; выход 54,7 г (86%). Аналогичным образом получают аммонийную соль*.

В табл. 46 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых систем из

* Методики синтеза многих комплексов платиновых металлов приведены в справочнике «Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы», М., «Наука», 1964.— *Прим. ред.*

Таблица 48

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ^a

Вещество	Состояние	ΔH° , ккал/моль	ΔF° , ккал/моль	S° , кал/(моль·град)
Pt	г.	121,6	110,9	45,96
Pt	кр.	0	0	10,0
PtCl ₂	кр.	-35,5	-26,3 ^б	
PtCl ₄	кр.	-62,9	-42,3 ^б	
PtCl ₄ ²⁻	aq.	-123,4	-91,9	42
PtCl ₆ ²⁻	aq.	-167,4	-123,1	52,6
H ₂ PtCl ₆	aq.	-167,3		
PtBr ₄	кр.	-41,3		
PtBr ₄ ²⁻	aq.	-91,1	-71,5 ^б	
PtBr ₆ ²⁻	aq.	-117,1		
PtI ₄	кр.	-21,6	-22,0 ^б	
PtI ₆ ²⁻	aq.	-55,7		
Pt(OH) ₂	кр.	-87,2	-68,2	26,5
PtS	кр.	-20,8	-21,6	
PtS ₂	кр.	-27,8	-25,6	

^a Если не указан другой источник, данные взяты из US National Bureau of Standards Circular 500, Selected Values of Thermodynamic Properties (1952).

^б Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.

соединений платины. Степени окисления платины суммированы в табл. 47. В двухвалентном состоянии платина обладает свойствами типичного акцептора класса (b) и во многом напоминает двухвалентный палладий, однако комплексы Pt(II) значительно более инертны чем комплексы Pd(II), именно поэтому для Pt(II) в очень многих случаях выделены *цис*- и *транс*-изомеры. Pt(II) легко образует комплексы с олефинами, для нее известно также большое число гидридных комплексов.

Вторым по значению после двухвалентного является для платины четырехвалентное состояние; Pt(IV) образует большое число очень прочных и кинетически инертных комплексов, в которых координационное число платины неизменно равно 6. Pt(IV) проявляет заметную тенденцию к образованию σ -связей с углеродом. Средство к «мягким»

Таблица 49

ГАЛОГЕНИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ ПЛАТИНЫ

Соединение	Цвет	Общие свойства
PtF ₆	Темно-красный	Т. пл. 61,3°C; т. кип. 69,1°C; октаэдрическая конфигурация, искаженная вследствие эффекта Яна—Теллера
[PtF ₆] ₄	Ярко-красный	Т. пл. 80°C; тетрамер с фторо-мостиками; $\mu = 2,05$ м.Б.
PtF ₄	Желтовато-коричневый	Разлагается около 600°C; диамагнитен
PtCl ₄	Красновато-коричневый	Разлагается при 370°C (в Cl ₂)
PtBr ₄	Коричневато-черный	Медленно разлагается при 180°C
PtI ₄	Коричневато-черный	Разлагается при 130°C
PtCl ₂ α -форма	Оливково-зеленый	Разлагается при 581°C (в Cl ₂)
β -форма	Красновато-черный	Октаэдрическая конфигурация, в структуре присутствуют кластеры Pt ₆ Cl ₁₂
PtBr ₂	Коричневый	Разлагается при 250°C
PtI ₂	Черный	Разлагается при 360°C
PtO ₃	Красновато-коричневый	В чистом виде не получено, неустойчиво
PtO ₂	Коричневый	Разлагается при 380—400°C
PtS ₂	Серовато-черный	Разлагается при 225—250°C; структура типа CdI ₂
PtSe ₂	Серовато-черный	На воздухе разлагается при 140°C; структура типа CdI ₂
PtTe ₂	Черный	Т. пл. 1300—1400°C; структура типа CdI ₂
PtO	Черный	Разлагается при 560°C на Pt и O ₂
PtS	Серовато-черный	Структура типа цинковой обманки

лигандам у Pt(IV) значительно ослаблено по сравнению с Pt(II); по своим свойствам Pt(IV) приближается к акцепторам класса (а): большинство, но не все фосфины, аргсины и тиолы восстанавливают Pt(IV) до Pt(II) и образуют комплексы с металлом в этой более низкой степени окисления.

Платиновый аналог Ni(CO)₄ получен не был, но тем не менее для Pt(0) известно несколько других тетраэдрических комплексов, имеющих большое значение для препаративной химии и каталитических процессов. Существование степени окисления +1 для платины достоверно не установлено, хотя комплекс [(C₅H₅)PtCO]₂, возможно, содержит Pt(I).

Степени окисления +6 и +5 представлены соединениями PtF₆, PtOF₄ и ионом [PtF₆]⁻, образующимися при восстановлении PtF₆. Трехвалентное состояние, по-видимому, не существует.

В табл. 48 приведены термодинамические свойства платины и некоторых ее соединений.

7.2. Бинарные соединения

В табл. 49 перечислены галогениды и халькогениды платины.

Галогениды

Гексафторид платины PtF₆ можно получить при действии фтора на нагретую платиновую нить; красные пары PtF₆ при конденсации на холодильном отростке образуют темно-красные кристаллы. Как и другие гексафториды, PtF₆ находится в жидком состоянии в весьма узком интервале температур (7,8°); при 0° С устойчивая при низких температурах ромбическая модификация PtF₆ переходит в кубическую модификацию ($\Delta H_{\text{перехода}} 2,14$ ккал/моль). Электронная конфигурация Pt(VI) $t_{2g}^3 e_g^1$; структура PtF₆ искажена вследствие эффекта Яна—Теллера, в то время как у IrF₆ (конфигурация Ir(VI) t_{2g}^3) искажение отсутствует. PtF₆ является наименее устойчивым соединением среди гексафторидов MF₆ (M = W, Re, Os, Ir, Pt) и одним из наиболее сильных окислителей. Это свойство привело к открытию необычных соединений O₂⁺[PtF₆]⁻

и Xe⁺[PtF₆]⁻, полученных при взаимодействии PtF₆ с O₂ и Xe соответственно. PtF₆ восстанавливается при действии NO и ClF₃ с образованием NO⁺[PtF₆]⁻ и ClF₂⁺[PtF₆]⁻. Сродство к электрону PtF₆ составляет, согласно оценке, 156 ккал/моль. В ИК-спектре газообразного PtF₆, как и в спектрах других гексафторидов, наблюдается шесть полос: 655 (ν_1), 601 (ν_2), 705 (ν_3), 273 (ν_4), 242 (ν_5) и 211 (ν_6) [600, 601].

При фторировании платины или PtCl₂ при 350°С образуется темно-красный пентафторид PtF₅, имеющий тетрамерную структуру, аналогичную структуре [RhF₅]₄ с мостиковыми атомами фтора, связывающими четыре фрагмента PtF₄. Магнитный момент PtF₅ равен 2,05 м. Б. [600, 602].

Металлическая платина реагирует с BrF₃ с образованием PtF₄·BrF₃. При нагревании этого аддукта при 180°С в вакууме в течение 12 ч удаляется большая часть BrF₃; остатки BrF₃ удаляются в виде BrF₅ при пропускании разбавленного фтора при температуре 250°С. Полученный таким образом вполне чистый PtF₄ диамагнитен и окрашен в желтовато-коричневый цвет. Структура PtF₄ аналогична структурам UCl₄ и PdF₄; атом платины находится в центре двух уплощенных тетраэдров и имеет координационное число 8. При действии на PtF₄ воды происходит бурная реакция гидролиза.

Тетрахлорид платины можно получить, нагревая платину в токе хлора при 250—300°С или с AsCl₃, или с SeCl₄ в запаянной ампуле. Более простой метод синтеза PtCl₄ состоит в нагревании платинохлористоводородной кислоты H₂PtCl₆·6H₂O при 300°С. PtCl₄ образует красновато-коричневые кристаллы, растворимые в воде и в ацетоне; при кристаллизации из воды тетрахлорид выделяется с 1, 4, 5 или 7 молекулами кристаллизационной воды. Эти гидраты, несомненно, имеют сложное строение, и в состав некоторых из них, а может быть, и в состав всех входят анионы [PtCl₄(OH)₂]²⁻ [604].

Тетрагалогениды PtBr₄ и PtI₄ можно получить в виде коричневатых порошков при взаимодействии элементов при 150°С. PtBr₄ можно также приготовить, растворяя платину в смеси бромистоводородной и азотной кислот, выпаривая раствор досуха и нагревая остаток до

180°C. Тетраиодид PtI_4 выпадает в осадок при прибавлении KI к горячему концентрированному раствору H_2PtCl_6 . $PtBr_4$ и PtI_4 незначительно растворимы в воде и умеренно растворимы в спирте и эфире. При нагревании они распадаются на PtX_2 и свободный галоген [604].

При прибавлении KI к холодному раствору, содержащему ион $[PtCl_6]^{2-}$, выделяется черный осадок, отвечающий по составу PtI_3 . Поскольку это соединение диамагнитно, в нем, по-видимому, содержится $Pt(II)$ и $Pt(IV)$, но оно, очевидно, не является смесью PtI_2 и PtI_4 . При нагревании до 270°C PtI_3 переходит в PtI_2 [605]. Имеются сообщения о тригалогенидах $PtCl_3$ и $PtBr_3$, но весьма сомнительно, что они являются соединениями $Pt(III)$.

Попытки подтвердить существование PtF_2 оказались безуспешными, и возможность получения этого соединения представляется сомнительной [603]. Остальные дигалогениды платины известны, но $PtBr_2$ и PtI_2 имеют узкие температурные интервалы термической устойчивости, и их трудно получить в чистом виде. Дихлорид платины $PtCl_2$ образуется при нагревании платины в хлоре при 500°C или нагревании $PtCl_4$. $PtCl_2$ известен в двух модификациях: обычная, или α -модификация, окрашена в оливково-зеленый цвет, нерастворима в воде, в соляной кислоте растворяется с трудом. По данным рентгеноструктурного анализа, в структуре красновато-черной β -модификации имеются обособленные группировки $[Pt_6Cl_{12}]$, в которых двенадцать атомов хлора расположены над гранями октаэдра из атомов платины; вокруг атомов платины осуществляется плоская квадратная координация. При испарении β -модификации в масс-спектрометре наиболее тяжелыми наблюдаемыми частицами являются группировки Pt_6Cl_{12} ; группировки Pt_5Cl_{10} и Pt_4Cl_8 обнаруживаются в меньшем количестве, в то время как для $PdCl_2$ наблюдаются только частицы Pd_6Cl_{12} [606].

Дигалогениды $PtBr_2$ и PtI_2 с трудом удается получить при термическом разложении тетрагалогенидов. При нагревании $H_2PtBr_6 \cdot aq$ образуется $PtBr_2$, но разложение происходит медленно. При действии на $K_2[PtCl_4]$ иодистого калия выпадает черный осадок PtI_2 . Как $PtBr_2$, так и PtI_2 нерастворимы в воде и в соответствующих галогеноводородных кислотах [604].

Сообщалось о синтезе $PtCl$ и тригалогенидов PtX_3 ($X = Cl, Br, I$), но эти соединения охарактеризованы недостаточно полно; присутствие в этих соединениях, полученных при высокой температуре, $Pt(I)$ или $Pt(III)$ маловероятно [607].

Оксотрифторид $PtOF_4$ образуется наряду с PtF_6 и PtF_5 при действии F_2 на Pt при 350°C в установке из кварца; он образует темно-красные кристаллы, плавящиеся при 75°C. Коричневый $PtOF_3$ получен при действии F_2 на PtO_2 при 200°C [603].

Халькогениды

При анодном окислении платины получается загрязненное коричневатое-красное вещество, приближающееся по составу к PtO_3 . Это вещество неустойчиво в воде, медленно разлагается с выделением O_2 и окисляет HCl до Cl_2 . При действии на него H_2O_2 не происходит восстановления; этот факт позволяет предполагать, что PtO_3 не является перекисным соединением и, возможно, содержит $Pt(VI)$ [604].

Двуокись PtO_2 можно получить в виде коричневаточерного порошка при нагревании $PtO_2 \cdot nH_2O$, хотя последние следы воды нельзя удалить без некоторой потери O_2 . При нагревании до 380—400°C двуокись разлагается с выделением O_2 . Описаны гидраты $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3, 4$). При кипячении $PtCl_4$ с избытком раствора $NaOH$ и последующем подкислении уксусной кислотой выделяется белый осадок, который при нагревании с маточным раствором становится желтым. Этот желтый продукт является тригидратом двуокиси платины $PtO_2 \cdot 3H_2O$ и при растворении его в KOH образуется $K_2[Pt(OH)_6]$. При выдерживании над серной кислотой $PtO_2 \cdot 3H_2O$ теряет одну молекулу воды и переходит в коричневый дигидрат, при нагревании которого до 100°C происходит отщепление молекулы воды и образуется почти черный моногидрат $PtO_2 \cdot H_2O$. Три- и дигидраты PtO_2 легко растворяются в HCl , но моногидрат нерастворим в HCl и царской водке [604].

Смешанный окисел Pt_3O_4 получен при длительном окислении платиновой проволоки. Изучение его структу-

ры показало, что атомы платины кристаллографически эквивалентны; восемь атомов кислорода расположены в вершинах куба, координационное число кислорода равно шести [608]. Сообщалось, что гидратированная полукристаллическая окись $Pt_2O_3 \cdot aq$ выделяется в виде темно-коричневого осадка при действии КОН на раствор $PtCl_2$. Ее невозможно обезвожить без потери кислорода; безводная Pt_2O_3 не получена [604, 607].

Дисульфид PtS_2 , диселенид $PtSe_2$ и дителлурид $PtTe_2$ можно синтезировать, нагревая смесь элементов. Эти серовато-черные соединения имеют структуру типа CdI_2 [607]. При действии H_2S на $[PtCl_6]^{2-}$ выделяется черный осадок PtS_2 , легко окисляющийся на воздухе.

Окись Pt(II) получена нагреванием $Pt(OH)_2$ в виде содержащего примеси серовато-черного порошка. Черная гидроокись $Pt(OH)_2$ выделяется при действии КОН на раствор, содержащий $[PtCl_4]^{2-}$; она легко окисляется на воздухе. Серовато-черный сульфид PtS образуется при нагревании смеси $PtCl_2$, Na_2CO_3 и S. В этом сульфиде атом платины имеет приближенно плоскую квадратную координацию, а атом серы находится в тетраэдрическом окружении. Атом платины является вершиной двух валентных углов в $82,5^\circ$ и двух углов в $97,5^\circ$, а атом серы — вершиной двух валентных углов в $97,5^\circ$ и четырех углов в 115° [608]. Теллурид Pt(II) получен при восстановлении $PtTe_2$; он имеет структуру типа NiAs.

Другие бинарные соединения

Платина образует стехиометрические соединения с рядом неметаллов и металлов побочных групп; эти соединения получают нагреванием смеси элементов. Борид платины PtB получен из элементов при $600^\circ C$ и давлении 40 000 атм [609]. Известны два соединения платины с кремнием Pt_2Si и $PtSi$ [604]. PtP_2 и $PtAs_2$ устойчивы к действию кислот. $PtAs_2$ имеет структуру типа пирита, а $PtSn$, $PtPb$, $PtSb$ и $PtBi$ — структуры типа NiAs [608].

Описаны два желтых цианида $Pt(CN)_2$ и $Pt(CN)_3$, их структуры не известны [604].

7.3. Комплексы платины(0)

Существование ряда комплексов Pt(0) установлено вполне надежно, и некоторые из соединений этого класса, например $Pt(Ph_3P)_4$, сыграли большую роль, поскольку интерес к ним исследователей привел к синтезу многих новых соединений. Кроме того, описано несколько комплексов, например $Pt(NH_3)_4$, существование которых необходимо подтвердить: возможно, некоторые из этих соединений представляют собой в действительности гидриды Pt(II). Общий обзор нульвалентного состояния никеля, палладия и платины приведен выше (стр. 198).

Комплексы с лигандами, координированными через азот

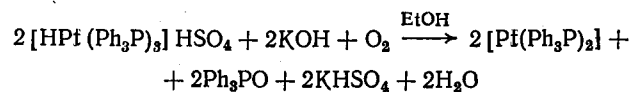
При восстановлении $[Pt(NH_3)_4]Br_2$ калием в жидком аммиаке образуется, как полагают, $[Pt(NH_3)_4]$; при нагревании он распадается на металлическую платину и аммиак. Аналогичное соединение $[Pt(n_2)]$ получено в результате восстановления $[Pt(n_2)II_2]$ в жидком аммиаке [336, 610].

Комплексы с фосфинами и арсинами

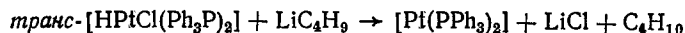
В 1958 г. появилось сообщение о комплексах $Pt(R_3P)_4$ и $Pt(R_3P)_3$ ($R = \text{арил}$), образующихся при взаимодействии гидразина с $PtX_2(R_3P)_2$ в присутствии избытка R_3P ; выделенные соединения сохраняют устойчивость на воздухе в течение нескольких часов, но медленно разлагаются в бензоле. Аналогичным образом получены комплексы с триарилфосфитами $Pt\{P(OR)_3\}_n$ ($n = 3, 4$) и менее прочные комплексы с арсинами $Pt(R_3As)_4$. Впоследствии оказалось, что эти последние соединения в действительности были гидридами типа $H_2Pt(R_3P)_4$, но комплексы $Pt(R_3P)_4$ и $Pt(R_3P)_3$ ($R = Ph, C_6H_4F$), как было установлено, на самом деле являются соединениями Pt(0), а не гидридами [611]. В ИК-спектре $Pt(Ph_3P)_4$ полоса $\nu(Pt-P)$ расположена при 424 см^{-1} [106]. тетракис-(Трифенилфосфин)-платина $Pt(Ph_3P)_4$ диссоциирует в растворе с образованием комплекса $Pt(Ph_3P)_3$, который, возможно, существ-

вует в растворе в виде аддукта $Pt(Ph_3P)_3$ (растворитель), но тем не менее весьма реакционноспособен. Золотисто-желтый комплекс с дифосфином $Pt(P-P)_2$ ($P-P = Ph_2RCH_2CH_2PPh_2$) можно получить при восстановлении $[Pt(P-P)_2]Cl_2$ с помощью $NaBH_4$, а бесцветный $Pt(Me_2RCH_2CH_2RMe_2)_2$ можно синтезировать, используя в качестве восстановителя аддукт натрия с нафталином в тетрагидрофуране [612].

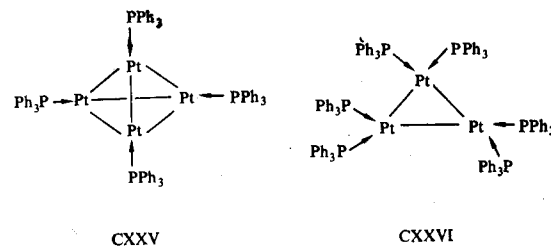
Желтый бис-(фосфиновый) комплекс $Pt(Ph_3P)_2$ можно получить с помощью следующей реакции:



С более низким выходом этот комплекс можно получить по реакции

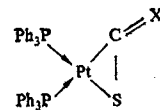
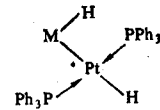


При взаимодействии $Pt(Ph_3P)_2$ с рядом лигандов образуются комплексы $Pt(Ph_3P)_2L$ ($L = Ph_3P, CO, PhCH=CHPh, PhC\equiv CPh$). Этот комплекс не является катализатором гидрирования и изомеризации олефинов. Монофосфиновый комплекс $Pt(Ph_3P)$ получен при действии воздуха на $Pt(Ph_3P)_4$ в циклооктадиене-1,5; в бензоле он имеет тетрамерное строение. Получена красная тримерная модификация $Pt(Ph_3P)_2$. И $[Pt(Ph_3P)]_4$, и $[Pt(Ph_3P)_2]_3$ рассматривают как кластерные соединения со структурами СХХV и СХХVI. Тетрамерный комплекс очень устойчив и не реакционноспособен, однако тримерный кластер с легкостью подвергается диссоциации, если только он не стабилизирован дополнительно, как это наблюдается в случае комплекса $[Pt_3(Ph_3P)_4(CO)_3]$, содержащего мостиковые карбонильные группы. Кроме того, известны кластерные соединения $Pt_3(Ph_3P)_5 \cdot C_6H_6$ и $Pt_3(Ph_3P)_4 \cdot C_6H_6$ [613].



При взаимодействии $PtCl_2$ и PF_3 под давлением при $100^\circ C$ в присутствии медного порошка образуется $Pt(PF_3)_4$ [614]. Реакции фосфиновых комплексов $Ni(0), Pd(0)$ и $Pt(0)$ недавно рассмотрены в обзоре [433]. При действии кислорода на $Pt(Ph_3P)_4$ в растворе образуется $Pt(O_2)(Ph_3P)_2$, при реакции которого с C_2H_4 образуется изоэлектронный комплекс $Pt(C_2H_4)(Ph_3P)_2$. При взаимодействии с SO_2 получается $Pt(SO_2)(Ph_3P)_3$, который можно окислить до $Pt(SO_4)(Ph_3P)_3$; согласно данным ИК-спектра, в этом сульфато-комплексе SO_4 -группа образует хелатный цикл или же является мостиковой группой. Мономерные комплексы $[Pt(Ph_3P)_2L]$ ($L = CS_2, COS$) (СХХVII) получены при реакции $Pt(Ph_3P)_3$ с CS_2 и COS .

При взаимодействии комплексов $Pt(Ph_3P)_n$ ($n = 3, 4$) с HCl образуются $[HPt(Ph_3P)_3]Cl$, $[HPtCl(Ph_3P)_2]$ и $[H_2PtCl_2(Ph_3P)_2]$, с HCN получается $[HPt(CN)(Ph_3P)_2]$, а с рядом других кислот — комплексы $[HPt(Ph_3P)_3]X$ ($X = HSO_4, ClO_4, BF_4, MeOSO_3$). При реакции H_2S и H_2Se с $Pt(Ph_3P)_3$ и $Pt(Ph_3P)_2$ образуются устойчивые на воздухе мономерные комплексы $Pt(Ph_3P)_2MH_2$ (СХХVIII), $M = S, Se$; в их ИК-спектрах полоса $\nu(Pt-H)$ находится при $2116-2140 \text{ см}^{-1}$. Аналогичное соединение $[HPt(Ph_3P)_2(PhS)]$ образуется с тиофенолом.

СХХVII: $X = O, S$ 

СХХVIII

Замещенные сульфонилогалогениды и ацилогалогениды реагируют с фосфиновыми комплексами Pt(0) с образованием сульфидных (с координацией через серу) и ацильных производных, при нагревании которых происходит отщепление SO₂ и CO и получаются алкильные и арильные комплексы Pt(II) [615].

Карбонильные комплексы

Платиновый аналог Ni(CO)₄ не известен, но описан недостаточно охарактеризованный полимерный дикарбонил [Pt(CO)₂]_n. Комплексы Pt(CO)(R₃P)₃ и Pt(CO)₂(R₃P)₂ (R = арил) можно получить при реакции Pt(R₃P)₄ с CO под давлением. Димерный карбонил [Pt(CO)(Ph₃P)₂]₂ синтезирован при длительном пропускании CO через раствор Pt(Ph₃P)₄ в гексане. Устойчивые трехядерные карбонилы Pt₃(CO)₃(R₃P)₄, Pt₃(CO)₄(R₃P)₃ и Pt₃(CO)₃(R₃P)₃ (R₃ = Ph₃, Ph₂Me или Ph₂Bz) получены при действии CO на раствор R₃P, Na₂PtCl₄, N₂H₄ и KOH в 90%-ном горячем этаноле. Эти комплексы, несомненно, являются кластерными соединениями [162].

В Pt(CO)(Ph₃P)₃ платина имеет искаженную тетраэдрическую координацию; среднее расстояние Pt—P равно 2,35 Å (2,26 Å в Pt(Ph₃P)₃) [616].

Ацетиленидные комплексы

Комплексы K₂[Pt(CN)₂(C≡CR)₂] можно восстановить калием в жидком аммиаке до пиррофорных комплексов Pt(0) K₂[Pt(C≡CR)₂] [435].

Олефиновые комплексы

При взаимодействии циклооктадиенового-1,5 комплекса Pt(C₈H₈)Cl₂ с *изо*-PrMgBr образуется Pt*изо*-Pr₂(C₈H₈), при облучении которого ультрафиолетовым светом получается комплекс Pt(0) Pt(C₈H₈)₂ [617].

Комплексы Pt(ol)(Ph₃P)₂ (ol = стильбен, *транс*-4,4-динитростильбен, аценафтен, тетрацианэтилен) можно получить восстановлением *цис*-[PtCl₂(Ph₃P)₂] гидразином в присутствии олефина в этаноле при 60°С [618].

7.4. Комплексы платины(I)

Возможность существования простых или комплексных соединений Pt(I) сомнительна. Описан димерный красный циклопентадиенильный комплекс [(C₅H₅)Pt(CO)]₂ [619]. Диамагнетизм этого соединения говорит о том, что степень окисления платины в нем не равна +1.

7.5. Комплексы платины(II)

Двухвалентная платина имеет d⁸-конфигурацию, и все ее комплексы диамагнитны. Химия платины в этой степени окисления весьма сходна с химией палладия. Подавляющее большинство комплексов Pt(II) имеет плоскую квадратную конфигурацию, но описано несколько примеров тетрагональных (шестикоординационных) комплексов. Известны также комплексы с тетрагонально-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной конфигурацией, образование которых обусловлено особой формой лигандов. Комплексы Pt(II) кинетически более инертны, чем комплексы Pd(II), и именно поэтому для Pt(II) известно значительно больше случаев *цис*—*транс*-изомерии. Комплексы Pt(II), как и комплексы других d⁸-металлов, Rh(I), Ir(I) и Pd(II), вступают в реакции окислительного присоединения, при этом фрагменты молекул типа Cl₂, HCl или MeI занимают места на третьей координате, перпендикулярной плоскости исходного комплекса; следует отметить, что при окислении комплексов Pt(II) до комплексов Pt(IV) обычно сохраняется геометрическая конфигурация исходного комплекса (*цис* или *транс*).

Акво-ион [Pt(H₂O)₄]²⁺, по-видимому, не образуется.

Галогенидные, роданидные и цианидные комплексы

Известны комплексы [PtX₄]²⁻ (X = Cl, Br, I, SCN, SeCN, CN), но соответствующий фторо-комплекс не описан. Эти комплексы окрашены в следующие цвета: розовато-красный (X = Cl), красновато-коричневый (X = Br), желтовато-коричневый (X = I), карминный (X = SCN, SeCN), бесцветный (X = CN). Наиболее обычны и легко получаются калиевые соли этих анионов, но можно приготовить

и соли катионов NH_4^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Анионные комплексы $[\text{Pt}_2\text{X}_6]^{2-}$ с галогено-мостиками ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) получены в виде солей катионов $[\text{NR}_4]^+$; рентгеноструктурный анализ $[\text{Net}_4]_2[\text{Pt}_2\text{Br}_6]$ показал, что ион $[\text{Pt}_2\text{Br}_6]^{2-}$ имеет плоское строение, длины связей $\text{Pt}-\text{Br}$ как с мостиковым, так и с концевым бромом лежат в интервале 2,41—2,45 Å [458]. В ацетоновом растворе галогено-мостики расщепляются монодентатными лигандами с образованием комплексов $[\text{Net}_4][\text{PtX}_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{NH}_3$, амин, AsMePh_2 , Et_2S) [461]. Спектры поглощения иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, снятые на фоне 1 м HClO_4 и на фоне 10 м HCl , в отличие от аналогичных спектров иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ идентичны друг другу, что указывает на отсутствие образования в растворе каких-либо комплексов с большим числом координированных ионов хлора [445].

Электронные спектры комплексов $[\text{PtX}_4]^{2-}$ и других ионов $[\text{MX}_4]^{n-}$ с плоской квадратной конфигурацией рассмотрены в работах [277, 459]; важнейшие особенности спектров этих комплексов обсуждались выше (см. стр. 206). В случае хлоро-комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ наблюдаются три полосы, отвечающие спин-разрешенным переходам: при 20 600 ($^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$), при 25 600 ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$) и при 29 800 cm^{-1} ($^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$). В оптически активной среде заметный круговой дихроизм наблюдается только для перехода при 25 600 cm^{-1} , поляризованного по оси z ; этот факт говорит о том, что асимметризирующее действие растворителя сконцентрировано на тетрагональных положениях ($+z$, $-z$) и что координация растворителя должна быть весьма незначительной [620]. Две полосы переноса заряда наблюдаются при 37 900 и 46 000 cm^{-1} ; при переходе от хлоро- к бром-комплексу полосы сдвигаются в сторону более низких энергий. Эти полосы относятся к переходам $\text{L} \rightarrow \text{M}$, обусловленным переносом электронной плотности с π -орбиталей атома галогена на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь металла [277].

Расстояние $\text{Pt}-\text{Pt}$ в $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ равно 4,13 Å, а в $[\text{Net}_4]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ — ~6 Å. При смешивании растворов бесцветного $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и красного $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ выделяется осадок плато растворимой зеленой соли Магнуса, имеющей тетрагональную структуру, в которой плоские квадратные ионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ расположены друг над

другом, а расстояние $\text{Pt}-\text{Pt}$ равно 3,25 Å. Известен ряд других солей типа $[\text{ML}_4][\text{M}'\text{X}_4]$, изоструктурных зеленой соли Магнуса ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{MeNH}_2$); в них расстояние $\text{M}-\text{M}$ лежит в интервале 3,23—3,35 Å. Соли окрашены в зеленый цвет, только когда в состав и катиона, и аниона входит платина. Заметный дихроизм вдоль направления цепей из атомов металла говорит о наличии взаимодействия металл—металл [447, 449, 621].

Для плоского иона $[\text{MX}_4]^{n-}$ в форме правильного квадрата возможны семь нормальных колебаний, из них в ИК-спектре активны только ν_3 , ν_6 и ν_7 . Для $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ сделаны следующие отнесения полос, наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах: ν_1 335, ν_2 164, ν_3 160, ν_4 304, ν_6 316, ν_7 185 cm^{-1} . Для $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ имеются данные только по расположению полос в ИК-спектре: ν_3 80, ν_6 233, ν_7 135 cm^{-1} [106, 622].

Константа устойчивости ($\lg \beta_4$) для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ равна 16, а для $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ — ~20 [460].

Ион $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ бесцветен в растворе, бесцветны также его натриевая, калиевая и рубидиевая соли, но многие соли, содержащие кристаллизационную воду, окрашены. Так, соль $\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — зеленая, соли $\text{M}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ окрашены в следующие цвета: желтый ($\text{M} = \text{Ba}, n = 4$; $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, n = 5$), красный ($\text{M} = \text{Mg}, n = 7$; $2/3 \text{M} = \text{Sc}, n = 21$). В бариевой, стронциевой, кальциевой и магниевой солях имеются короткие расстояния $\text{Pt}-\text{Pt}$ (3,13—3,23 Å), в то время как в бесцветной соли $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ расстояние $\text{Pt}-\text{Pt}$ равно 3,7 Å [447]. Соли аниона $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ и щелочных, и щелочно-земельных металлов хорошо растворимы в воде, соли переходных металлов нерастворимы вследствие наличия в их структуре связей $\text{N} \rightarrow \text{M}$ [623].

Свободную кислоту можно получить, экстрагируя ее из концентрированного водного раствора эфиром и упаривая эфирный раствор. Она выделяется в виде красных кристаллов пентагидрата $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектроскопическое исследование безводных кислот $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ и $\text{H}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ показало наличие в их структуре симметричных связей $\text{N}-\text{H}-\text{N}$ [117]. Константа устойчивости для иона $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\lg \beta_4$) равна 41. Положение полос в элек-

тронном спектре $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ приведено в табл. 39.

Дианид платины(II) $\text{Pt}(\text{CN})_2$ можно получить нагреванием $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в ИК-спектре $\text{Pt}(\text{CN})_2$ полосы $\nu(\text{C}-\text{N})$ находятся при 2153 и 2210 см^{-1} , что свидетельствует о наличии мостиковых CN-групп. $\text{Pt}(\text{CN})_2$ взаимодействует с нейтральными лигандами с образованием *цис*- $[\text{Pt}(\text{CN})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{NH}_3$, py , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; $2\text{L} = \text{en}$).

*Комплексы с лигандами, координированными
через кислород*

Двухвалентная платина имеет еще меньшее сродство, чем Pd(II), к лигандам с донорными атомами кислорода, однако хелатные комплексы Pt(II) с оксалат-ионом и ацетилацетоном вполне устойчивы.

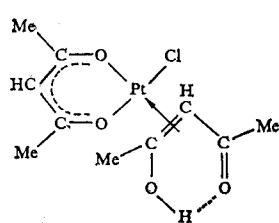
цис- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ получены при действии AgNO_3 на *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ [5]. При пропускании в раствор $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{O}_2$ двуокиси азота, сернистого или углекислого газа образуются нитрато-, сульфато- и карбонато-комплексы *цис*- $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{SO}_4)]$ и $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO}_3)]$. При кипячении водного раствора нитрато-комплекса NO_3^- -ионы удаляются из внутренней сферы. Сульфато-комплекс можно также получить, окисляя $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{SO}_2)$. По данным ИК-спектров, сульфато- и карбонато-группы образуют хелатные циклы. При взаимодействии карбонато-комплекса с HNO_3 образуется *цис*- $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NO}_3)_2]$. Длины связей и валентные углы в карбонато-комплексе, по рентгеноструктурным данным, равны: Pt—P 2,24, Pt—O 2,07, C—O 1,28 Å; P—Pt—P 98,2, O—Pt—P 98,8, O—Pt—O 64° [433].

При взаимодействии щавелевой кислоты с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ образуется желтая соль $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$; известны также натриевая (моногидрат) и бариевая (пентагидрат) соли. Оксалат-ионы и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ дают $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$; для него известны соли $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$: M = K, $n = 2$, красная; M = Na, $n = 4$, желтая и красная формы; $2\text{M} = \text{Ca}$, при $n = 8$ желтая, при $n = 5$ красная [604].

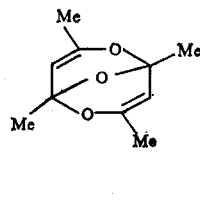
Впервые комплексы металла с ацетилацетоном синтезировал в 1901 г. А. Вернер; он получил комплексы $\text{Pt}(\text{II})$ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (желтый, растворим в бензоле), $\text{K}[\text{PtCl}_2\text{acac}]$ (оранжево-желтый), $\text{K}[\text{PtCl}(\text{acac})_2]$ (светло-желтый) и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_2(\text{acac})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ярко-желтый). Недавние исследования методами ИК- и ЯМР-спектроскопии этих и других комплексов с β -дикетонами показали, что во всех комплексах координационное число платины равно 4. Возможны различные способы координации лиганда: 1) образование хелатного цикла с участием атомов кислорода (в $\text{Pt}(\text{acac})_2$ и $\text{K}[\text{PtCl}_2\text{acac}]$); 2) образование σ -связи через α -атом углерода в $\text{Na}_2[\text{PtCl}_2(\text{acac})_2]$; 3) образование π -связи с протонированной енольной формой; 4) образование π -связи с бициклической диенильной системой [624].

В зеленом *трис*-комплексе $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_3]$ и в $\text{K}[\text{Pt}(\text{дикетон})_2\text{X}]$ (дикетон = асас, трифторацетилацетон, бензоил-ацетон; X = Cl, Br) присутствуют β -дикетонные группы двух типов: связанные с платиной через кислород и через углерод. В комплексах $\text{M}[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X}]_2$ (M = двухвалентный переходный металл) атомы M находятся в центре октаэдров, построенных из атомов кислорода лиганда, присоединенного к платине через углерод, и атома X; таким образом, в этих соединениях ацетилацетон выступает как тридентатный лиганд. При действии сильных кислот на $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ образуется желтый комплекс $\text{Pt}(\text{acac})(\text{acacH})\text{Cl}$ (СХХIX), который в бензоле медленно превращается в димер с хлоро-мостиками $[\text{Pt}(\text{acac})\text{Cl}]_2$. При действии HCl на $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_3]$ образуется комплекс $\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3)\text{Cl}_2$, в котором присутствует бициклическая диенильная система СХХХ. В пиридиновом комплексе $\text{Pt}(\text{acac})_2\text{py}_2$ обе молекулы ацетилацетона связаны через углерод.

С окисью какодила $\text{Me}_2\text{AsOAsMe}_2$ получены комплексы $\text{PtX}_2(\text{Me}_2\text{AsOAsMe}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (X = Cl, Br, I), от которых вода отщепляется при 150°C. Безводный иодо-комплекс



СХХХХ



СХХХ

имеет димерное строение, вероятно, с иодо-мостиками [604]. Известно большое число комплексов Pt(II) с N-окисями пиридинов типа $\text{PtCl}_2(\text{pyO})\text{L}$ (pyO = N-окись пиридина, замещенного в положение 4; L = олефин, алкин или CO) [625].

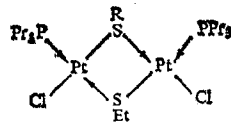
Комплексы с лигандами, координированными через серу, селен, теллур

Pt(II) образует комплексы со многими лигандами, координирующимися через атом серы. Соединения этого класса весьма похожи по свойствам на аналогичные соединения палладия; многие из них чрезвычайно прочны.

Тиоло-комплексы. В отличие от галогено-мостиков в комплексах Pt(II), которые легко расщепляются при действии монодентатных лигандов, алкилтио-мостики устойчивы к их действию. Получены *цис*- и *транс*-изомеры $[\text{Pt}(\text{n-Pr}_3\text{P})(\text{EtS})\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{EtS}$). В алкилтио-комплексах Pt(II), содержащих два различных тиола, возможна изомерия другого типа; изомеры имеют структуры СХХХI и СХХХII [209]. С пентафторфенилмеркаптаном образуются желтый полимерный комплекс $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ и оранжевый анионный комплекс $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$ [507].



СХХХI



СХХХII

Сульфито-комплекс. Описаны комплексы типа $\text{M}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$; в них SO_3 -группа монодентатна и связана с платиной через серу [209].

Тиосульфато-комплексы. В комплексах $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)\text{Cl}_2]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)]$ тиосульфатогруппа наверно образует хелатный цикл и связана с платиной через атом серы и атом кислорода. Известны также комплексы $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$. Лиганд, находящийся в *транс*-положении к $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -иону, лабилизирован точно так же, как в тиомочевинных комплексах Pt(II), что говорит о координации через серу [209].

Комплексы с органическими сульфидами, селенидами и теллуридами. Соединения этого типа приведены в табл. 50. С монодентатными тио- и селеноэфирами получены комплексы, содержащие 4, 2 или 1 молекулу лиганда, а с бидентатными тио- и селеноэфирами — 2 или 1 молекулу лиганда. Известны также комплексы с галогено-мостиками типа $[\text{Pt}(\text{MR}_2)\text{Cl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). С диметилсульфидом получены три изомерных комплекса общей формулы $\text{Pt}(\text{SMe}_2)_2\text{Cl}_2$. γ -Изомер представляет собой $[\text{Pt}(\text{SMe}_2)_4][\text{PtCl}_4]$. Комплексы $\text{Pt}(\text{SR}_2)_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$) были среди первых комплексов металлов, для которых проводились измерения дипольных моментов. α -Изомеры (*транс*) имеют дипольные моменты 2,4 D, а для β -изомеров (*цис*) дипольные моменты лежат в интервале 9,0—9,5 D. Правильность отнесения *транс*-конфигурации подтверждена рентгеноструктурным анализом. *цис-транс*-Изомерия наблюдалась и для комплексов с селеноэфирами. Комплексы с теллурозэфирами значительно менее устойчивы, и немногие соединения с этими лигандами известны только в одной изомерной форме. Исходя из величины дипольного момента (6D), комплексу $[\text{Pt}(\text{TeEt}_2)_2\text{Cl}_2]$ следует приписать *цис*-конфигурацию; комплексы $[\text{Pt}(\text{TeR}_2)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}$), вероятно, также имеют *цис*-строение.

Все комплексы с *транс*-конфигурацией хорошо растворимы в органических растворителях; *цис*-соединения, в том числе и с хелатообразующими лигандами, растворимы хуже. Данные по положению полосы $\nu(\text{N-H})$ в ИК-спектрах комплексов $[\text{amPtLCl}_2]$ ($\text{am} = \text{RNH}_2$ или R_2NH) показали, что индуктивное влияние на связи N—H, ока-

Соединение	Цвет
$[Pt(SR_2)_4]X_2^a$	Желтый или зелено- вато-желтый
$[Pt(RSCH_2CH_2SR)_2]X_2^a$	Ярко-желтый
$[Pt(RSCH_2CH_2CH_2SR)_2]X_2^a$	Бледно-желтый
$[Pt(SeR_2)_4]X_2^a$	От оранжево-желто- го до коричнева- того
$[Pt(EtSeCH_2CH_2CH_2SeEt)_2]X_2^a$	От красного до крас- новато-коричнево- го
<i>цис</i> - $[Pt(SR_2)_2Cl_2]^a$	Бесцветный
<i>транс</i> - $[Pt(SR_2)_2Cl_2]^a$	Бесцветный
<i>цис</i> - $[Pt(SR_2)_2Br_2]^a$	Бледно-зеленый
<i>транс</i> - $[Pt(SR_2)_2Br_2]^a$	Желтый
$[Pt(SR_2)_2SO_4]^a$	Желтый
$[Pt(SeEt)_2(C_2O_4)]^a$	Бесцветный
<i>цис</i> - $[Pt(SR_2)_2(OH)_2]^a$	Бледно-желтый
$[Pt(SR_2)_2I_2]^a$	Темно-красный
$[Pt(SeI_2)_2I_2]^a$	Желтый
$[Pt(1,4\text{-дитиан})X_2]_2^a$	Ярко-желтый
$[Pt(EtSCH_2SEt)Cl_2]^a$	Желтый
$[Pt(RSCH_2CH_2SR)Cl_2]^a$	Ярко-желтый
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu; X=Cl, I, NO ₃ , пикрат; 2X=SO ₄ , PtCl ₄ , PtBr ₄ , PtCl ₆)	Желтый или зелено- вато-желтый
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu; X=Cl, NO ₃ ; 2X=PtCl ₄ , Pt(NO ₂) ₄)	Ярко-желтый
(R=Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Am; X=Cl; 2X=PtCl ₄)	Бледно-желтый
(R=Me, Et; X=Cl, NO ₃ ; 2X=PtCl ₄ , SO ₄)	От оранжево-желто- го до коричнева- того
(X=Cl, пикрат; 2X=PtCl ₄)	От красного до крас- новато-коричнево- го
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>изо</i> -Bu, Ph, Vz)	Бесцветный
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>втор</i> -Bu, <i>n</i> -Am, Vz)	Бесцветный
(R=Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Bu)	Бесцветный
(R= <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>изо</i> -Bu, Vz)	Бледно-зеленый
(R=Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Bu)	Желтый
(R= <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>изо</i> -Bu)	Бесцветный
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr)	Бесцветный
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Bu)	Бледно-желтый
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>n</i> -октил)	Ярко-желтый
(X=Cl, Br, I)	Темно-красный
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, Vz)	Желтый
$[Pt(RSCH_2CH_2CH_2SR)Cl_2]^a$	»
$[Pt(EtSCH_2CH_2SEt)Br_2]^a$	»
$[Pt(RSCH_2CH_2SR)(NO_2)_2]^a$	Бесцветный
<i>цис</i> - $[Pt(SeR_2)_2Cl_2]^a$	Ярко-желтый
<i>транс</i> - $[Pt(SeR_2)_2Cl_2]^a$	Оранжево-красный
<i>транс</i> - $[Pt(SeR_2)_2Br_2]^a$	Красный
<i>транс</i> - $[Pt(SeR_2)_2I_2]^a$	Бесцветный
<i>цис</i> - $[Pt(SeEt)_2I_2]^a$	Желтый
<i>цис</i> - $[Pt(SeEt)_2(NO_2)_2]^a$	Оранжевый
<i>цис</i> - $[Pt(SeEt)_2(NO_3)_2]^a$	Желто-коричневый
$[Pt(SeEt)_2(SCN)_2]^a$	Коричнево-оранже- вый
$[Pt(SeEt)_2SO_4]^a$	Темно-красный
$[Pt(SeR_2)Cl_2]_2^b$	Желтый
$[Pt(SeEt)_2Br_2]_2^b$	Ярко-желтый
$[Pt(изо-PrSeCH_2CH_2Se-изо-Pr)Cl_2]^b$	От желтого до oran- жевого
$[Pt(EtSeCH_2CH_2CH_2SeEt)Cl_2]^a$	Коричнево-оранже- вый
$[Pt(изо-PrSeCH_2CH_2Se-изо-Pr)Br_2]^b$	Оранжевый
<i>цис</i> - $[Pt(TeR_2)_2Cl_2]^a$	Красновато-коричне- вый
$[Pt(TeR_2)Cl_2]_2^b$	Оранжевый
<i>транс</i> - $[Pt(am)(SR)_2Cl_2]_2^b$	Оранжевый
$[NEt_4][Pt(SeEt)_2Br_2]_2^c$	Красновато-коричне- вый
$[NEt_4][Pt(SeEt)_2I_2]_2^c$	Оранжевый
<i>транс</i> - $[Pt(пиперидин)(SeEt)_2Cl_2]_2^b$	Оранжевый
(R=Et, <i>n</i> -Pr)	Бесцветный
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu)	Ярко-желтый
(R=Me, Et, <i>изо</i> -Am, Ph)	Оранжево-красный
(R=Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>изо</i> -Bu, <i>изо</i> -Am)	Красный
(R=Me, Et)	Бесцветный
(R=Et, <i>n</i> -Pr)	Желтый
(R=Et, Ph, Vz)	От желтого до oran- жевого
(R=Et, <i>n</i> -Pr)	Коричнево-оранже- вый
(R=Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu; am=пиперидин, <i>p</i> -толуидин)	Оранжевый

a Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 68D, Verlag Chemie, Weinheim, 1957.

b Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi M., J. Chem., Soc., 1955, 2787, 3858.

c Greenwood N. N., Hunter G., J. Chem. Soc. A., 1967, 1520.

г Livingston S. E., Whitley A., Austral. J. Chem., 15, 175 (1962).

зывается донорным атомом лиганда через атом платины, возрастает в следующем ряду лигандов: γ -пиколин < пиперидин < R_2S < R_2Se < R_2Te < R_3As < R_3P < R_3Sb < $P(OR)_3$ < C_2H_4 [209].

Тиомочевинные комплексы. С тиомочевинной и ее моно-, ди- и три-N-алкильными производными получены комплексы с четырьмя молекулами лиганда $[Ptthu_4]X_2$ ($X = Cl, Br, I, NO_3$ и т. д.), окрашенные в цвета от желтого до оранжевого, и комплексы с двумя молекулами лигандов $[Ptthu_2Cl_2]$, окрашенные в цвета от оранжевого до желтого. ИК-спектры свидетельствуют о координации тиомочевинной и ее производных через серу. Тиомочевина обладает сильным трансвлиянием [209, 626].

Тиоацетамидные комплексы. С тиоацетамидом ($MeCSNH_2$; thac) получены желтые комплексы $[Pt(thac)_2Cl_2]$, $[Pt(thac)_4]Cl_2$ и $[Pt(thac)_4]SO_4$, в которых тиоацетамид координирован через серу [626].

Комплекс с трифенилфосфинселенидом. Известен светло-желтовато-коричневый комплекс $[PtCl_2(Ph_3PSe)_2]$; полоса $\nu(P=Se)$ находится при 540 см^{-1} [469].

Комплексы с хелатообразующими лигандами, содержащими тиоэфирные или селеноэфирные группы. Комплексы с лигандами, содержащими две тиоэфирные или селеноэфирные группы, приведены в табл. 50.

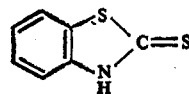
С тиосемикарбазидом (XV, tscH) получены внутрикомплексное соединение *транс*- $[Pt(tsc)_2]$, комплекс с одной молекулой лиганда $[Pt(tscH)Cl_2]$ и соединения с двумя молекулами лигандов *цис*- $[Pt(tscH)_2]Cl_2$, *транс*- $[Pt(tscH)_2]Cl_2$ и *цис*- $[Pt(tscH)_2]SO_4$ [472].

С D, L-метионином (XVI), D, L-этионином (XVII) и S-метил-L-цистеином (XVIII) получены комплексы $PtX_2(LH)$ ($X = Cl, Br$), в которых аминокислоты координированы через атомы азота и серы [473].

С 8-метилтиохинолином (XIX, mtq) синтезированы комплексы с одной молекулой лиганда $[PtX_2mtq]$ ($X = Br, I, SCN$). С 2-метил-8-метилтиохинолином (XX, mmtq) получены соединения $[PtX_2mmtq]$ ($X = Cl, Br$), но попытки синтезировать их иодо- и роданоаналоги оказались безуспешными, по-видимому, потому, что, как показало рассмотрение моделей молекул, образование плоского квадратного комплекса с одной молекулой mmtq и двумя

группами I или SCN невозможно вследствие стерических препятствий [474, 475].

С 2-(2-метилтиоэтил)пиридином (XXI, mep) получены комплексы с одной молекулой лиганда $[PtX_2mep]$ ($X = Cl, Br, I, SCN$) и *бис*-комплекс $[Pt(mep)_2](ClO_4)_2$. Со сходным лигандом 2-метилтиометилпиридином (XXII, mmp) описаны соединения $[Pt(SCN)_2mmp]$, $[Pt(mmp)_2](ClO_4)_2$ и $[Pt(mmp)_2]PtCl_4$ [476]. С 2-тиопиколинамидом (XXII, thpic) синтезированы комплексы $[PtX_2thpic]$ ($X = Cl, Br, I, SCN, NO_2$) и $[Pt(thpic)_2](ClO_4)_2$, в которых этот лиганд координирован через серу и атом азота пиридинового кольца [477]. С 2-тиобензотиазолом (tbt), существующим исключительно в тиокето-форме (CXXXIII), получены комплексы $[PtX_2(tbt)_2]$ ($X = Cl, Br$) и соединения $Pt(IV)$ $[PtCl_4(tbt)_2]$; в этих соединениях 2-тиобензотиазол монодентатен.



CXXXIII

С *о*-метилтиоанилином (XXIV, N—SMe) получены комплексы $[PtX_2(N—SMe)]$ ($X = Br, I, SCN$) и $(Pt(N—SMe)_2)[PtCl_4]$. При нагревании последнего комплекса в диметилформамиде происходит S-деметилирование лиганда и образуется комплекс с тиоло-мостиком $[Pt(N—S)Cl_2]_2$ [474].

С 1,3-ди-(фенилтио)пропаном и его селеновым аналогом получены комплексы $[Pt(chel)X_2]$ и $Pt(chel)_2Y_2$ ($chel = PhSC_6H_5SPh, PhSeC_6H_5SePh$; $X = Cl, Br$; $Y = NO_3, ClO_4$). В неводных растворах для комплексов $Pt(chel)_2Y_2$ не наблюдается полной ионизации ионов Y, электропроводность достигает предельного значения при введении в раствор избытка хелатообразующего лиганда; эти факты объяснили образованием соединений, в которых координационное число платины (и палладия) больше 4. В ИК-спектрах наблюдаются две полосы $\nu(Pt—S)$ при 350 и 329 см^{-1} , в то время как полосы $\nu(Pt—Se)$ лежат при 295

и 285 см^{-1} . Большую разницу между $\nu(\text{M—S})$ и $\nu(\text{M—Se})$ у соединений платины по сравнению с соединениями палладия объяснили тем, что платина образует с селеном более слабую π -связь, чем с серой, тогда как для палладия справедливо обратное соотношение прочности π -связей с серой и селеном [481].

С диметил-*о*-метилтиофениларсином (XXVIII, As—S) получены комплексы $[\text{Pt}(\text{As—S})\text{I}_2]$, $[\text{Pt}(\text{As—S})_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = 2\text{ClO}_4$, PtCl_4 , PtBr_4 , PtCl_6 , PtBr_6), $[\text{Pt}(\text{As—S})_2\text{X IX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Pt}(\text{As—S})_2\text{X}]\text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [628]. В катионах $[\text{Pt}(\text{As—S})_2\text{X}]^+$ атом палладия, возможно, имеет координационное число больше 4 или же один лиганд (As—S) координирован только через атом мышьяка. Первая возможность выглядит более реальной, поскольку с лигандом с алифатическими заместителями диметил-3-метилтиопропиларсином (XIX) получены только комплексы $[\text{Pt}(\text{As—S})\text{I}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{As—S})_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PtCl}_4$, PtBr_4 , PtCl_6 , PtBr_6) [483]. Для некоторых комплексов Pd(II) с рассматриваемым лигандом XXVIII имеются рентгеноструктурные данные (см. стр. 220). Реакции S-деметилирования лигандов в хелатных комплексах Pt(II) с XXVIII рассмотрены ранее (см. стр. 221).

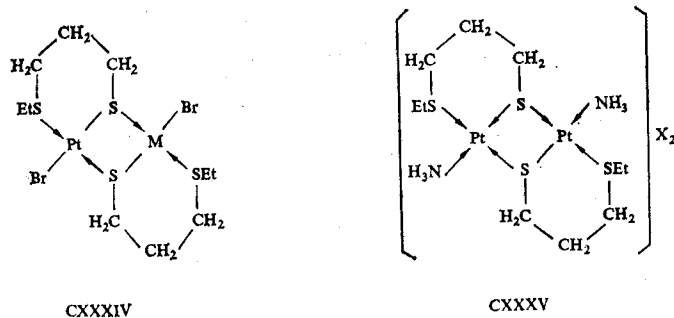
С *транс*-1,4-ди-(*о*-аминотиофенокс)бутеном-2 (XXXVII, chel) получены желтые нерастворимые двухъядерные комплексы $\text{Pt}_2\text{X}_4(\text{chel})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$); структура этих комплексов рассмотрена выше (стр. 224).

С β -аминодиэтилсульфидом образуется желтый комплекс $[\text{PtCl}_2(\text{EtSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]$. В ярко-желтом комплексе $[\text{PtCl}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\}]\text{Cl}$ β , β' -диаминодиэтилсульфид выступает как тридентатный лиганд, а в желтовато-коричневом комплексе $[\text{PtCl}_2\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Cl}_2\}]$ этот лиганд бидентатен [626].

С депротонированной по одной карбоксильной группе тиодигликолевой кислотой получен бис-хелатный анионный комплекс $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\}_2]^{2-}$, выделенный в виде натриевой, калиевой, кальциевой, бариевой и серебряной солей. В комплексах $[\text{PtX}_2\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) тиодигликолевая кислота ведет себя как монодентатный лиганд. Аналогичные комплексы известны с S-этилтиогликолевой кислотой и S-этилтиомолочной кислотой [626].

Комплексы с хелатообразующими лигандами, содержащими одну тиоловую группу. С 8-меркаптохинолином (XLIII, N—SH) и его 5-хлор- и 5-бромпроизводным Pt(II) образует внутриклеточные соединения; комплексы с 5-хлор- и 5-бромпроизводными более устойчивы, чем $[\text{Pt}(\text{S—N})_2]$. Следует отметить необычный факт большей прочности комплекса Pd(II) с 5-хлор-8-меркаптохинолином по сравнению с аналогичным комплексом Pt(II) [209]. При нагревании в диметилформамиде комплексов $\text{PtX}_2(\text{N—SMe})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{N—SMe} = 8\text{-метилтиохинолин}, \text{XLIV}$) происходит S-деметилирование и образуются нерастворимые комплексы с тиоло-мостиками $[\text{PtX}(\text{N—S})]_n$ [478]. С 2,2'-димеркаптодиэтилсульфидом Pt(II) образует комплекс состава 1:1, который, как и аналогичный комплекс Pd(II), вероятно, имеет тримерное строение (XLVIII) [497].

о-Аминотиофенол (XLIX), *о*-(метилтио)тиофенол (L), 3-этилтиопропантиол-1 (LI) и 3-диметиларсинопропантиол-1 (LII) образуют с Pt(II) прочные внутриклеточные соединения. С лигандами LI и LII получены комплексы



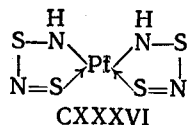
с тиоло-мостиками, причем с 3-этилтиопропантиолом-1 (LI) — двухъядерные комплексы CXXXIV ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Hg}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I), содержащие, помимо платины, атом другого металла, и катионный двухъядерный комплекс CXXXV ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4$) [480].

С 2-(2-меркаптоэтил)пиридином (LVI, N—SH) синтезированы внутриклеточные соединения $[\text{Pt}(\text{N—S})_2]$ и комплексы с тиоло-мостиками $[\text{Pt}(\text{N—S})\text{Cl}]_2$ [499]. С 2-аминоэтантиолом не удается выделить комплексов типа

$[\text{Pt}(\text{N}-\text{S})_2]_2$, но с этим лигандом получены трехядерные катионы $[\text{PtNi}_2(\text{N}-\text{S})_2]^{2+}$, аналогичные комплексу палладия LV [498].

С рядом лигандов с донорными атомами фосфора и серы общей формулы $\text{R}_{3-x}\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_x$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Et}, \text{Ph}$; $x = 1, 2, 3$) получены плоские квадратные комплексы Pt(II) [490].

Тионитрозильный комплекс $\text{Pt}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})_2$ имеет плоское *цис*-строение (CXXXVI), а комплекс Ni(II) с N-метильным производным $\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{Me})_2$ — плоское *транс*-строение [209].



Комплексы с ксантогенат-, диэтилдитиофосфат-, дитиокарбонат- и тритиокарбонат-ионами. С этилксантогенат-ионом получен оранжево-желтый комплекс $[\text{Pt}(\text{EtOCS}_2)_2]$ умеренно растворимый в органических растворителях [626]. При действии на этот комплекс MePh_2P образуется аддукт состава 1:1, а при действии избытка этого фосфина в растворе в хлороформе получается бесцветный дитиокарбонат-комплекс с двумя молекулами фосфина $[(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{CO})]$. Выделен аналогичный желтый комплекс Pd(II) [500, 629].

Плоские квадратные тритиокарбонат-комплексы $[\text{Pt}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ (желтовато-оранжевый) и $[\text{Pd}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ (коричнево-красный) выделены в виде солей с катионами $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ и $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+$; при взаимодействии их с Ph_3P в диметилформамиде образуются желтые $[\text{M}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CS}_3]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) [500, 629].

Желтый диэтилдитиофосфато-комплекс $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]$ можно получить при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с P_4S_{10} в этаноле; он умеренно растворим в органических растворителях [502].

С дитиобензойной и дитиофенилуксусной кислотами получены темно-зеленый $[\text{Pt}(\text{PhCS}_2)_2]$ и зеленовато-голубой $[\text{Pt}(\text{PhCH}_2\text{CS}_2)_2]$ [503].

Описаны два изомера комплекса Pt(II) с анионом гидра-

зиндитиоугольной кислоты $\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{SH}$; желто-оранжевому соединению приписали *цис*-строение (CXXXVII), а ярко-желтому — *транс*-строение (CXXXVIII) [626]. Существование этих двух изомеров сомнительно, поскольку для комплекса с указанным лигандом более вероятно структура CXXXIX.

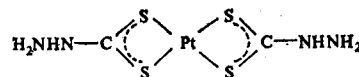
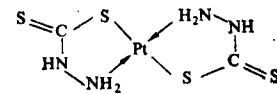
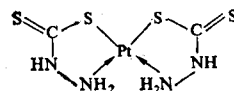


Таблица 51

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С МОНОТИО-β-ДИКЕТОНАМИ [290,504]

R	R'	Соединение ($\text{L}=\text{RC}(\text{S})\text{CHCOR}'$)	Цвет	Т. пл., °C
Me	CF_3	PtL_2	Красный	144
2-Тиенил	CF_3	PtL_2	Коричневый	218
Ph	CF_3	PtL_2	Красный	208
Ph	Ph	PtL_2	Темно-красный	235
2-Тиенил	CF_3	PtL_2phen	Красный	> 300
Ph	CF_3	PtL_2phen	Желтый	216 с разл.
Ph	CF_3	PtL_2bipy	Оранжевый	218 с разл.
Ph	CF_3	$\text{PtL}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	Желтый	240 с разл.

Комплексы с тиопроизводными β-дикетонатов. В табл. 51 приведены комплексы Pt(II) с монотио-β-дикетонами [290, 504]. Электронные спектры комплексов PtL_2 с обсуждаемыми лигандами рассмотрены выше. Комплекс $[\text{Pt}(\text{PhCS}=\text{CHCOPh})_2]$ изоморфен соответствующему комплексу Pd(II), имеющему *цис*-конфигурацию [505].

Получены аддукты комплексов PtL_2 (L = монодио- β -дикетон) с фенантролином, 2,2'-дипиридиллом и трифенилфосфином (см. табл. 51). В ИК-спектрах этих аддуктов полоса $\nu(C=O)$ расположена в области 1670—1620 cm^{-1} , что говорит о координации монодио- β -дикетонов только через атом серы, откуда следует, что координационное число платины в этих аддуктах равно 4 [504].

Пурпурный комплекс с дитиоацетилацетоном $[Pt(MeCS=CHCSMe)_2]$, как и комплексы $Pt(II)$ с монодио- β -дикетонами, имеет более интенсивную окраску, чем его палладиевый аналог [508].

С дитиотрополоном (LXVII) получен черный комплекс $[Pt(C_7H_5S_2)_2]$, для которого, как и для соответствующего комплекса $Pd(II)$, предполагают структуру с делокализованными π -связями (LXVIII) [510].

Комплексы с α -дитиолами. Известен дитиооксалато-комплекс $K_2[Pt(C_2O_2S_2)_2]$ [209]. С хиноксалиндитиол-2,3 получен голубой комплекс неэлектродит $[Pt(C_6H_4N_2C_2S_2H)_2]$ и красный анионный комплекс $[Pt(C_6H_4N_2C_2S_2)_2]^{2-}$ [507].

В табл. 52 приведены 1,2-дитиолоновые комплексы $Pt(II)$. Комплексы $[Pt(S_2C_2R_2)_2]^{2-}$ имеют плоскую квадратную структуру (LXX). Хотя магнитные моменты комплексов $[Pt(S_2C_2R_2)]^-$ отвечают значению $S = 1/2$, полагают, что неспаренный электрон делокализован на лигандах, а степень окисления платины во всех комплексах $[Pt(S_2C_2R_2)_2]^{z-}$ ($z = 0, 1, 2$) можно считать равной 2. В табл. 53 приведены частоты валентных колебаний связей $Pt-S$ некоторых дитиолято-комплексов. Полоса, отвечающая возмущенному колебанию $\nu(C=C)$, лежит в области 1324—1515 cm^{-1} . Изучены электронные спектры некоторых дитиолоновых комплексов и сделаны отнесения наблюдаемых полос; так, в спектре $[Pt\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{2-}$ наблюдаются следующие полосы:

14 410 cm^{-1}	($\epsilon = 49$)	$d \rightarrow d$
15 650	(56)	$d \rightarrow d$
18 500	(1220)	$d \rightarrow d$
21 100	(3470)	$Pt \rightarrow L_\pi$
29 700	(15 600)	$L_\pi \rightarrow L_\pi^*$

Описано несколько аддуктов дитиолоновых комплексов с фосфинами типа $[Pt(S_2C_2R_2)_2(R_3P)_2]$ (см. табл. 52).

Таблица 52

1,2-ДИТИОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ

Соединение ^а	Цвет	Т. пл., °С
$[NBu_4]_2[Pt\{S_2C_2(CN)_2\}_2]$	Красный	164—167
$[NEt_4]_2[Pt\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{б}$	Черный	288 с разл.
$[Ph_4As]_2[Pt\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]$	Золотисто-желтый	240—242
$[Ph_4As][Pt\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]^{в}$	Красный	169
$[Ph_4P][Pt\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]^{г}$	Красный	174—175
$[Pt\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]$	Пурпурный	174—175
$[Ph_4As]_2[Pt(S_2C_6H_3Me)_2]$	Оранжевый	
$[NBu_4][Pt(S_2C_6H_3Me)_2]^{д}$	Зеленовато-коричневый	160—161
$[Pt(S_2C_2Ph)_2]$	Красный	310
$[Pt\{S_2C_2(n-C_4H_9)_2\}_2]$	»	340
$[Pt\{S_2C_2(n-MeOC_6H_4)_2\}_2]$	»	341
$[Pt(S_2C_2MePh)_2]$	»	350
$[Pt(S_2C_2Me)_2]$	»	360 с разл.
$[Pt\{S_2C_2(CN)_2\}_2(Ph_3P)_2]$	Желтый	
$[Pt\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2(Ph_3P)_2]$	Лимонно-желтый	
$[Pt(S_2C_2Ph)_2(Ph_3P)_2]$	Желтый	
$[Pt(S_2C_2Ph)_2 \cdot (Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$	Голубой	

^а Все соединения, кроме указанных особо, диамагнитны.

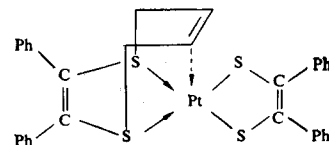
^б $\mu = 1,05$ м. Б.

^в $\mu = 1,73$ м. Б.

^г $\mu = 1,79$ м. Б.

^д $\mu = 1,77$ м. Б.

Их можно получить, действуя дитиолами на $[PtCl_2(R_3P)_2]$, или при непосредственном взаимодействии R_3P с $[Pt(S_2C_2R_2)_2]$. ИК- и электронные спектры свидетельствуют о том, что в этих аддуктах присутствуют координированные дитиолят-ионы. 2,3-Диметил-1,3-бутадиен образует с $[Pt(S_2C_2Ph)_2]$ аддукт, которому приписывают структуру CXL.



CXL

Таблица 53

ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗЕЙ М—S, М—Se и М—Te
В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

Соединение	Полоса, см ⁻¹	Отнесение	Литература
K ₂ [Pt(SCN) ₄]	293, 283	ν(Pt—S)	106
K ₂ [Pd(SCN) ₄]	300, 286	ν(Pd—S)	106
[PtCl ₂ (PhSCH ₂ CH ₂ CH ₂ SPh)]	350, 329	ν(Pt—S)	481
[PtBr ₂ (PhSCH ₂ CH ₂ CH ₂ SPh)]	349, 324	ν(Pt—S)	481
[PdCl ₂ (PhSCH ₂ CH ₂ SPh)]	331, 312	ν(Pd—S)	481
[PdCl ₂ (PhSCH ₂ CH ₂ CH ₂ SPh)]	323, 308	ν(Pd—S)	481
[PdBr ₂ (PhSCH ₂ CH ₂ CH ₂ SPh)]	316	ν(Pd—S)	481
K ₂ [Pt(S ₂ C ₂ O ₂) ₂]	322	ν(Pt—S)	106
[Pt(S ₂ CNH ₂) ₂]	375	ν(Pt—S)	106
[Pt(S ₂ COMe) ₂]	362, 330	ν(Pt—S)	106
[Pt(S ₂ COEt) ₂]	338, 312	ν(Pt—S)	106
[Pd(S ₂ COMe) ₂]	347, 335	ν(Pd—S)	106
[Pd(S ₂ COEt) ₂]	340, 323	ν(Pd—S)	106
[Pd(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	317	ν(Pd—S)	501
[Pt(PhCS=CHCOPh) ₂]	399	ν(Pt—S)	290
[Pd(PhCS=CHCOPh) ₂]	393	ν(Pd—S)	290
[PtCl ₂ (ethH)] ^a	381	ν(Pt—S)	473
[PtBr ₂ (ethH)]	378	ν(Pt—S)	473
[PdCl ₂ (ethH)]	380	ν(Pd—S)	473
[PdBr ₂ (ethH)]	378	ν(Pd—S)	473
[PtCl ₂ (SmcH)] ^b	388	ν(Pt—S)	473
[PdCl ₂ (SmcH)]	385	ν(Pd—S)	473
[Pt(S ₂ C ₂ Me ₂) ₂]	405	ν(Pt—S)	106
[Pt(S ₂ C ₂ Ph ₂) ₂]	403, 373	ν(Pt—S)	106
[Pd(S ₂ C ₂ Ph ₂) ₂]	401, 352	ν(Pd—S)	106
транс-[PtCl ₂ (SMe ₂) ₂] ^B	346	ν(Pt—S)	630
транс-[PtBr ₂ (SMe ₂) ₂] ^B	344	ν(Pt—S)	630
цис-[PtCl ₂ (SMe ₂) ₂] ^B	320, 310	ν(Pt—S)	630
цис-[PtBr ₂ (SMe ₂) ₂] ^B	317, 305	ν(Pt—S)	630
транс-[PdCl ₂ (SMe ₂) ₂] ^B	322	ν(Pd—S)	630
транс-[PdBr ₂ (SMe ₂) ₂] ^B	313	ν(Pd—S)	630
[NMe ₄][Pd(SeCN) ₄]	240	ν(Pd—Se)	106
[PtCl ₂ (PhSeCH ₂ CH ₂ CH ₂ SePh)]	294, 285	ν(Pt—Se)	481
[PtBr ₂ (PhSeCH ₂ CH ₂ CH ₂ SePh)]	296, 283	ν(Pt—Se)	481
[PdCl ₂ (PhSeCH ₂ CH ₂ CH ₂ SePh)]	314, 296	ν(Pd—Se)	481
[PdBr ₂ (PhSeCH ₂ CH ₂ CH ₂ SePh)]	315, 297	ν(Pd—Se)	481
транс-[PtCl ₂ (SeMe ₂) ₂] ^B	176	ν(Pt—Se)	630
транс-[PtBr ₂ (SeMe ₂) ₂] ^B	173	ν(Pt—Se)	630
транс-[PtI ₂ (SeMe ₂) ₂] ^B	172	ν(Pt—Se)	630
цис-[PtCl ₂ (SeMe ₂) ₂] ^B	193, 152 (?)	ν(Pt—Se)	630
[PdCl ₂ (SeMe ₂) ₂] ^B	187, 156	ν(Pt—Se)	630
транс-[PtCl ₂ (TeMe ₂) ₂] ^B	169	ν(Pt—Te)	630
цис-[PtCl ₂ (TeMe ₂) ₂] ^B	187, 156	ν(Pd—Te)	630
[PdCl ₂ (TeMe ₂) ₂] ^B	183	ν(Pd—Te)	630

^a ethH = D, L-этионин.

^b SmcH = S-метил-L-цистеин.

^B По данным КР-спектров.

Изучены спектры ЭПР и полярографическое поведение 1,2-дитиолоновых комплексов. Многочисленные работы, посвященные этому классу соединений, рассмотрены в недавних обзорах [513, 514].

Частоты валентных колебаний связей М—S, М—Se и М—Te. В табл. 53 приведены частоты валентных колебаний связей М—S, М—Se и М—Te, наблюдаемые в спектрах некоторых комплексов. Частоты валентных колебаний ν(Pt—S) и ν(Pd—S) лежат в интервале 440—280 см⁻¹; за исключением некоторых комплексов с α-дитиолами, ν(M—S) у комплексов Pd(II) и Pt(II) расположена ниже 400 см⁻¹. В большинстве случаев наблюдаются две полосы: с интенсивностью от средней до сильной и более слабая, с частотой на 10—40 см⁻¹ ниже, чем у сильной полосы. В хелатных комплексах возможно взаимодействие валентного колебания ν(M—S) и деформационных колебаний кольца, и в ИК-спектре появляются полосы, которые можно отнести за счет взаимодействия этих колебаний. В ИК-спектре дитиокарбаматного комплекса [Pt(S₂CNH₂)₂] полоса при 375 см⁻¹ обусловлена главным образом колебанием ν(Pt—S), однако две другие полосы — при 560 и 288 см⁻¹ — обусловлены взаимодействием валентного колебания связи Pt—S и деформационного колебания кольца.

О колебаниях ν(M—Se) и ν(M—Te) данных меньше.

В ИК-спектрах хелатных комплексов полоса ν(M—Se) лежит в интервале 315—283 см⁻¹, а в ИК-спектрах [MX₂(SeEt₂)₂] она лежит ниже 200 см⁻¹. Как и следовало ожидать, частоты валентных колебаний связей М—халькоген уменьшаются в ряду S > Se > Te.

Комплексы с лигандами, координированными через азот

Связь Pt—N превосходит по прочности связь Pd—N. Опыты по изотопному обмену лигандов показали наличие быстрого обмена бромид-ионов, но фактическое отсутствие обмена координированного аммиака. Известно весьма большое число амминных комплексов; описаны соединения всех четырех возможных типов: [Ptam₄]²⁺, [Ptam₃X]⁺, [Ptam₂X₂] и [PtamX₃]⁻ (am = NH₃, амин). Кроме того,

получено несколько двухъядерных комплексов типа $[Pt_mX_2]_2$.

Частоты валентных колебаний связей Pt—N. Полосы, отвечающие колебаниям $\nu(Pt-N)$, как правило, слабы, и их однозначное отнесение затруднено. В ИК-спектре $[Pt(enCl_2)]$ полоса $\nu(Pt-N)$ лежит при 570 см^{-1} , но в пиридиновых комплексах она находится ниже 300 см^{-1} . В табл. 54 приведены частоты валентных колебаний связи Pt—N, наблюдаемые в спектрах некоторых комплексов.

Таблица 54

ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗЕЙ (см^{-1}) ПЛАТИНА — АЗОТ

Соединение	$\nu(Pt-N)$	Соединение	$\nu(Pt-N)$
$K_2[Pt(NO_2)_4]$	377, 357	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	510
$K_2[PtCl(NO_2)_3]$	370, 341	<i>цис</i> - $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	510
<i>цис</i> - $K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$	369	<i>транс</i> - $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	510
$K_2[PtCl_3NO_2]$	375	$[Pt(enCl_2)]$	570

Комплексы тетраминового типа. Бесцветный тетрааммин $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, полученный Магнусом в 1828 г., был первым представителем класса амминных комплексов металлов и одним из первых соединений, изученных методом рентгеноструктурного анализа. Моногидрат теряет воду в вакууме при 100°C . Соли катиона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ можно получить практически с любым анионом, и охарактеризовано большое число этих солей [5, 626]. Гидроокись $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ образуется при действии на сульфат гидроокиси бария или на хлорид — окиси серебра; она представляет собой сильное растворимое в воде основание и легко поглощает CO_2 с образованием карбоната $[Pt(NH_3)_4]CO_3 \cdot H_2O$. Константа устойчивости ($\lg \beta_4$) иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ равна 35,3 [460]. При прибавлении $K_2[PtCl_4]$ к раствору $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ выпадает осадок зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Структура этого соединения рассмотрена выше (см. стр. 288). Известна также розовая форма этой соли, в которой расстояние Pt—Pt не меньше 5 \AA ($3,25\text{ \AA}$ в зеленой соли) [447].

Комплексы тетраминового типа получены с метиламином, этиламином, пропиламином, гидроксилом,

амином, пиридином и другими аминами. Известны хелатные комплексы $[Pt(chel)_2]X_2$, где *chel* = этилендиамин, пропилендиамин, 1,3-диаминопропан, изобутилендиамин, стильбендиамин, 2,3-диаминотолуол, 1,2-диаминоциклогексан и 1,2-диаминоциклопентан. Особый интерес представляет хлорид изобутилендиамин-*мезо*-стильбендиамин-платины(II), который был расщеплен на оптические изомеры дробной кристаллизацией диацетилтарtrate; оптические изомеры выделены далее в виде иодидов. Расщепление этого комплекса на оптические изомеры, выполненное в 1935 г., окончательно доказало плоскую квадратную конфигурацию комплексов Pt(II), поскольку этот комплекс именно при плоской конфигурации обладает асимметричной структурой и может быть расщеплен на оптические изомеры, а при тетраэдрической конфигурации структура имела бы плоскость симметрии и оптическая изомерия была невозможна [631].

На кривой кондуктометрического титрования дипиридинового комплекса $[Pt(bipy)_2](ClO_4)_2$ галогенид-ионами в нитробензоле и в нитрометане наблюдается один перегиб, указывающий на образование иона $[Pt(bipy)_2X]^+$, устойчивого в присутствии избытка ионов X^- ($X = Cl, Br, I$). При плоской квадратной координации двух молекул дипиридила возникли бы значительные несвязанные взаимодействия, поэтому конфигурация *бис*-(дипиридинового) комплекса должна заметно отличаться от идеальной плоской квадратной конфигурации. Выделено несколько шестикоординационных комплексов. При действии на желтый $[Pt(bipy)_2](ClO_4)_2$ избытка KI образуется красный $[Pt(bipy)_2I(H_2O)] \cdot H_2O$. При стоянии на воздухе этот комплекс теряет воду и превращается в черный комплекс — неэлектролит $[Pt(bipy)_2I_2]$. В вакууме от черного иодо-комплекса отщепляется дипиридил, и он превращается в желтый $[Pt(bipy)I_2]$. Выделен также красновато-коричневый перхлорат $[Pt(bipy)_2I(H_2O)]ClO_4 \cdot H_2O$ [446].

Получен фталоцианиновый комплекс $[Pt(C_{32}H_{16}N_8)]$ [604].

Депротонированные комплексы $[Pt(en-H)en]II$, $[Pt(en-H)_2]$ и $K[Pt(en-H)(en-2H)]$ получены при действии KNH_2 на $[Pt(en)_2]I_2$ в жидком аммиаке. Депротонирован-

ный этилендиамин в $[\text{Pt}(\text{en}-\text{H})\text{en}]$ легко метилируется в мягких условиях с помощью MeI . Кислотность координированного этилендиамина заметно возрастает в присутствии дипиридила, поскольку $[\text{Pt}(\text{bipy})\text{en}]^{2+}$ депротонируется значительно легче, чем $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ [516, 610]. Комплекс $[\text{Pt}(\text{bipy})\text{sdmen}]_2$ ($\text{sdmen} = \text{N}, \text{N}'$ -диметилэтилендиамин) депротонируется при действии KNH_2 в жидком аммиаке с образованием $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{sdmen}-2\text{H})]$, при реакции которого с MeCl образуется $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{tetmen})\text{Cl}_2]$ ($\text{tetmen} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин) [632].

Показано [447], что давно известное соединение, которому приписывали формулу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{MeCN})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и которое считали шести координационным ацетонитрильным комплексом Pt(II), в действительности является четырехкоординационным производным ацетамида *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{MeC}(\text{NH}_2)=\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Известны комплексы с производными бигуанида $(\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2)$: $[\text{PtL}_2]\text{X}_2$ ($\text{L} =$ морфолинбигуанид β -фенилэтилбигуанид и 1-(*n*-хлорфенил)-5-изопропилбигуанид; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или SCN) [633].

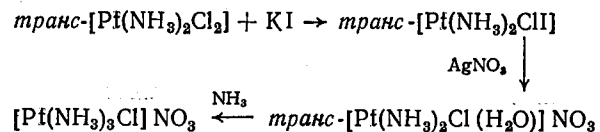
Комплексы с шиффовыми основаниями. Известны *транс*-*бис*-хелатные комплексы с N-замещенными салицилальдимидами $\text{HOC}_6\text{H}_4=\text{NR}$. Комплекс *транс*- $[\text{Pt}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH})_2)]$ существует в двух кристаллических модификациях, ни одна из которых не изоморфна соответствующим соединениям никеля и палладия [634]. Описан трехъядерный комплекс с *цис*-ди(пиридин-2-альдоксимом), содержащий один атом меди и два атома платины; он имеет структуру LXXXI [526].

Комплексы триаминового типа. Комплексов триаминового типа получено довольно много. Так, в частности, описаны $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$), $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_3\text{NO}_2]_2[\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{trident})\text{X}]^+$ ($\text{trident} = 1, 2, 3$ -триаминопропан, 2,2'-диаминодиэтиламин, 2,2',2''-трипиридил; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I). Известны также смешанные комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{amX}]^+$ ($\text{am} = \text{NH}_2\text{OH}, \text{PhNH}_2, \text{ru}, \text{MeCN}, \text{EtCN}$) и $[\text{PtNH}_3(\text{bident})\text{X}]^+$ ($\text{bident} = \text{en}, \text{bipy}, 1,3$ -диаминопропан) [626].

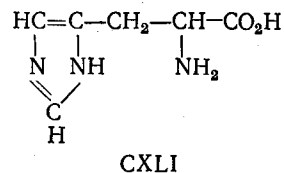
Плоские квадратные комплексы типа $[\text{MABCSX}]^+$ должны существовать в виде трех геометрических изомеров; все три изомера получены для соединения

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{py}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или $1/2\text{PtCl}_4$) [626].

Триаммины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ известны под названием солей Клеве; обычно их получают, присоединяя аммиак к диаминам или отщепляя аммиак от тетраамминов, но при использовании и того и другого метода получают низкие выходы. Недавно описан метод, позволяющий получать комплексы с 40%-ным выходом.



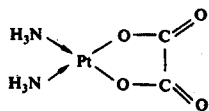
С гистидином (CXLI, hist) получены $[\text{Pt}(\text{hist})_2]\text{Cl}_2$ и двухъядерный комплекс $\text{Pt}_2(\text{hist})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором одна молекула гистидина образует мостик за счет координации через азот NH_2 -группы и азот имидазольного кольца, а другие молекулы гистидина играют роль бидентатных лигандов, координированных через те же атомы азота [636].



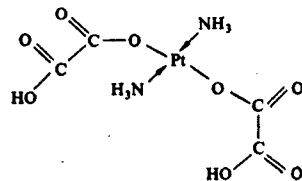
Комплексы диаминового типа. Соединения этого типа весьма многочисленны*. *цис*- и *транс*-Изомеры амминных комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ известны для $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$ и пикрат. Описаны также *цис*- и *транс*-изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClX}]$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{NO}_2$). Можно получить *цис*-комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{C}_2\text{O}_4, \text{SO}_4$).

* В последнее время комплексы этого типа вызвали особый интерес в связи с открытием сильного противоопухолевого действия *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, и в результате были синтезированы сотни аналогов этого комплекса. Подробнее см. Cleare M. J., Coord. Chem. Rev., 12, 349 (1974); Белгородский В. В., Мюллер Н. Р., Вopr. онкол., 21, № 8, 95 (1975).— Прим. ред.

Если *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] обработать сначала AgNO₃, а затем щавелевой кислотой, образуется *цис*-оксалато-комплекс (CXLII), но при проведении этих же операций с



CXLII



CXLIII

транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂] образуется комплексная кислота CXLIII.

Нитрато- и сульфато-комплексы реагируют с водой с образованием бесцветных комплексов [Pt(NH₃)₂(H₂O)₂]²⁺, слабых двухосновных кислот, которые диссоциируют на [Pt(NH₃)₂(OH)H₂O]⁺ и [Pt(NH₃)₂(OH)₂]; *транс*-диаquo-комплекс является более сильной кислотой, чем *цис*-комплекс.

Комплексы диаминового типа [Ptam₂X₂] известны для большого числа аминов; их можно получить почти с любым амином и ацидо-лигандом X⁻. Эти комплексы плохо растворимы в воде, но легко растворяются в водном растворе, содержащем избыток амина, с образованием комплексов тетраминового типа [Ptam₄]²⁺. С диаминами, например с ep, bipy, rhen и т. д., образуются аналогичные комплексы [Pt(диамин)X₂], имеющие *цис*-конфигурацию, поскольку хелатообразующий лиганд занимает два смежных положения в квадрате.

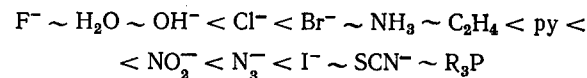
Комплексы моноаминового типа. Число известных соединений этого класса во много раз меньше числа комплексов диаминового типа, но все же для Pt(II) их известно больше, чем для Pd(II). Анионные комплексы [PtamCl₃]⁻ известны для am = NH₃, NH₂OH, EtNH₂, py, MeCN и EtCN; как правило, их выделяют в виде солей аммония, калия, рубидия, цезия или пиридиния [626].

Димерные мостиковые комплексы [PtNH₃X₂]₂ известны для X = Cl, NO₂, SCN и CN. Ди-μ-амино-комплекс [Pt(NH₂)(NH₃)Cl]₂ можно получить при действии на

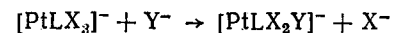
транс-[Pt(NH₃)₂Cl₂] концентрированного раствора NaOH [626].

Положение полос валентных колебаний связи N—H в ИК-спектрах *транс*-[PtamPtCl₂] указывает на взаимодействие между связями N—H и несвязывающими d-электронами платины, а также на существование внутримолекулярных водородных связей [637].

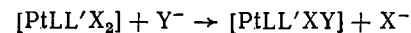
Реакции замещения лигандов и трансвлияние. Мы не ставили себе задачей подробно рассматривать реакции замещения лигандов, но, поскольку большинство исследований реакций плоских квадратных комплексов выполнялось на соединениях Pt(II), мы очень кратко суммируем здесь основные положения. Суммарный процесс состоит в замещении группы X на группу Y. Группа X сначала, вероятно, замещается на молекулу H₂O, и эта стадия является скоростьюопределяющей стадией процесса, после чего следует быстрое замещение H₂O на Y. Реакции замещения в комплексах Pt(II) протекают по механизму S_N2, и наиболее вероятно, что в переходном состоянии образуется пятикоординационный комплекс. Нуклеофильность входящих групп (т. е. легкость замещения ими молекул воды) изменяется в такой последовательности:



В реакциях замещения лигандов



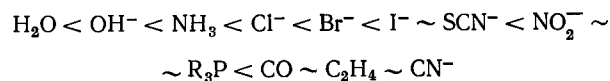
и



входящая группа Y может занять либо *цис*-, либо *транс*-положение к L. Интенсивные исследования таких реакций позволили расположить изученные лиганды в ряд по возрастанию скорости замещения лигандов, находящихся в *транс*-положении к ним. Это явление — влияние природы лиганда на скорость замещения его *транс*-партнера — известно как закономерность трансвлияния*; ряд трансвлияния для комплексов Pt(II)

* Закономерность трансвлияния открыта И. И. Черняевым в 1926 г. на примере аминов Pt(II); см. Изв. Ин-та по изучению

(неполный) имеет следующий вид:

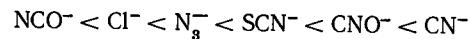


Величина трансвлияния зависит от ряда факторов, в том числе от постоянного и наведенного дипольного момента, поляризуемости, заряда и размера лиганда и степени π -связывания. Способность лиганда оттягивать d_{π} -электроны с несвязывающих (d_{xz} , d_{yz}) орбиталей атома металла приводит к уменьшению электронной плотности в *транс*-положении и облегчает атаку входящего нуклеофильного лиганда Y. Кроме того, образование π -связи между M и L повышает стабильность пятикоординационного активированного комплекса. Таким образом, лиганды, способные к образованию сильных π -связей, оказывают сильное трансвлияние. Однако лиганды с сильными σ -донорными свойствами, например Me, Ph и H⁻, обладают выраженным трансвлиянием вследствие поляризации атома металла. Величина трансвлияния зависит от многих сложных факторов; недавно рассмотрены возможные механизмы влияния лигандов, находящихся в *цис*-положении к уходящей группе, на реакции нуклеофильного замещения [638].

На основании данных по положению полосы $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ в ИК-спектрах $[\text{HPtL}(\text{Et}_3\text{P})_2]$, лиганды L по относительной величине их трансвлияния в этих комплексах можно расположить в ряд* [639]

платины АН СССР, 4, 243 (1926). Использование этой закономерности в синтетической химии позволило провести направленный синтез сотен комплексов Pt(II) и Pt(IV) и получить геометрические изомеры комплексов Pt(IV), содержащие большое число неординарных лигандов. Подробнее см. Басоло Ф., Пирсон Р., Механизмы неорганических реакций, М., «Мир», 1971; Туб М., Механизмы неорганических реакций, М., «Мир», 1975; Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И., Закономерность трансвлияния И. И. Черняева, М., «Наука», 1977. — Прим. ред.

* В настоящее время термин «трансвлияние» широко применяют к явлениям некинетического характера, не связанным с реакциями замещения; так, например, на основании представлений о трансвлиянии объясняют изменения длин связей, частот валентных колебаний, кислотных свойств и т. д. — Прим. ред.



По данным ЯМР-спектров, ион SnCl_3^- обладает слабыми σ -донорными и сильными π -акцепторными свойствами и оказывает сильное трансвлияние [640]. Для лигандов, координированных через атом серы, данные ограничены, но ясно, что большинство лигандов этого типа обуславливает замещение в *транс*-положении к ним.

Закономерность трансвлияния позволяет объяснить образование *цис*- и *транс*-изомеров в различных условиях синтеза. Рассмотрим следующий пример. При действии на $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ аммиака образуется *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, поскольку Cl^- обладает большим трансвлиянием, чем NH_3 ; таким образом, замещение хлора аммиаком в $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$ происходит в *транс*-положение к хлору, т. е. в *цис*-положение к NH_3 . С другой стороны, при действии HCl на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ образуется *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, поскольку второй ион Cl^- вступает в *транс*-положение к хлору в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$.

Нитро-комплексы. Закономерности, наблюдаемые в ИК-спектрах *транс*- $[\text{PtL}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{L} = n\text{-Bu}_3\text{P}$, $n\text{-Bu}_3\text{As}$, $n\text{-Bu}_2\text{S}$, $n\text{-Pr}_2\text{Se}$, $n\text{-Pr}_2\text{Te}$) и *цис*- $[\text{PtL}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($\text{L} = n\text{-Bu}_3\text{P}$, Ph_3P , Ph_3As , Ph_3Sb , Bu_2S , py , $1/2\text{bipy}$, $1/2\text{phen}$), были объяснены на основе корреляции $\nu(\text{N}-\text{O})$ и способности лиганда L к π -связыванию, по мере увеличения которой возрастает частота валентных колебаний связи N—O [537].

цис-Изомер $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SPr}_2)_2]$ имеет дипольный момент 13,1D, а дипольный момент *транс*-изомера равен 2,5 D. Небольшой дипольный момент *транс*-изомера является результирующим моментом связей S—C, направленных перпендикулярно связи Pt—S, поскольку заместители атома серы расположены в виде пирамиды [608].

Азидный комплекс. Описан оранжево-красный азидо-комплекс $[\text{Pt}_4\text{As}]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; полосы $\nu_{\text{асмм}}(\text{N}_3)$ и $\nu_{\text{сим}}(\text{N}_3)$ лежат при 2030 и 1270 cm^{-1} соответственно [641].

Аминокислотные комплексы. *бис*-Хелатные комплексы $[\text{PtL}_2]$ ($\text{LH} =$ глицин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, аланин $\text{H}_2\text{NCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{H}$) известны в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Соединения $[\text{PtL}_2]$ ($\text{LH} = \text{N}$, N-диэтилглицин, o-аминобензойная кислота) известны только в одной форме. Опи-

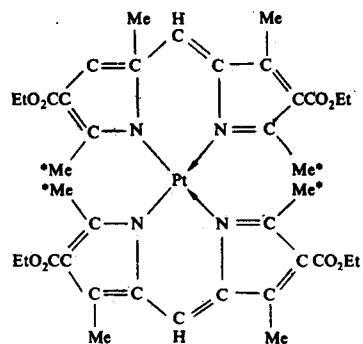
саны также соединения с одной молекулой аминокислоты $K[PtCl_2gly]$, $[Pt(NH_3)_2gly]$ и $[Pt(NH_3)_2alan]$ ($glyH =$ глицин; $alanH =$ аланин) [626]. Комплексы с метиононом, этиононом, S-метил-L-цистеином рассмотрены выше.

Аминокислотные комплексы платины(II) исследовались с применением ЯМР-спектроскопии [642].

Комплексы с оксимами. С α -диоксимами Pt(II) образует коричневые комплексы PtL_2 ($LH =$ диметилглиоксим, метилэтилглиоксим, метил-*n*-пропилглиоксим, метилизобутилглиоксим, α -бензилдиоксим); структуры этих соединений аналогичны структурам α -диоксиматов палладия (LXXXIV). Комплекс с диметилглиоксимом изоморфен аналогичным соединениям никеля и палладия и образует с ними двойные комплексы $[NiPt(DMG)_4]$ и $[PdPt(DMG)_4]$ [539] (см. стр. 244). При действии Br_2 комплекс окисляется до $[PtBr_2(DMG)_2]$. При реакции $Pt(DMG)_2$ с ацетилхлоридом образуется $Pt(DMGH)Cl_2$ [540].

Описаны желтый комплекс с салицилальдоксимом и коричневый комплекс с α -фуральдоксином [626].

Интересен комплекс бис-(3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дикарбоэтоксипиррометанато)платина (CXLIV); в его структуре связи атома платины должны значительно отклоняться от плоскости, чтобы уменьшить несвязанные взаимодействия метильных групп, обозначенных на рисунке Me^* [626].



CXLIV

Таблица 55
КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ФОСФИНАМИ,
АРСИНАМИ И СТИБИНАМИ

Комплекс	Цвет
$[Pt(PX_3)_2Cl_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(R_3P)_2Cl_2]$	(X = F, Cl, Br) (R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, <i>n</i> -Am, Ph, OEt; $R_3 =$ $= Me_2CF_3, MePh_2, Et_2Ph$) Белый Белый
<i>транс</i> - $[Pt(R_3P)_2Cl_2]$	(R = Et, Pr, <i>n</i> -Bu, OEt, C_6F_5 ; $R_3 =$ $= Me(CF_3)_2, Ph_2CF_3, Ph(CF_3)_2, Et_2Ph$) Желтый
<i>цис</i> - $[Pt(R_3P)_2Br_2]$	(R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, Ph, OEt) Белый, оранжевый
<i>транс</i> - $[Pt(R_3P)_2Br_2]$	(R = Et, <i>n</i> -Pr, OEt, C_6F_5) Желтый
<i>цис</i> - $[Pt(R_3P)_2I_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(R_3P)_2I_2]$	(R = Et, <i>n</i> -Bu, Ph, OEt) (R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, OEt, C_6F_5 ; $R_3 = Et_2Ph$) Желтый Ярко-желтый
<i>цис</i> - $[Pt(R_3P)_2(NO_2)_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(R_3P)_2(NO_2)_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(Et_3P)_2(NO_2)_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(Et_3P)_2(NO_2)_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(Et_3P)_2(SCN)_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(Et_3P)_2(SCN)_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(Et_3P)_2R_2]$	(R = Et, <i>n</i> -Bu) (R = Et, <i>n</i> -Bu) (R = Et, <i>n</i> -Bu) (R = Et, <i>n</i> -Bu) (R = Et, <i>n</i> -Bu) (R = Et, <i>n</i> -Bu) (R' = Ph, C_6F_5) Белый » » Желтый Белый » »
<i>транс</i> - $[Pt(Et_3P)_2R_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(R_3As)_2Cl_2]$	(R' = Ph, C_6F_5) (R = Et, <i>n</i> -Pr, Ph; $R_3 = Me_2Et, n-Bu_2Ph, MePh_2, CH=CH_2$) Бледно-желтый
<i>транс</i> - $[Pt(R_3As)_2Cl_2]$	(R = Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, Ph; $R_3 = Me_2Et, n-Bu_2Ph, Me_2Ph$) Желтый
<i>цис</i> - $[Pt(Et_3As)_2Br_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(R_3As)_2Br_2]$	($R_3 = Et_3, MePh_2, Me_2Ph$) Белый Желтый
<i>цис</i> - $[Pt(Et_3As)_2I_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(R_3As)_2I_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(Et_3As)_2(NO_2)_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(R_3As)_2(NO_2)_2]$ <i>цис</i> - $[Pt(R_3Sb)_2Cl_2]$	($R_3 = Et_3, MePh_2, Ph_3$) (R = Et, <i>n</i> -Bu) (R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu, Ph) (R = Et, <i>n</i> -Pr) Желтый Оранжевый Белый Белый Зеленовато-желтый Зеленовато-желтый
<i>цис</i> - $[Pt(R_3Sb)_2Br_2]$	(R = Et, <i>n</i> -Pr) Зеленовато-желтый
<i>транс</i> - $[Pt(Et_3Sb)_2I_2]$ <i>транс</i> - $[Pt(Et_3Sb)_2(NO_2)_2]$	Желтый Зеленовато-желтый

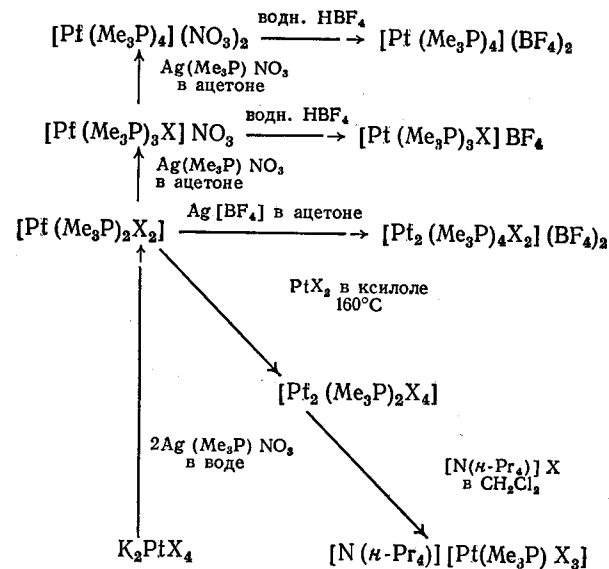
Комплексы с фосфинами, арсинами и стибинами

Комплексы с монодентатными лигандами. В табл.55 перечислены одноядерные комплексы с монодентатными фосфинами, арсинами и стибинами. Большинство этих комплексов известно в виде *цис*- и *транс*-изомеров, однако некоторые комплексы со стибинами были выделены только в *цис*-форме, хотя в растворе более растворимые *транс*-изомеры присутствуют в равновесии с *цис*-изомерами. *цис*-Изомеры комплексов обсуждаемых классов менее растворимы в органических растворителях и, как правило, имеют более высокие температуры плавления. Дипольные моменты *транс*-изомеров близки к нулю, а *цис*-изомеры имеют дипольные моменты, равные 9—13 D. Комплекс $\text{Pt}(\text{MePh}_2\text{As})_3\text{Br}_2$ диссоциирует в растворе на ионы $[\text{Pt}(\text{MePh}_2\text{As})_3\text{Br}]^+$ и Br^- [550].

Для *транс*- $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ полоса $\nu(\text{Pt}-\text{P})$, активная в ИК-спектре, лежит при 415 см^{-1} , а полоса симметричного валентного колебания связи $\text{Pt}-\text{P}$, наблюдаемая в КР-спектре, лежит при 443 см^{-1} . В ИК-спектре *цис*- $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ проявляются две полосы $\nu(\text{Pt}-\text{P})$ при 442 и 427 см^{-1} . Это различие использовали для отнесения геометрических изомеров $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$) [643]. О положении полос $\nu(\text{M}-\text{As})$ данных очень мало. Сильную полосу при 276 см^{-1} в ИК-спектре *цис*- $[\text{Pt}(\text{Me}_3\text{As})_2\text{Cl}_2]$ отнесли к колебанию $\nu(\text{Pt}-\text{As})$; очень слабую полосу при 265 см^{-1} в спектре *транс*-изомера также отнесли к колебанию $\nu(\text{Pt}-\text{As})$ [106]. В ИК-спектрах *транс*-комплексов $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{M})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) наблюдается одна полоса при $\sim 330\text{ см}^{-1}$, отвечающая колебанию $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$, а в спектрах *цис*-изомеров — две полосы $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ при ~ 310 и $\sim 280\text{ см}^{-1}$. В спектрах *транс*- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{M})_2\text{Br}_2]$ полоса $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$ лежит при $\sim 250\text{ см}^{-1}$ [106].

Было сделано отнесение полос скелетных колебаний $\nu(\text{Pt}-\text{P})$ и $\nu(\text{Pt}-\text{X})$, наблюдаемых в ИК-спектрах галогенидных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ с триметилфосфином; изучены комплексы $[\text{PtL}_4]^{2+}$, $[\text{PtL}_3\text{X}]^+$, $[\text{Pt}_2\text{L}_4\text{X}_2]^{2+}$, $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$, $[\text{Pt}_2\text{L}_2\text{X}_4]$ и $[\text{PtLX}_3]^-$ ($\text{L} = \text{Me}_3\text{P}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [644].

Синтез этих комплексов проводили по схеме



Спектры ЯМР на ^{19}F *транс*- $[\text{Pt}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}\}_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), снятые при низкой температуре, показали, что вращение колец C_6F_5 затруднено вследствие несвязанного взаимодействия атома фтора кольца, находящегося в *орто*-положении к фосфору, и атома галогена; стерические препятствия для вращения убывают при переходе от иодо-комплекса к бром- и хлоро-комплексам [645].

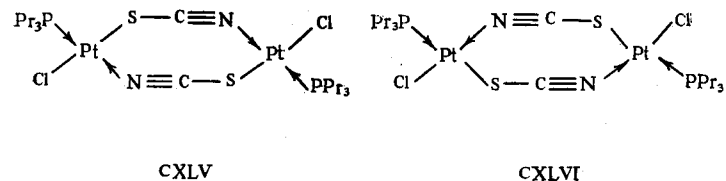
Расстояния $\text{Pt}-\text{P}$ в *транс*- $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ равны $2,30\text{ \AA}$, а в *цис*-изомере — $2,26$ и $2,24\text{ \AA}$. Полагают, что более короткие длины связей в *цис*-комплексе наряду с большими константами спин-спинового взаимодействия $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ свидетельствуют о повышенном π -связывании [470]. Высказано предположение, что принадлежность лигандов с донорными атомами фосфора и мышьяка к группе «мягких» лигандов и их сродство к металлам класса (b) обусловлено образованием π -связи между атомом металла класса (b) и тяжелым донорным атомом. Тот факт, что у *цис*-комплексов значения констант спин-спинового взаимодействия $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ заметно выше, чем у *транс*-изо-

меров, также объясняют более сильным $d_{\pi} - d_{\pi}$ -дативным взаимодействием у *цис*-изомеров. Недавно эта точка зрения была подвергнута сомнению, и предложено другое объяснение экспериментальных данных [646]. Все указанные выше факты можно объяснить, не привлекая концепцию π -связывания, а предположив, что с металлами класса (b) типа платины фосфины образуют сильные σ -связи со значительным участием *s*-орбиталей.

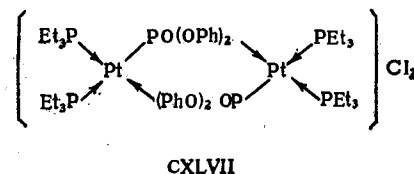
Комплексы $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ взаимодействуют с фосфинами и другими нейтральными лигандами с образованием комплексов типа $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{NH}_3)_2]\cdot\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ep}]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{тиомочевина})_2]^{2+}$ [550]. Ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ восстанавливается при действии фосфинов с образованием комплексов Pt(II), тем не менее комплексы с двумя молекулами фосфина можно окислить с помощью галогенов до соединений Pt(IV) $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_4]$. Измерения окислительно-восстановительных потенциалов систем $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_4]/[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ показали, что потенциал системы *цис*-изомеров выше, чем у системы *транс*-аналогов [647]. Метильный комплекс *транс*- $[\text{PtClMe}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ взаимодействует с HCl с образованием лабильного промежуточного соединения Pt(IV) $[\text{HPtMe}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$, которое превращается в *транс*- $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ с медленным отщеплением CH_4 [648]. О комплексах $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{L}](\text{L} = \text{CO}_3, \text{SO}_4)$ говорилось выше.

Двухъядерные комплексы. Известно большое число двухъядерных комплексов с галогено-мостиками; эти соединения представляют собой кристаллические вещества и хорошо растворяются в органических растворителях. При нагревании платиновой губки с PCl_5 образуется димерный комплекс $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]_2$; аналогичным образом можно получить и $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}_2]_2$. При реакции $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]$ с водой образуется $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})_3\}\text{Cl}_2]_2$, а при взаимодействии со спиртом — $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\text{Cl}_2]_2$. При расщеплении хлоро-мостиков в последнем соединении пиридином получается $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\text{Cl}_2\text{py}]$, а при расщеплении аммиаком — $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ [604]. Комплексы с галогено-мостиками $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{M})\text{X}_2]_2$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) имеют плоскую симметричную *транс*-конфигурацию; эти соединения получают, нагревая $[\text{Pt}(\text{MR}_3)_2\text{X}_2]$ и PtX_2 . При $\text{X} = \text{Cl}$ и $\text{M} = \text{P}$ соединения окрашены в светло-оран-

жевый цвет, а при $\text{M} = \text{As}$ или Sb — в красновато-оранжевый цвет. Реакции этих мостиковых комплексов с аминами дают комплексы *транс*- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{M})\text{X}_2\text{am}]$ [550]. Однако при взаимодействии $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})\text{X}_2]_2$ с CO или C_2H_4 образуются *цис*- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})\text{LX}_2]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$) [400]. Комплекс с мостиковой роданогруппой $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})(\text{SCN})\text{Cl}]_2$ получен в виде двух изомеров. При действии на $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}_2]_2$ двух эквивалентов KSCN в холодном ацетоне образуется желтая α -форма ($\mu = 1,57 \text{ D}$), а при проведении реакции в кипящем ацетоне получается светло-зеленовато-желтая β -форма ($\mu = 1,36 \text{ D}$). Рентгеноструктурный анализ показал, что α - и β -формы имеют структуры CXLV и CXLVI соответственно [649].



При действии NaOEt на комплексы $[\text{Pt}(\text{PHR}_2)\text{LCl}_2]$ получают комплексы с мостиковым атомом фосфора $[\text{Pt}(\text{PR}_2)\text{LCl}]_2$; аналогичным образом можно получить комплексы $[\text{Pt}(\text{AsR}_2)\text{LCl}]_2$ с мостиковым атомом мышьяка [308, 551]. Описан комплекс с фосфонато-мостиком (CXLVII) [650].



Комплексы с бидентатными хелатообразующими лигандами. Известно несколько комплексов с дифосфинами; к ним относятся $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) [550] и диэтилфосфито-комплекс $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\cdot\{\text{PO}(\text{OEt})_2\}_2]$ [650].

С *o*-фенилен-бис-(диметиларсином) (XCIII, $\text{R} = \text{Me}$;

As—As) получены бесцветный $[\text{Pt}(\text{As—As})_2](\text{ClO}_4)_2$ и желтые комплексы $\text{Pt}(\text{As—As})_2\text{X}_2$ и $[\text{Pt}(\text{As—As})_2\text{X}] \text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые в нитробензоле ведут себя как бинарные электролиты, построенные из однозарядных ионов. Рентгеноструктурный анализ $\text{Pt}(\text{As—As})_2\text{I}_2$ показал, что четыре атома мышьяка лежат в одной плоскости (расстояние Pt—As равно 2,38 Å), а два атома иода дополняют координационный полиэдр до искаженного октаэдра. Расстояние Pt—I (3,50 Å) значительно превышает сумму ковалентных радиусов (2,64 Å). Расстояние Pt—As примерно на 0,1 Å короче длины связи, наблюдаемой в PtAs_2 , что согласуется с концепцией вклада $d_\pi - d_\pi$ -дативного взаимодействия при образовании связей Pt—As [447].

С α -пиколдидиметиларсином (C, As—N) получен светло-кремовый бис-хелатный комплекс $[\text{Pt}(\text{As—N})_2](\text{ClO}_4)_2$ [554]. С 8-диметиларсинохинолином (Cl, As—N) Pt(II) дает четырех- и пятикоординационные комплексы. К четырехкоординационным комплексам относятся $[\text{Pt}(\text{As—N})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), окрашенные в цвета от кремового до желтого, и бесцветный $[\text{Pt}(\text{As—N})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$. Пятикоординационные комплексы $[\text{Pt}(\text{As—N})_2\text{X}] \text{ClO}_4$ при $\text{X} = \text{Cl}$ или Br имеют кремовую окраску, а иодо-комплекс — коричневую [555].

С потенциально тридентатным лигандом бис-(*o*-димиламинофенил)фенилфосфином (CVII) образуются комплексы $[\text{Pt}(\text{N—P—N})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), в которых координированы только атом фосфора и один атом азота [557].

Комплексы с полидентатными хелатообразующими лигандами. С бис-(бис-3-диметиларсинопропил)арсином (CIV, As—As—As) получен четырехкоординационный комплекс $[\text{Pt}(\text{As—As—As}) \text{Br}] \text{Br}$ [447], а с бис-(*o*-дифениларсинофенил)фениларсином (CVI, As—As—As) — плоский квадратный комплекс $[\text{Pt}(\text{As—As—As})\text{I}] \text{ClO}_4$ [450].

С некоторыми тетрадентатными лигандами синтезированы пятикоординационные комплексы Pt(II). С *трис*-(*o*-дифенилфосфинофенил)фосфином (CVIII, QP) получены оранжево-желтые комплексы $[\text{Pt}(\text{QP})\text{X}] \text{X}$ и $[\text{Pt}(\text{QP})\text{X}] [\text{BPh}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$). С аналогичным мышьяк-содержащим лигандом *трис*-(*o*-дифениларсинофенил)арсином (CIX, QAS) получены комплексы $[\text{Pt}(\text{QAS})\text{X}] \text{X}$ и $[\text{Pt}(\text{QAS})\text{X}] [\text{BPh}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), цвет которых

в зависимости от X варьируется от желтовато-оранжевого до красного. Рентгеноструктурный анализ $[\text{Pt}(\text{QAS})\text{I}] [\text{BPh}_4]$ показал, что этот комплекс имеет структуру в форме тригональной бипирамиды, причем в экваториальной плоскости расположены три атома мышьяка. По данным спектральных исследований, подобная геометрия наиболее обычна для всех комплексов типа $[\text{M}^{n+}(\text{Q})\text{X}]^{(n-1)+}$ (Q — тетрадентатный треногообразный лиганд) [450].

С другой стороны, с *o*-фенилен-бис-(*o*-диметиларсинофенил)метиларсином (CX, TPAS) образуются белый четырехкоординационный комплекс $[\text{Pt}(\text{TPAS})](\text{ClO}_4)_2$ и пятикоординационный желтый комплекс $[\text{Pt}(\text{TPAS})\text{I}] \text{I}$, имеющий структуру в форме тетрагональной пирамиды [558].

С гексадентатным арсином *тетракис*-(3-диметиларсинопропил)-*o*-фенилендиарсином (CXI, SAS) получен желтый октаэдрический комплекс $[\text{Pt}(\text{SAS})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [559].

Карбонильные комплексы

Известен ряд карбонилгалогенидов, существование которых установлено достаточно надежно. Мономерные комплексы $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) можно получить при действии CO на $\text{H}_2[\text{PtX}_4]$ или PtX_2 при давлении ~200 атм. Бесцветные хлоро- и бромпроизводные устойчивы, а красный иодо-комплекс теряет CO и медленно превращается в $[\text{PtCOI}_2]_2$. Дипольный момент $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ равен 4,65 D, что говорит о плоской *цис*-конфигурации комплекса; этот вывод подтверждается также наличием в ИК-спектре двух полос $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. Рассматриваемые комплексы летучи и растворимы в органических растворителях. Фосфиновые комплексы *цис*- $[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_2(\text{R}_3\text{P})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$) можно получить при действии CO на $[\text{PtX}_2(\text{R}_3\text{P})]_2$ [162].

Кирпично-красный двухъядерный комплекс с хлоромостиками $[\text{PtCOCl}_2]_2$ — один из продуктов, образующихся при действии CO и Cl_2 на платиновую губку при 250° С. Аналогичные бром- и иодо-комплексы получены из хлоро-комплексов при действии галогеноводородных кислот HX.

В ИК-спектрах этих соединений наблюдается только

одна полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, так что, вероятно, они имеют симметричную *транс*-конфигурацию. При взаимодействии этих мостиковых комплексов с аминами образуются $[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_2\text{am}]$ ($\text{am} = \text{NH}_3, \text{py}, n\text{-толуидин}$) и $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Xbipy}][\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_3]$. Желтый анионный комплекс $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$ получается при взаимодействии HCl с $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$; он был выделен в виде пиридиниевой соли. Получены также хлоро- и бром-аналоги. Комплексы $\text{Pt}_2(\text{CO})_3\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) получены при контролируемом разложении $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{X}_2]$ в бензоле. Структуры этих комплексов не известны; по данным ИК-спектров, мостиковые группы CO в них отсутствуют [162].

Сообщалось, что при взаимодействии PtF_4 с CO под давлением образуется $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{F}_8$. При повторном изучении этой реакции оказалось, что в действительности с CO реагирует $\text{PtF}_4 \cdot 2\text{BrF}_3$, присутствие которого в заметных количествах в образцах PtF_4 обусловлено методом синтеза PtF_4 ; в результате реакции с высоким выходом образуется *цис*- $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Br}_2]$, который и был первоначально принят за $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{F}_8$ [651].

При реакции $\text{Li}_2[\text{PtCl}_4]$ с октен-1 в диметилформамиде, содержащем муравьиную кислоту, образуется $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]_2$, при взаимодействии которого с ацетилацетоном получается $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{Pt}(\text{CO})\text{acac}]$. Описаны также соединения $[\text{RPt}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{C}_7\text{H}_{15}$) [652].

Ацильные производные

Ацильные производные *транс*- $[\text{Pt}(\text{COR})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) получены при реакции *транс*- $[\text{PtR}(\text{PEt}_3)_2\text{X}]$ с CO под давлением при 90°C в бензольном растворе [561].

Изонитрильные комплексы

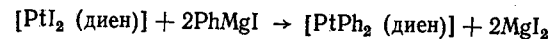
Изонитрилы легко реагируют с $[\text{PtX}_4]^{2-}$ с образованием прочных комплексов $[\text{PtX}_2(\text{CNR})_2]$ и $[\text{Pt}(\text{CNR})_4][\text{PtX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$); соответствующий нитро-комплекс известен только в мономерной форме $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{CNR})_2]$. Циано-комплексы бесцветны, остальные комплексы окрашены в основном в цве-

та от желтого до красного. Мономерные комплексы растворимы в большинстве органических растворителей [434].

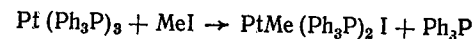
Если подействовать на водный раствор, содержащий $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, сначала MeCN , а затем гидразином, образуется ярко-красный кристаллический продукт $[\text{Pt}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2 \cdot (\text{CNMe})_8]\text{Cl}_2$; получены также соответствующий иодид и перхлорат. Это соединение считают шестикоординационным ди- μ -гидразидо-комплексом $\text{Pt}(\text{II})$, однако его структура и структура желтого $[\text{Pt}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{CNMe})_4]\text{Cl}_2$ не установлены [434].

Алкильные и арильные комплексы

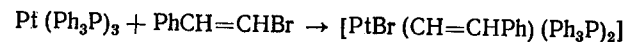
Алкильные комплексы можно получить при действии реактивов Гриньяра или алкильных соединений лития или ртути на $[\text{PtX}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$. Аналогичным образом, используя соответствующие реактивы Гриньяра, можно ввести в комплексы арильные, алкенильные и алкинильные группы, например



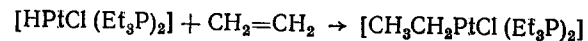
Алкильные группы можно также ввести с помощью реакций окислительного присоединения



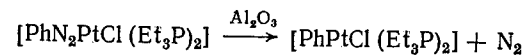
и



σ -Связи $\text{M}-\text{C}$ с переходными металлами могут образовываться при внедрении углеродсодержащих молекул по связи $\text{M}-\text{H}$. В реакциях с олефинами получают алкильные комплексы, а с ацетиленами — алкенильные комплексы, например



Можно использовать также реакции элиминирования, например [653]



Связь $\text{Pt}-\text{C}$ достаточно прочна; энергия связи $\text{Pt}-\text{C}$ в *транс*- $[\text{PtPh}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$ равна 60 ккал/моль. Стабилизация связей $\text{M}-\text{C}$ в комплексах переходных металлов про-

исходит при введении в комплекс лигандов с сильными σ -донорными или π -акцепторными свойствами. Это обстоятельство объясняется тем, что первоначальная стадия распада алкильных производных состоит в переходе электрона с наиболее высоко лежащей орбитали на свободную разрыхляющую орбиталь. Лиганды с σ -донорными свойствами понижают энергию связывающих орбиталей и дестабилизируют разрыхляющие орбитали, в то время как π -акцепторы стабилизируют несвязывающие d -орбитали металла вследствие образования π -связей. Таким образом, как сильные σ -доноры, так и сильные π -акцепторы увеличивают различие в энергии между заполненными орбитальями и вакантными разрыхляющими орбитальями. Координированные третичные фосфины стабилизируют алкильные комплексы Pt(II) [653].

Перфторфенильный комплекс $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ можно получить при взаимодействии $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]\text{Br}]_2$ с $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ [563].

При реакциях с участием фторпроизводных олефинов образуются не олефиновые π -комплексы, а комплексы, содержащие σ -связанную замещенную винильную группу; например, при взаимодействии $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ с $[\text{HPtCl}(\text{Et}_3\text{P})_2]$ образуется трифторвинильный комплекс $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CF}=\text{CF}_2)]$, а при реакции с гексафторциклобутеном получается пентафторциклобутенильное производное. Вследствие того что связь между Pt и фторвинильной группой имеет частично двойной характер, в ИК-спектрах фторвинильных производных наблюдается уменьшение частоты колебаний $\nu(\text{C}-\text{F})$ [581]. Кроме того, в реакциях с фторолефинами могут получаться соединения типа $[(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_3\text{Br})]$, в которых присутствует трехчленный металл-фторуглеродородный цикл [565].

Субсульфид углерода $\text{S}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$ взаимодействует с $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ в спирте при -70°C с образованием красновато-коричневого комплекса Pt(II) $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{C}_3\text{S}_2)]$, аналогичного комплексу Pd(II), для которого была предложена структура CXIII [566].

Циклопентадиенильные комплексы

Циклопентадиенильные комплексы Pt(II), описанные к настоящему времени, отличаются от циклопентадиенильных комплексов Pd(II). К соединениям этого класса относятся бесцветный $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PtMe}_3]$, красный $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PtCO}]_2$ и черный иодо-комплекс $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CO})\text{I}]$ [567]. Темно-зеленое двухъядерное соединение $[\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ получено при реакции NaC_5H_5 и PtCl_2 , суспендированных в гексане; по-видимому, в нем имеется связь Pt—Pt [581].

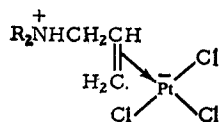
Олефиновые комплексы

Первый олефиновый комплекс металла — соль Цейзе $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ — получен в 1827 г. Аналогичные соединения желтого цвета синтезированы и с другими моноолефинами. Устойчивость этих комплексов уменьшается в зависимости от природы лиганда в следующем порядке: этилен > стирол > пентен > инден > циклогексен. Рентгеноструктурный анализ соли Цейзе показал, что ось C—C координированного этилена перпендикулярна плоскости, в которой лежат атомы платины и хлора. Длина связи C—C в этиленовых комплексах примерно на 0,1 Å больше, чем в некоординированном этилене, что говорит об уменьшении порядка связи [604, 608]. В работе [654] проведен анализ нормальных колебаний в соли Цейзе с целью отнесения полос, наблюдаемых в ИК-спектре в интервале $4000-33\text{ см}^{-1}$; полоса $\nu(\text{Pt}-\text{олефин})$ лежит при 407 см^{-1} . Изучены ИК-спектры в дальней длинноволновой области для $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{RHC}=\text{CH}_2)]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{Ph}$) и *транс*- $[\text{Pt}(\text{олефин})\text{Cl}_2\text{am}]$ и сделаны отнесения наблюдаемых полос [655].

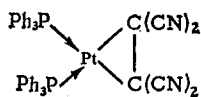
Оранжевый комплекс $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ получен Цейзе в 1830 г; он имеет структуру с хлоро-мостиками, которые расщепляются аминами с образованием $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{am}]$. Димерные комплексы с хлоро-мостиками известны и для других олефинов; в их ИК-спектрах полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ лежит в области $1490-1515\text{ см}^{-1}$ [106]. Желтый *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ получен при пропускании C_2H_4 через насыщенный раствор $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ в ацетоне при

—70° С; этот комплекс разлагается при 0° С с образованием мостикового димера и небольшого количества белого *цис*-[PtCl₂(C₂H₄)₂] [626]. Синтез и ИК- и ЯМР-спектры ряда комплексов с замещенными в положении 4 пиридинами типа *транс*-[(C₂H₄)PtCl₂(pyR)] (pyR = 4-замещенный пиридин) рассмотрены в работе [656].

Описан ряд комплексов с аллиламинами, являющихся аналогами соли Цейзе с цвиттер-ионным строением (CXLVIII). С тетрацианэтиленом получен комплекс Pt(Ph₃P)₂C₂(CN)₄, который рассматривают как комплекс Pt(II) со структурой CXLIX. Получен аналогичный комплекс Pt(II) с σ-связанным стильбеном Pt(Ph₃P)₂(PhHC·CHPh). Известны и другие комплексы Pt(II) с замещенными олефинами [657].



CXLVIII



CXLIX

Диеновые комплексы. Известны диеновые комплексы типа [Pt(диен)X₂], где диен = норборнадиен, циклопептадиен, циклооктатетраен, циклооктадиен-1,5, дипентен, дициклопентадиен, бутадиен и гексадиен и X = Cl, Br или I. Эти комплексы имеют большие дипольные моменты [574]. При взаимодействии их со спиртами в присутствии слабого основания образуются комплексы с галогено-мостиками [PtX(диенOR)]₂, аналогичные соответствующим комплексам палладия CXIV. Эту реакцию можно рассматривать как нуклеофильную атаку алкоксид-иона на один из ненасыщенных атомов углерода [657]. Аналогичным образом комплексы [PtX₂(диен)] реагируют с аминами, алкоксидами и β-дикетонами, при этом образуются димеры с хлоро-мостиками [PtCl(диенY)]₂ (Y = NHR, OR' или присоединенный через углерод β-дикетон) [577].

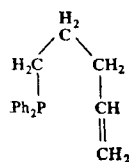
При взаимодействии Na₂[PtCl₄] с циклодекадиеном-1,5 происходит изомеризация этого диена и образуется комплекс с 1,2-винилциклогексаном [579].

Циклооктатетраеновый комплекс [(C₈H₈)PtI₂] взаимодействует с алкильными и арильными реактивами Гриньяра с образованием одноядерных комплексов, например [(C₈H₈)PtMe₂], [(C₈H₈)Pt(Et)I] и [(C₈H₈)Pt(*n*-толил)₂], а также двухъядерных комплексов [(C₈H₈)Pt₂Me₄] и [(C₈H₈)Pt₂Ph₄]. В ИК-спектрах одноядерных комплексов полоса ν(C=C) расположена при 1635 см⁻¹; отсутствие этой полосы в спектрах двухъядерных комплексов позволило предположить, что в них циклооктатетраен находится в конформации ванна и является мостиковым хелатообразующим лигандом [578].

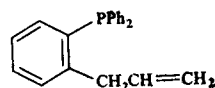
Оранжевый комплекс с тетрафенилциклобутадиеном [Pt(Ph₄C₄)Cl₂]_n получен при взаимодействии [Pt(CO)₂Cl₂] с дифенилацетиленом в кипящем бензоле. При реакции этого комплекса с NaI образуется димерный комплекс с иодо-мостиками [Pt(Ph₄C₄)I₂]₂ [658].

Дьюаровский гексаметилбензол реагирует с [(C₂H₄)PtCl₂] с образованием [(C₆Me₆)PtCl₂], имеющего ту же самую структуру, что и аналогичный комплекс палладия (CXVIII). В присутствии SnCl₂, HCl и MeOH дьюаровский гексаметилбензол взаимодействует с K₂[PtCl₄] с образованием [(пентаметилциклопентадиен)PtCl₂] [659].

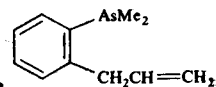
Хелатные комплексы с олефинами, координированными дополнительно через донорный атом. В качестве лигандов, потенциально способных к образованию хелатных циклов, использованы следующие олефины: пентен-4-илдифенил-



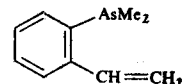
CL



CLI



CLII

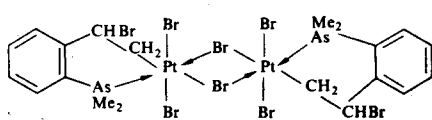


CLIII

фосфин (CL, PP), *o*-аллилфенилдифенилфосфин (CLI, AP), *o*-аллилфенилдиметиларсин (CLII, AA) и *o*-стирилдиметиларсин (CLIII, SA) [584, 660]. С фосфином (PP) получены комплексы [Pt(PP)X₂]₂ (X = Cl, Br, I), в которых двойная связь не участвует в координации. Однако с лигандами AP и AA, имеющими ароматический заместитель, образу-

ются комплексы $[Pt(AP)X_2]$ и $[Pt(AA)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$), в которых двойная связь координирована, о чем свидетельствует положение полосы $\nu(C=C)$ в области $1493-1508\text{ см}^{-1}$.

С арсином SA получается $Pt(SA)Br_2$, который дает с бромом оранжевый комплекс Pt(IV) CLIV с σ -связью Pt—C. При нагревании этого мостикового комплекса с метанолом отщепляется HBr и образуется мономерный метокси-комплекс Pt(II) CLV. Аналогичные комплексы синтезированы и с арсином AA, в этом случае в метоксипроизводном $[Pt(Me_2AsC_6H_4CH=CHCH_2OMe)Br_2]$ меняется положение двойной связи.

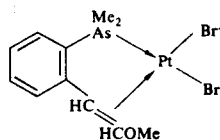


CLIV

Ацетиленовые комплексы

В работе [435] описано получение комплексных ацетиленидов $K_2[Pt(C\equiv CR)_4]$.

С помощью реакций, аналогичных применявшимся для синтеза олефиновых комплексов, получены комплексы с диоксиацетиленом $Me_2C(OH)C\equiv CC(OH)Me_2(ac)$: $K[PtCl_3(ac)]$ и *цис*- и *транс*- $[PtCl_2am(ac)]$. С алкинами *трет*- $BuC\equiv CR$ ($R = Me, Et, \textit{изо-Pr}, \textit{трет-Bu}, CMe_2Ph$; ac') образуются комплексы $K[PtCl_3(ac')]$, $[PtCl_2(ac')]_2$, и *транс*- $[PtCl_2am(ac')]$. В ИК-спектрах этих комплексов наблюдается сдвиг полосы $\nu(C\equiv C)$ в низкочастотную область примерно на 200 см^{-1} по сравнению с ее положением в спектре свободного лиганда, что говорит о координации через тройную связь [121]. Рентгеноструктурный анализ $[Pt(\textit{трет-Bu}C\equiv C\textit{ трет-Bu})(n\text{-толуидин})Cl_2]$ показал, что два центральных атома углерода алкина расположены на равном расстоянии от атома платины на прямой, перпендикулярной координационной плоскости; расстояние между этими атомами углерода равно $1,27\text{ \AA}$, что



CLV

говорит о порядке связи, промежуточном между 2 и 3 [661].

Иное строение имеют плоские соединения $[(Ph_3P)_2M(RC_2R)]$ ($M = Ni, Pd, Pt$; $R = CF_3, Ph, CO_2Me$). В них координированные алкины выступают в роли бидентатных лигандов, оба центральных атома углерода алкина лежат в координационной плоскости и, вероятно, связаны с платиной σ -связями, как в структуре CXIX; однако для этих соединений была предложена промежуточная структура CXX [585].

Аллильные комплексы

В отличие от палладия для платины не характерно образование π -аллильных комплексов. Тем не менее ЯМР-спектр лимонно-желтого аллилциклопентадиенильного комплекса $[(C_3H_5)Pt(C_5H_5)]$ подтверждает наличие в нем связи π -аллил—металл [126, 587].

Гидридные комплексы

Гидридные комплексы Pt(II) перечислены в табл. 56; комплексы этого класса со связями металл—металл рас-

Таблица 56

ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II)

<i>транс</i> - $[HPtCl(R_3P)_2]_2^a$	($R = Me, n\text{-Pr}$)
<i>транс</i> - $[HPtX(Et_3P)_2]_2^a$	($X = Cl, Br, I, NO_3, CNO, NO_2, SCN, CN$)
<i>транс</i> - $[HPtX(R_3P)_2]_2^a$	($R_3 = Ph_2Et, PhEt_2$; $X = Cl, I$)
<i>транс</i> - $[HPtX(Ph_3P)_2]_2^{a,6}$	($X = Cl, I, SCN, CN$)
$[HPt(Ph_3P)_3]X^6$	($X = Cl, NO_3, ClO_4, BF_4, MeOSO_3, HSO_4, BPh_4$)
<i>транс</i> - $[HPtX(Et_3As)_2]_2^{a,6}$	($X = Cl, Br, I, SCN$)
$[HPt(NH_3)(Et_3M)_2]Cl^a$	($M = P, As$)
<i>транс</i> - $[HPt(CO)(Et_3P)_2]ClO_4^b$	
<i>транс</i> - $[HPt(CNCMe_3)(Et_3P)_2]ClO_4^b$	
<i>транс</i> - $[H_2Pt(Et_3P)_2]_2^a$	
<i>транс</i> - $[H_2Pt_2(Ph_2P)_2(Et_3P)_2]_2^r$	

^a Ginsberg A. P. Transition Metal Chem., 4, 111 (1965).

⁶ Carlati F., Ugo R., Bonati F., Inorg. Chem., 5, 1128 (1966).

^b Church M., Mays M. J., Chem. Commun., 1968, 435.

^r Chatt J., Davidson J. M., J. Chem. Soc., 1964, 2433.

смотрены ниже в разд. «Комплексы со связями металл — металл». Наилучший метод синтеза комплексов типа *транс*-[HPtX(R₃M)₂] (M = P, As) состоит в восстановлении *цис*-[PtX₂(R₃M)₂] гидразингидратом в разбавленном водном или спиртовом растворе. Соответствующие *транс*-соединения в этих условиях не восстанавливаются. Это различие можно объяснить тем, что сильное трансвлияние лигандов R₃M приводит к высокой лабильности хлора в *цис*-соединениях и, следовательно, к легкому замещению его на другие лиганды. Применялись также и другие методы синтеза; например, при гидрировании *цис*-[PtCl₂(Et₃P)₂] в спирте при 95° С и давлении 50 атм с хорошим выходом образуется *транс*-[HPtCl(Et₃P)₂]. Известен только один дигридо-комплекс Pt(II) — [H₂Pt(Et₃P)₂], полученный гидрированием Pt(Ph₃P)₄ в бензоле при высоком давлении [662].

При взаимодействии Pt(Ph₃P)₃ с HCl образуется [HPt(Ph₃P)₃]Cl; можно получить и другие соли катиона [HPt(Ph₃P)₃]⁺ (см. табл. 56). Комплекс [HPtCl(Ph₃P)₂] реагирует с HCl с образованием гтрида Pt(IV) [H₂PtCl₂(Ph₃P)₂] [663]. В присутствии NaClO₄ *транс*-[HPtCl(Et₃P)₂] взаимодействует в ацетоновом растворе с CO при комнатной температуре и обычном давлении с образованием *транс*-[HPt(CO)(Et₃P)₂]ClO₄. В результате аналогичной реакции с *трет*-бутилизоцианидом образуется *транс*-[HPt(CNCMe₃)(Et₃P)₂]ClO₄ [347].

Как правило, гидридные комплексы, содержащие третичные фосфины, чрезвычайно устойчивы к нагреванию, окислению и гидролизу. Они имеют сравнительно большие дипольные моменты: от 4,2 D (для *транс*-[HPtCl(Et₃P)₂]) до 7,4 D (для *транс*-[HPt(SCN)(Et₃P)₂]). В спектрах ЯМР сигнал от координированного с платиной гидрид-иона находится в области необычно сильного поля по сравнению с сигналами протонов органических молекул; значения химических сдвигов τ (Pt—H) колеблются в пределах от 17,8 млн⁻¹ (для *транс*-[HPt(CN)(Et₃P)₂]) до 33,8 млн⁻¹ (для *транс*-[HPt(NO₃)(Et₃P)₂]). В ИК-спектрах полоса ν (Pt—H) лежит при 2229—2041 см⁻¹, полоса δ (Pt—H) — при 840—803 см⁻¹. У комплексов *транс*-[HPtX(Et₃P)₂] при варьировании лиганда X частота колебания ν (Pt—H)

уменьшается в следующем ряду: NO₃ > CNO > Cl > Br > I > NO₂ > SCN > CN. Этот ряд совпадает с рядом лигандов, расположенных по возрастанию трансвлияния: NO₃ < CN. В ИК-спектре дигридо-комплекса [H₂Pt(Et₃P)₂] полоса ν (Pt—H) значительно смещена в сторону низких частот по сравнению с соответствующими полосами моногидридов, что, очевидно, обусловлено присутствием двух координированных гидрид-ионов в *транс*-положении друг к другу. В ИК-спектре димерного [H₂Pt₂(Ph₂P)₂(Et₃P)₂] полоса ν (Pt—H) лежит при 2041 см⁻¹, что свидетельствует о близости трансвлияния мостиковой фосфидогруппы и группы CN.

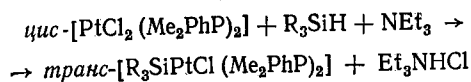
При действии этилена на *транс*-[HPtCl(Et₃P)₂] в циклогексане при 95° С и давлении 40 атм происходит миграция водорода и образуется этильный комплекс *транс*-[PtClEt(Et₃P)₂] [662].

Комплексы со связями металл—металл

В кристаллической решетке соединений типа Pt(DMG)₂ и зеленой соли Магнуса атомы платины расположены непосредственно друг над другом; расстояния Pt—Pt равны примерно 3,3 Å, что указывает на наличие некоторого взаимодействия металл—металл, которое приводит к появлению у ряда соединений заметного дихроизма [447]. Помимо этих соединений с «колоночной упаковкой» («columnar packed»), известно большое число комплексов, в которых платина связана с бором, кремнием, германием, оловом, свинцом, никелем, платиной, медью, золотом или ртутью.

При реакции гтрида [HPtCl(Et₃P)₂] с Ph₂BCl образуется желтое соединение [Ph₂BPtCl(Et₃P)₂]. Силильные производные лития и ртути взаимодействуют с [PtCl₂(R₃P)₂] с образованием комплексов типа [HPt(SiPh₃)(Et₃P)₂], [(MePh₂Si)₂Pt(PhMe₂P)₂] и *транс*-[(Me₃Si)PtCl(Et₃P)₂]. Известны аналогичные комплексы, содержащие германий, которые оказались более прочными, чем их силильные аналоги. Комплексы [Me₃SnPtCl(Ph₃P)₂] и *транс*-[Ph₃MPtCl(Ph₃P)₂] (M = Sn, Pb) получены из *транс*-[HPtCl(Ph₃P)₂] [664].

В качестве общего метода синтеза силлильных комплексов платины можно использовать реакцию [665]



Желтое соединение $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2]$ можно получить при взаимодействии Ph_3GeLi с $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$; при действии на этот комплекс водорода при комнатной температуре и обычном давлении образуются $[\text{HPt}(\text{GePh}_3)(\text{Et}_3\text{P})_2]$ и HGePh_3 . В ИК-спектрах $[\text{Me}_3\text{GePtX}(\text{Et}_3\text{P})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}, \text{Ph}$) и $[\text{Me}_3\text{SiPtCl}(\text{Et}_3\text{P})_2]$ полоса $\nu(\text{Pt}-\text{Ge})$ лежит при $299-322 \text{ см}^{-1}$, а полоса $\nu(\text{Pt}-\text{Si})$ — при 352 см^{-1} [666].

Комплексы платины с анионом SnCl_3^- образуются в тех же условиях, что и соединения рутения, родия и иридия. При реакции SnCl_2 с $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в этаноле образуется *цис*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$. При действии на $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ большого избытка SnCl_2 в разбавленной HCl получается $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. Соединение $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]$ имеет конфигурацию в форме тригональной бипирамиды, расстояние $\text{Pt}-\text{Sn}$ равно $2,54 \text{ \AA}$. Проводя реакцию с SnCl_2 в среде ацетона, получают анионный комплекс $[\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_{20}]^{4-}$, при действии на который циклооктадиена-1,5 образуются красные кристаллы $(\text{C}_8\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2$. В основе структуры обоих комплексов лежит кластер Pt_3Sn_2 . Рентгеноструктурный анализ $(\text{C}_8\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2$ показал, что атомы платины, с каждым из которых координировано диеновое кольцо, образуют треугольник, а группы SnCl_3 расположены сверху и снизу этого треугольника. Длины связей равны: $\text{Pt}-\text{Pt}$ $2,80 \text{ \AA}$; $\text{Pt}-\text{Sn}$ $2,39 \text{ \AA}$ [667].

Комплексы $[\text{HPt}(\text{SnCl}_3)(\text{R}_3\text{P})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) и *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ получены при действии на соответствующие хлоро-комплексы SnCl_2 [664].

Комплексы L_2XPtAuL ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), L_2XPtHgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), L_2IPtML_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) $\text{L}_2\text{ClPtCuL}_3$ и $\text{L}_2\text{ClPtSnPh}_3$ синтезированы из $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ и L_nMX_n или MX_n [668].

7.6. Комплексы платины(IV)

Четырехвалентная платина имеет d^8 -конфигурацию, и все ее комплексы диамагнитны. Соединения платины в этой степени окисления значительно устойчивее соединений палладия(IV). В состав комплексов входят галогенид-ионы, лиганды с донорными атомами азота и алкильные группы; все комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию. Как и в случае Pt(II) , для комплексов Pt(IV) известно большое число примеров *цис*—*транс*-изомерии.

Галогенидные, роданидные и цианидные комплексы

Известны комплексы $[\text{PtX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{SeCN}$), но соответствующий циано-комплекс, по-видимому, не получен*. Комплексы окрашены в цвета: светло-желтый ($\text{X} = \text{F}$), ярко-желтый ($\text{X} = \text{Cl}$), темно-красный ($\text{X} = \text{Br}$), коричневатый-черный ($\text{X} = \text{I}$), оранжевый ($\text{X} = \text{SCN}$), темно-оранжевый ($\text{X} = \text{SeCN}$). В электронных спектрах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ при $22\,000$ и $19\,000 \text{ см}^{-1}$ соответственно наблюдается плечо на восходящей ветви полосы поглощения, которое относят к переходу ${}^1A_{1g}(t_{2g})^6 \rightarrow {}^3T_{1g}(t_{2g})^5(e_g)$. Более интенсивную полосу, лежащую при $28\,400$ и $23\,000 \text{ см}^{-1}$ соответственно, относят к переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}(t_{2g})^5(e_g)$ [669].

Кислоты $\text{H}_2[\text{PtX}_6] \cdot a\text{q}$ и литиевые и натриевые соли выделяются в виде кристаллогидратов, они очень хорошо растворимы в воде; аммониевые, калиевые, рубидиевые и цезиевые соли безводны и плохо растворимы в холодной воде. Соли $\text{M}_2[\text{PtF}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) изоморфны $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$. По данным радиохимических и других исследований, связь $\text{Pt}-\text{Cl}$ примерно на 12 ккал/моль прочнее связи $\text{Pt}-\text{I}$; замещение координированного хлора на иод в растворе происходит вследствие благоприятного изменения энтропии и энергии сольватации [670]. При действии BrF_3 на $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$ образуются $\text{M}_2[\text{PtCl}_3\text{F}_3]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [671]. Пентахлоро-комплекс $[\text{PtCl}_5\text{OH}]^{2-}$ выделен в виде бариевой, серебряной и таллиевой солей, получены

* Синтез гексациано-платинатов(IV) описан в работе И. И. Черняева и А. В. Бобкова, см. ЖНХ, 9, 2253 (1964).— *Прим. ред.*

также тетрагалогено-комплексы типа $M_2[PtX_4(OH)_2]$ ($X = Cl, Br, I$) и дихлоро-комплексы $M_2[PtCl_2(OH)_4]$ [604].

Описано несколько циано-комплексов. При окислении *транс*- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2]X_2$ или HNO_3 образуются *транс*- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2X_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_3$). Описаны комплексы $K_2[Pt(CN)_5X]$ ($X = Cl, Br$), $[Pt(NH_3)_2(CN)_3I]$, $[Pt(NH_3)_2(CN)_2(NO)(NO_3)]$ и $[Pt(MeNH_2)_2(CN)X_3]$ ($X = Cl, Br, I$; $X_3 = ClBr_2, Cl(NO_2)_2$) [623, 672].

*Комплексы с лигандами, координированными
через кислород*

Гидратированную окись $PtO_2 \cdot 4H_2O$ можно получить, нагревая раствор $H_2[PtCl_6] \cdot aq$ с $NaOH$ до кипения и подкисляя затем реакционную смесь уксусной кислотой, в результате выделяется светло-желтый нерастворимый осадок. Этому соединению приписывали формулу кислоты $H_2[Pt(OH)_6]$, однако она неверна, поскольку при таком строении в соединении должны быть несольватированные протоны. Несомненно, что это соединение имеет полимерную структуру. Однако в свежеприготовленном виде оно растворяется в щелочах с образованием светло-желтого раствора, из которого выделены соли $M_2[Pt(OH)_6]$ ($M = Na, K, Ag, Tl$). Калиевая соль изоморфна $K_2[Sn(OH)_6]$ [604].

При действии хлора на $Na_2[Pt(C_2O_4)_2]$ образуется желтый оксалато-комплекс $Pt(IV) Na_2[Pt(C_2O_4)_2Cl_2]$; получены также калиевая и цезиевая соли [604].

*Комплексы с лигандами, координированными
через серу и селен*

Для $Pt(IV)$ известно значительно меньшее число комплексов, содержащих лиганды, связанные через атом серы, чем для $Pt(II)$. Большинство тиолов восстанавливает $Pt(IV)$ до $Pt(II)$. Комплексы с тиоэфирами $[Pt(SR_2)_2X_4]$ ($R = Me, Et, n-Pr, iso-Pr, iso-Bu, втор-Bu, Bz$; $X = Cl, Br, I$) получены окислением комплексов $Pt(II) [Pt(SR_2)_2X_2]$ галогенами. Некоторые из них получены в двух формах,

возможно, в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Описаны комплексы с селеноэфирами $[Pt(SeR_2)_2X_4]$ ($R = Me, Et, Bz$; $X = Cl, Br, I$ или NO_3) и смешанные соединения $[Pt(SeEt_2)(SeEt_2)X_4]$ ($X = Cl, Br, I$) [626].

Соединения $[Pt(dth)_2Cl_4]$ ($dth = 1,4$ -дитиан или 1,3,5-трииан) похожи на комплексы с тиоэфирами. Соединение $[PtCl_4(H_2NCH_2CH_2SCH_2 \cdot CH_2NH_3^+)Cl]^-$ расщеплено на оптические изомеры; асимметрия этого комплекса обусловлена донорным атомом серы с тремя разными заместителями, расположенными в вершинах тригональной пирамиды.

*Комплексы с лигандами, координированными
через азот*

Известны аминные комплексы $Pt(IV)$ всех типов от $[Ptam_6]X_4$ до $M[PtamX_5]$ ($am = NH_3$, амин).

Комплексы гексаминного типа. Хлорид гексаммина $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot 2H_2O$ получен при действии жидкого аммиака на $(NH_4)_2[PtCl_6]$; для катиона $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ известны также гидроокись, карбонат, нитрат и фторид. Хелатные комплексы $[Pt(chel)_3]X_4$ ($chel = en, pn$) известны в виде солей с анионами галогеноводородных и кислородсодержащих кислот; эти комплексы расщеплены на оптические изомеры. Синтезирован также смешанный комплекс $[Pt(NH_3)_4en]^{4+}$ [626].

Комплексы пентаминового типа. Хлоропентаммин можно получить при действии концентрированного раствора аммиака на $(NH_4)_2[PtCl_6]$ в присутствии $(NH_4)_2CO_3$, вызывающего осаждение $[Pt(NH_3)_5Cl]_2(CO_3)_3$. Выделенные из реакционной смеси пентамины очень устойчивы. Все попытки заместить в них хлор на другие лиганды, помимо Br и OH , оказались безуспешными. Можно получить соли бром- и гидроксопентаминового ряда $[Pt(NH_3)_5X]^{3+}$ ($X = Br, OH$). Сульфаты, оксалаты и хроматы катионов пентаминового типа нерастворимы в воде [626].

Комплексы тетраминового типа. Как правило, эти соединения получают, окисляя $[(Pt(NH_3)_4]^{2+}$ галогенами*.

* При этом получают соединения *транс*-конфигурации, а *цис*-изомеры получают, действуя аммиаком или амином на реберные (1, 2, 6)-триамины $Pt(IV) [Ptam_3X_3]^+$.— *Прим. ред.*

Дихлоротетраммин известен в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Получены комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Br}, \text{SCN}, \text{NO}_2$; $2\text{X} = \text{SO}_3$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{am}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ ($\text{am} = \text{MeNH}_2, \text{EtNH}_2, \text{py}$) и $[\text{Ptpy}_4\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$) [626]. Очень медленный обмен Cl^- -ионов с $[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ ускоряется в присутствии $[\text{Pten}_2]^{2+}$; это явление использовано для синтеза ряда комплексов $[\text{Pten}_2\text{X}_2]^{2+}$, при этом к раствору $[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ вместе с вводимым анионом прибавляли каталитическое количество $[\text{Pten}_2]\text{Cl}_2$ [673]. *цис*- $[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ расщеплен на оптические изомеры; при взаимодействии правовращающего изомера с этилендиамином получается оптически чистый *D*- $[\text{Pten}_3]\text{Cl}_4$ [674]. Описаны два геометрических изомера $[\text{PtenNH}_3\text{pyClBrCl}_2]^{2+}$ [675a]; два геометрических изомера $[\text{PtenNH}_3\text{pyCl}_2]\text{Cl}_2$ расщеплены на оптические изомеры, для которых изучена дисперсия оптического вращения* [675b]. Получены хелатные комплексы $[\text{Pten}_2\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{SCN}, \text{OH}$; $2\text{X} = \text{CO}_3$), $[\text{Pten}_2\text{XY}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$), $[\text{Ptpn}_2\text{X}_2]^{2+}$ и $[\text{Pt}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Cl}_2]^{2+}$ [626].

Комплексы триаминового типа. Соединения этого класса не очень многочисленны; их можно получить окислением триаминовых комплексов Pt(II). Описаны следующие типы соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2\text{Y}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_2$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$); многие из этих соединений известны в виде двух геометрических изомеров [626, 676]. Комплексы $[\text{Pt}(\text{en})\text{amCl}_2\text{NO}_2]^+$ и $[\text{Pt}(\text{en})\text{amCl}(\text{NO}_2)_2]^+$ ($\text{am} = \text{NH}_3, \text{EtNH}_2$ или py) расщеплены на оптические изомеры [604]. Известны комплексы с тридентатными аминами $[\text{Pt}(\text{trid})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ($\text{trid} = 2,2'$ -диаминодиэтиламин, 1,2,3-триаминопропан, 2,2,'2"-трипиридил) [626].

Комплексы диаминового типа. Известно очень большое число комплексов диаминового типа, которые являются неэлектролитами. Соединения этого класса можно получать окислением диаминов Pt(II), при этом сохраняется *цис*- или *транс*-конфигурация исходного комплекса, или

* Обзор работ по оптической активности аминов Pt(IV) можно найти в докладе О. Н. Адриановой «Развитие работ И. И. Черняева по исследованию оптической активности комплексных соединений платины (IV)» в кн. «Химия платиновых и тяжелых металлов», М., «Наука», 1975.— *Прим. ред.*

нагреванием растворов, содержащих $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с аминами. Соединения $[\text{Ptam}_2\text{X}_4]$, как правило, очень плохо растворимы в воде. Известны также хелатные комплексы $[\text{Pt}(\text{chel})\text{X}_4]$ ($\text{chel} = \text{en}, \text{phen}, \text{bipy}$).

Разработаны методы получения комплексов неэлектролитов Pt(IV) с пятью или шестью разными лигандами, например соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{pyClBrI}(\text{NO}_2))]^{2+}$ получено в виде двух изомеров* [677].

Комплексы моноаминового типа. Комплексы этого класса немногочисленны; их можно получить при окислении моноаминов Pt(II) или взаимодействии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с аминами. Известны соединения $[\text{PtamCl}_5]^-$ ($\text{am} = \text{NH}_3, \text{py}, \beta$ -пиколин, MeCN) и $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})\text{Br}_5]^-$ [626].

Азидный комплекс. Описан оранжево-желтый $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ [641].

Нитрозильные комплексы. Несколько нитрозильных комплексов получено при действии концентрированной HNO_3 на соединения Pt(II). В этих комплексах, по-видимому, присутствует отрицательно заряженная группа NO^- , наличие которой в других комплексах известно только для нескольких случаев, например $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$. Описаны соединения $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{NO}_3)]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{NO})(\text{NO}_3)]$ и $[\text{Pten}_2(\text{NO})\text{X}(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) [678].

Комплексы с другими лигандами, координированными через азот. С этилендиамин-*N,N'*-диуксусной кислотой получены *цис*- и *транс*-изомер комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Необычно протекает окисление комплекса Pt(II) с этим лигандом: вступающие хлорогруппы занимают в октаэдре *цис*-положения [679].

Соединения, содержащие Pt(II) и Pt(IV). Известно несколько интенсивно окрашенных комплексов, которые по своему составу формально отвечают соединениям Pt(III); однако в действительности в их решетках содержатся равные количества комплексов Pt(II) и Pt(IV). При пропускании хлора в раствор $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_4]$ при 0°C осаждается темно-зеленый комплекс состава Cs_2PtCl_5 [604]. Рентгено-

* Из пятнадцати возможных геометрических изомеров этого комплекса получено семь изомеров. Подробнее см. в кн. *Эссен Л. Н., Геометрические изомеры платины и трансвлияние*, М., «Наука», 1969.— *Прим. ред.*

структурный анализ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ показал, что в структуре содержатся чередующиеся слои октаэдрических $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$ и плоских квадратных комплексов $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, соединенных мостиковыми *транс*-бромогруппами комплексов Pt(IV); расстояние Pt(IV)—Br(цепочечный) равно 2,5 Å, а Pt(II)—Br(цепочечный) — 3,1 Å [447]. Аналогичную структуру имеет $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ [680]; этот комплекс в кристаллическом состоянии не вступает в изотопный обмен, а в растворе в диметилформамиде изотопный обмен ускоряется в присутствии ионов Br^- [681]. Красная соль Вольфрама $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ построена из октаэдрических $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ и плоских ионов $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4]^{2+}$, связанных в цепи при помощи хлоромостиков, в решетку входят еще четыре внешнесферных иона хлора; соединение обладает сильным дихроизмом [447].

Комплексы с фосфинами и арсинами

При действии фосфинов и арсинов на соединения Pt(IV) наблюдается восстановление и образуются комплексы Pt(II). Тем не менее некоторые комплексы Pt(IV) с этими лигандами удается получить окислением комплексов Pt(II). Так, описаны *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cl}_4]$ и димер $[\text{Pt}(\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}_4]_2$ с хлоромостиками [550].

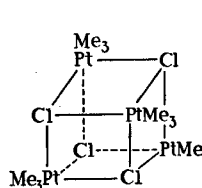
С бидентатными мышьяксодержащими лигандами *о*-фенилен-*бис*-(диметиларсином) (As—As) и 8-диметиларсинохинолином (N—As) получены комплексы $[\text{Pt}(\text{As—As})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_2$ (X = Cl, Br, I) [464] и $[\text{Pt}(\text{N—As})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ [555], а с триарсином *бис*-(*бис*-3-диметиларсинопропил)арсином — комплекс $[\text{Pt}(\text{As—As—As})\text{X}_3]\text{ClO}_4$ (X = Br, I) [550].

Алкильные комплексы

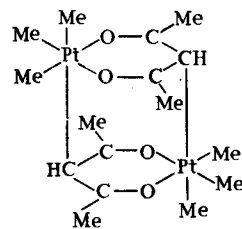
Известен ряд комплексов четырехвалентной платины с σ -связью Pt—C, обладающих замечательной устойчивостью. Известны соединения типа $[(\text{PR}_3)_2\text{PtMe}_2\text{I}_2]$, которые можно получить при реакции MeI с *транс*- $[(\text{PR}_3)_2\text{Pt}(\text{Me})\text{I}]$ [550]. Основным продуктом реакции MeMgI с PtCl_4 является Me_3PtI , но из реакционной смеси выделены также соединения Me_2PtI_2 , MePtI_3 и MePtI_5 , структуры которых, за

исключением Me_3PtI , не известны. Триметильные соединения Me_3PtX (X = Cl, I, OH) в бензоле имеют тетрамерное строение, на холоду они устойчивы к действию кислот и щелочей.

В хлоро-комплексе $[\text{Me}_3\text{PtCl}]_4$ каждый хлоромостик связывает три атома платины (CLVI); расстояние Pt—Pt равно 3,73 Å [449]. Сообщалось, что тетраметильное соединение $[\text{Me}_4\text{Pt}]_4$ имеет аналогичную структуру с метильными мостиками, однако недавно высказано мнение, что это соединение вряд ли существует, а объектом структурного исследования в действительности было соединение $[\text{Me}_3\text{PtOH}]_4$ [682]. Ацетилацетонато-комплекс

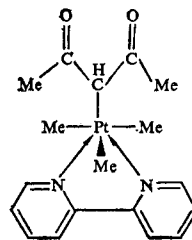


CLVI



CLVII

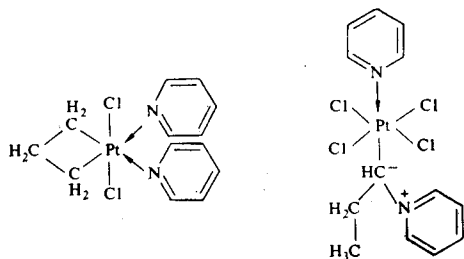
$[\text{Me}_3\text{Ptacac}]_2$ имеет структуру CLVII; это первый комплекс, в котором установлено образование связи с γ -углеродом ацетилацетона; дипиридинный комплекс $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acacH}) \cdot (\text{bipy})]$ имеет структуру CLVIII, в которой β -дикетон координирован только через γ -углерод ацетилацетона [464].



CLVIII

Рентгеноструктурный анализ $\text{Me}_6\text{Pt}_2\text{en}_3\text{I}_2$ показал, что в этом соединении присутствует центросимметричный катион $[\text{enPt}_3\text{Pt} - \text{en} - \text{PtMe}_3\text{en}]^{2+}$ с одним этилендиаминовым мостиком [449]. В $\text{Me}_6\text{Pt}_2(\text{acac})_2\text{en}$ ацетилацетонатогруппы координированы через атомы кислорода и замкнуты в хелатные циклы, а два фрагмента $\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acac})$ также связаны этилендиаминовым мостиком [683]. В комплексах $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{chel})_2]$ ($\text{chelH} =$ салициловый альдегид, 8-оксихинолин) атомы платины имеют координационное число 6 и связаны двумя мостиковыми фенольными атомами кислорода [684]. Если учесть образование этих довольно неожиданных структур, обеспечивающих октаэдрическую координацию Pt(IV), можно сделать вывод, что какая-либо иная конфигурация для Pt(IV) весьма маловероятна.

В то время как соединения $[\text{Me}_3\text{PtX}]_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{OH}$) растворимы в бензоле и нерастворимы в воде, $[\text{Me}_3\text{Pt}]\text{NO}_3$ и $[\text{Me}_3\text{Pt}]_2\text{SO}_4$ нерастворимы в бензоле, а в воде ведут себя как сильные электролиты [682]. При действии на бензольный раствор $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$ аммиака образуется $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}]$. Синтезированы комплексы $[\text{Me}_x\text{Pt}_{4-x}\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}; x = 1-3$) и $[\text{Me}_3\text{PtL}_3]\text{X}$ ($\text{L} =$ амин, пиридин, тиомочевина; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [685, 686]. Описаны также этильный комплекс $[\text{Et}_3\text{PtCl}]_4$ и циклопентадиенильный комплекс $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PtMe}_3]$ [687, 688].



CLIX

CLX

При реакции циклопропана с раствором PtCl_2 в уксусном ангидриде образуется $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_2]_n$, который при действии пиридина превращается в мономерный комплекс $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_2\text{py}_2]$, имеющий структуру CLIX. В теплом

бензоле этот комплекс переходит в желтый «изомер», при перекристаллизации которого из смеси CHCl_3 и CCl_4 образуется комплекс с иллидной структурой CLX [589].

С *o*-аллилфенилдиметиларсином получен комплекс Pt(IV) CLIV с σ -связью Pt—C (см. стр. 328).

Гидридные комплексы

При окислительном присоединении HCl к *транс*- $[\text{HPtCl}(\text{R}_3\text{P})_2]$ образуются гидриды Pt(IV) $[\text{H}_2\text{PtCl}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) [662, 663].

7.7. Комплексы платины (V)

Эта степень окисления представлена только солями аниона $[\text{PtF}_6]^-$. Описаны комплексы $\text{M}[\text{PtF}_6]$ ($\text{M} = \text{O}_2, \text{Xe}, \text{K}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{ClF}_2, \text{IF}_4, \text{XeF}_5$); их цвет варьируется от желтого до красновато-оранжевого. Мощный окислитель PtF_6 способен окислить O_2 и Xe до O_2^+ , Xe^+ и Xe^{2+} , в результате чего образуются комплексы $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$, $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ и $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$. Оксигенильное соединение можно также получить при действии смеси F_2 и O_2 на платиновую губку при 450°C . При его гидролизе образуется $\text{K}[\text{PtF}_6]$ [601, 603].

Ксенон взаимодействует с $[\text{PtF}_5]_4$ при $180-220^\circ\text{C}$ и давлении 5 атм. с образованием $[\text{XeF}_5][\text{PtF}_6]$. По данным рентгеноструктурного анализа [602], атом ксенона находится в центре тетрагональной пирамиды, образованной пятью близко расположенными атомами фтора.

В ИК-спектрах $\text{M}[\text{PtF}_6]$ полоса $\nu(\text{Pt}-\text{F})$ (ν_3), лежит в области $583-650\text{ см}^{-1}$. Магнитный момент $[\text{PtF}_6]^-$ при 300 K равен 1,74 м. Б.; комплексы $\text{M}[\text{PtF}_6]$ подчиняются закону Кюри—Вейса ($\theta = 30-50\text{ K}$) [689].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berthelot M.*, Compt. rend., **132**, 729 (1901).
2. *Lucas A.*, Ancient Egyptian Materials and Industries, Edward Arnold, London, 1934, p. 202.
3. *Lewis W.*, Commercium Philosophico-technicum, London, 1763.
4. *McDonald D.*, A History of Platinum, Johnson Matthey, London, 1960.
5. *Mellor J. W.*, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, London, 1937, Vol. 16, p. 14.
6. *Jones W. R.*, Minerals in Industry, 4th edn., Penguin, London, 1963, p. 205.
7. Mining Journal Annual Review, London, 1963, p. 11.
8. *Beamish F. E.*, *McBryde A. E.*, *Barefoot R. R.*, The Platinum Metals, in „Rare Metals Handbook“, 2nd edn. (C. A. Hempel, ed.), Reinhold, London, 1961, p. 304.
9. *Strominger D.*, *Hollander J. M.*, *Seaborg G. T.*, Rev. Mod. Phys., **30**, 585 (1958).
10. *Фридендер Г. и др.* Ядерная химия и радиохимия, М., «Мир», 1967.
11. *Haissinsky M.*, La Chimie nucleaire et ses applications, Masson, Paris, 1957, ch. 9, p. 198.
12. *Bray J. L.*, Non-ferrous Production Metallurgy, 2nd edn., Wiley, New York, 1947, pp. 268, 433.
13. *Gilchrist R.*, Chem. Rev., **32**, 277 (1943).
14. Platinum Metals Rev., **6**, 28 (1962).
15. *McDonald D.*, Platinum Metals Rev., **10**, 101 (1966).
16. *McDonald D.*, Platinum Metals Rev., **2**, 55 (1958).
17. *Dougllass R. W.*, *Holden F. C.*, *Jaffee R. I.*, High Temperature Properties and Alloying Behaviour of the Refractory Platinum-group Metals, US Department of the Navy Office of Naval Research Technical Phase Report PB 161823 (1959).
18. Rhodium, International Nickel Ltd., London, 1965.
19. Iridium, International Nickel Ltd., London, 1964.
20. Ruthenium, International Nickel Ltd., London, 1964.
21. *Reid F. H.*, Metall. Rev., **8**, 167 (1963).
22. *Hume-Rothery W.*, Platinum Metals Rev., **10**, 94 (1966).
23. *Mintern R. A.*, Platinum Metals Rev., **5**, 82 (1961).
24. *Darling A. S.*, Platinum Metals Rev., **5**, 58, 97 (1961); **6**, 60, 106 (1962).
25. *Рудницкий А. А.*, *Хотинская А. Н.* ЖНХ, **5**, 2781 (1960).
26. *Falot M.*, *Hocart R.*, Rev. Sci., **77**, 498 (1939).
27. *Mellor J. W.*, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, London, 1937, Vol. 15, pp. 642, 750; Vol. 16, p. 194.
28. *Vines R. F.*, The Platinum Metals and Their Alloys, International Nickel Co. Inc., New York, 1941.
29. *Хансен М.*, *Андерко К.*, Структуры двойных сплавов (справочник), М., Металлургиздат, 1962.
30. *Raub E.*, J. Less-Common Metals, **1**, 3 (1959).
31. *Bond G. C.*, Platinum Metals Rev., **1**, 87 (1957).
32. *Pauling L.*, Proc. Roy. Soc. A., **196**, 343 (1949).
33. *Fischer F.*, *Tropsch H.*, *Dithey P.*, Brennstoff-Chem., **6**, 265 (1925).
34. *Wells P. B.*, Platinum Metals Rev., **7**, 18 (1963).
35. *Webb G.*, Platinum Metals Rev., **8**, 60 (1964).
36. *Chatt J.*, *Duncanson L. A.*, J. Chem. Soc., **1953**, 2939; *Rooney J. J.*, J. Catalysis, **2**, 53 (1963).
37. *Walsh T. J.*, *Hausman E. A.*, The Platinum Metals, in „Treatise on Analytical Chemistry“, Part II, Vol. 8 (I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds), Wiley Interscience, New York, 1963, p. 379.
38. *Бимиш Ф.*, Аналитическая химия благородных металлов, М., «Мир», 1969.
39. *Автократова Т. Д.*, Аналитическая химия рутения, М., Изд-во АН СССР, 1962.
40. *Beamish F. E.*, *McBryde W. E. A.*, Anal. Chim. Acta, **9**, 349 (1953); **18**, 551 (1958).
41. *Walsh A.*, *Willis J. B.*, Atomic Absorption Spectrometry, chap. 6 in „Standard Methods of Chemical Analysis“, 6th edn., Vol. 3A (F. J. Welcher, ed.), Van Nostrand, Princeton, N. J., 1966, p. 105.
42. *Elwell W. T.*, *Gidley J. A. F.*, Atomic Absorption Spectrophotometry, 2nd edn., International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 6, Pergamon, New York, 1966.
43. *Lockyer R.*, *Hames G. E.*, Analyst, **84**, 385 (1959).
44. *Гинзбург В. Л.*, *Лившиц Д. М.*, *Сатарина Г. И.*, ЖАХ, **19** 1089 (1964).
45. *MacNevin W. M.*, *Hakkila E. A.*, Anal. Chem., **29**, 1019 (1957).
46. *Sidgwick N. V.*, The Chemical Elements and their Compounds, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 1316.
47. *Claassen H. H.*, *Selig H.*, *Malm J. G.*, *Chernick C. L.*, *Weinstock B.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2390 (1961).
48. *Колбин Н. И.*, *Рябов Н. А.*, *Самойлов В. М.*, ЖНХ, **8**, 1543 (1963).
49. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауэра, М., ИЛ, 1956, стр. 731.
50. *Aynsley E. E.*, *Peacock R. D.*, *Robinson P. L.*, Chem. Ind., **1952**, 1002.
51. *Hepworth M. A.*, *Jack K. H.*, *Peacock R. D.*, *Westland G. J.*, Acta Cryst., **10**, 63 (1957).

52. Hyde K. R., Hooper E. W., Waters J., Fletcher J. M., J. Less-Common Metals, 8, 428 (1965).
53. Fletcher J. M., Gardner W. E., Hooper E. W., Hyde K. R., Moore F. H., Woodhead J. L., Nature, 199, 1089 (1963).
54. Schrauzer G. N., Mayweg V., Finck H. M., Müller-Westerhoff U., Heinrich W., Angew. Chem., 3, 381 (1964).
55. Gall H., Lehmann G., Ber., 59, 2856 (1926).
56. Jørgensen C. K., Acta Chem. Scand., 10, 518 (1956).
57. Rechnitz G. A., Catherino H. A., Inorg. Chem., 4, 112 (1965).
58. Manchot W., Düsing J., Z. anorg. allgem. Chem., 212, 29 (1933).
59. Никольский А. В., Рябов А. Н., ЖХХ, 10, 3 (1965).
60. Djerassi C., Engle R. R., J. Am. Chem. Soc., 75, 3838 (1953).
61. Nakata H., Tetrahedron, 19, 1959 (1963).
62. Cotton F. A., Mague J. T., Inorg. Chem., 5, 317 (1966).
63. Blitz W., Ehrhorn H., Z. anorg. Chem., 240, 117 (1939).
64. Hulliger F., Nature, 201, 381 (1964).
65. Holloway J. H., Peacock R. D., J. Chem. Soc., 1963, 527.
66. Charronat R., Ann. chim. (Paris), 16 (10), 40, 68 (1931).
67. Wehner P., Hindman J. C., J. Phys. Chem., 56, 10 (1952).
68. Bruce M. I., Cotton J. D., Stone F. G. A., J. Chem. Soc. A., 1968, 2162.
69. Chatt J., Davidson J. M., J. Chem. Soc., 1965, 843.
70. Manchot W., Manchot W. J., Z. anorg. allgem. Chem., 226, 385 (1936).
71. Calderazzo F., l'Eplattenier F., Inorg. Chem., 6, 1220 (1967); 7, 1290 (1968).
72. Bruce M. I., Stone F. G. A., Angew. Chem., Int. Edn., 7, 427 (1968).
73. Mason R., Robinson W. R., Chem. Commun., 1968, 468.
74. Collman J. P., Roper W. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 4008 (1965).
75. Collman J. P., Roper W. R., Chem. Commun., 1966, 244.
76. Candlin J. P., Joshi K. K., Thompson D. T., Chem. Ind. (London), 1966, 1960.
77. Piacenti F., Pino P., Bianchi M., Braca G., Sbrana G., Progress in Coordination Chemistry (M. Cais, ed.), Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 54.
78. Bruce M. I., Cooke M., Green M., J. Organomet. Chem., 13, 227 (1968).
79. Kruck T., Angew. Chem., 6, 53 (1967).
80. Muller J., Fischer E. O., J. Organomet. Chem., 5, 277 (1966).
81. Jones D., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1962, 4458.
82. Green M., Wood D. C., Chem. Commun., 1967, 1062.
83. Manchot W., Enk E., Ber., 64, 2673 (1931).
84. Cotton F. A., Yagupsky G., Inorg. Chem., 6, 15 (1967); Fischer R. D., Vogler A., Noack K., J. Organomet. Chem., 7, 13 5(1967); Noack K., J. Organomet. Chem., 7, 151 (1967).
85. Johnson B. F. G., Johnston R. D., Lewis J., Robinson B. H., Chem. Commun., 1966, 851.
86. Manchot W., Schmid H., Ber., 64, 2673 (1931); Irving R. J., Laye P. G., J. Chem. Soc. A., 1966, 161.
87. Mercer E. E., Buckley R. R., Inorg. Chem., 4, 1692 (1965).

88. Lever F. M., Powell A. R., Chem. Soc., Spec. Publ. No. 13, 1959, 135.
89. Allen A. D., Senoff C. V., Can. J. Chem., 43, 888 (1965).
90. Burstall F. H., J. Chem. Soc., 1936, 173.
91. Morgan G. T., Burstall F. H., J. Chem. Soc., 1937, 1654.
92. Dwyer F. P., Goodwin H. A., Gyarfas E. C., Austral. J. Chem., 16, 42, 544 (1963).
93. Nasouri F. G., Blackmore M. W., Magee R. J., Austral. J. Chem. 20, 1291 (1967).
94. Bosnich B., Dwyer F. P., Austral. J. Chem., 19, 2229 (1966).
95. Glen K., Breuel W., Rehm K., Z. anorg. Chem., 235, 201, 211 (1938).
96. Liu C. F., Liu N. C., Bailar J. C., Inorg. Chem., 3, 1085 (1964); Fergusson J. E., Harris G. M., J. Chem. Soc. A., 1966, 1293.
97. Schilt A. A., Inorg. Chem., 3, 1323 (1964).
98. Keen I. M., Malerbi B. W., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965).
99. Shulman A., Dwyer F. P., Chelating Agents and Metal Chelates (F. P. Dwyer, Mellor D. P., eds), Academic Press, New York, 1964, p. 415.
100. Harrison D. E., Taube H., J. Am. Chem. Soc., 89, 5706 (1967); Chatt J., Fergusson J. E., Chem. Commun., 1968, 126.
101. Allen A. D., Bottomley F., Progress in Coordination Chemistry (M. Cais, ed.), Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 5; Chatt J., Fergusson J. F., Richards R. L., ibid, p. 40.
102. Ford P. C., Clarke R. E., Chem. Commun., 1968, 1109.
103. Chatt J., Hayter R. G., J. Chem. Soc., 1961, 896; 1963, 6017; Chatt J., Shaw B. L., Field A. E., J. Chem. Soc., 1964, 3466.
104. Stephenson T. A., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945 (1966).
105. Nyholm R. S., Sutton G. J., J. Chem. Soc., 1958, 567.
106. Adams D. M., Metal-Ligand and Related Vibrations, Arnold, London, 1967.
107. Звягинцев О. Е., Сицицын Н. М., Пичков В. Н., Proc. VIIIth. Int. Conf. Coord. Chem., Vienna, Springer-Verlag, 1964, p. 142.
108. Griffith W. P., The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Wiley Interscience, New York, 1967.
109. Mercer E. E., Campbell W. M., Wallace R. M., Inorg. Chem., 3, 1018 (1964).
110. Wallace R. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 283 (1961).
111. Gleu K., Buddecker I., Z. anorg. allgem. Chem., 268, 202 (1952).
112. Joly A., Compt. rend., 108, 854 (1889); 111, 964 (1890); Werner A., Ber., 40, 2614 (1907).
113. Chatt J., Shaw B. L., J. Chem. Soc. A., 1966, 1811; Fairy M. B., Irving R. J., J. Chem. Soc. A., 1966, 475.
114. Пичков В. Н., Звягинцев О. Е., Сицицын Н. М., ЖХХ, 13, 2560 (1966).
115. Domenicano A., Vaciago A., Zambonelli L., Loader P. D., Venanzi L. M., Chem. Commun., 1966, 476.
116. Rosenblum M., Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Wiley, New York, 1965.

117. Davison A., McCleverty J. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1963, 1133.
118. Fritz H. P., Kreiter C. G., J. Organomet. Chem., 4, 198 (1965); Osiecki J. H., Hofmann C. J., Hollis D. P., *ibid.*, 3, 107 (1965).
119. Webb N. C., Marsh R. E., Acta Cryst., 22, 382 (1967).
120. Fischer E. O., Böttcher R., Z. anorg. allgem. Chem., 291, 305 (1957); Fischer E. O., Elschenbroich C., Kreiter C. G., J. Organomet. Chem., 7, 481 (1967).
121. Bennett M. A., Wilkinson G., Chem. Ind. (London), 1959, 1516; Guy R. G., Shaw B. L., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 4, 77 (1962); Robinson S. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A., 1966, 300.
122. Chatt J., Science, 160, 723 (1968).
123. Atwood D. K., de Vries T., J. Am. Chem. Soc., 83, 1509 (1961).
124. Connick R. E., in „Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds” (S. Kirschner, ed.), Macmillan, New York, 1961, p. 15; Connick D., Fine D. A., J. Am. Chem. Soc., 83, 3414 (1961); 82, 4187 (1960).
125. Jorgensen C. K., Mol. Phys., 2, 309 (1959).
126. Gutbier A., Krauss F., J. prakt. Chem., 91 (2), 103 (1915).
127. Earnshaw A., Figgis B. N., Lewis J., Nyholm R. S., Nature, 179, 1121 (1957).
128. Krauss F., Schrader G., Z. anorg. allgem. Chem., 173, 63 (1928).
129. Eaton D. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 3097 (1965).
130. Stephenson T. A., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2285 (1966).
131. Dwyer F. P., Sargeson A. M., J. Phys. Chem., 60, 1331 (1956).
132. Sidgwick N. V., The Chemical Elements and Their Compounds, Clarendon Press, Oxford, 1950, pp. 1468, 1479.
133. Broomhead J. A., Basolo F., Pearson R. G., Inorg. Chem., 3, 826 (1964).
134. Fletcher J. M., Greenfield B. F., Hardy C. J., Scargill D., Woodhead J. L., J. Chem. Soc., 1961, 2000.
135. Morgan G. T., Burstall F. H., J. Chem. Soc., 4, 43 (1963); Soucek J., Collection Czech. Chem. Commun., 27, 960 (1962); Broomhead J. A., Kane-Maguire L. A. P., J. Chem. Soc. A., 1967, 546.
136. Dwyer F. P., Humpoletz J. E., Nyholm R. S., J. Proc. Roy. Soc. NS Wales, 80, 217 (1946).
137. Nicholson J. K., Angew. Chem., 79, 273 (1967).
138. Kingston J. V., Wilkinson G., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2709 (1967).
139. Halpern J., Harrod J. F., James B. R., J. Am. Chem. Soc., 88, 5150 (1966).
140. Figgis B. N., Lewis J., Progr. Inorg. Chem., 6, 37 (1965).
141. Hepworth M. A., Peacock R. D., Robinson P. L., J. Chem. Soc., 1954, 1197.
142. Dunnitz J., Orgel L. E., J. Chem. Soc., 1953, 2594.
143. Donohue P. C., Katz L., Ward R., Inorg. Chem., 4, 306 (1965).
144. Viste A., Gray H. B., Inorg. Chem., 3, 1113 (1964).

145. Фрицман Э. X., Чугаев Л. A., Z. anorg. allgem. Chem., 172, 213 (1938).
146. Dwyer F. P., Hogarth J. W., Inorg. Syntheses, McGraw-Hill, New York, 1957, vol. 5, p. 206.
147. Weinstock B., Malm J. G., J. Am. Chem. Soc., 80, 4466 (1958).
148. Hargreaves G. B., Peacock R. D., Proc. Chem. Soc., 1959, 85.
149. Glemser O., Roesky H. W., Hellberg K. H., Werther H. U., Chem. Ber., 99, 2652 (1966).
150. Weinstock B., Cláassen H. H., Malm J. G., J. Chem. Phys., 32, 181 (1960).
151. Hargreaves G. B., Peacock R. D., J. Chem. Soc., 1960, 2618.
152. Семенов И. H., Колбин Н. И., ЖНХ, 7, 219 (1962); Колбин Н. И. Семенов И. H., Шутов Ю. М., ЖНХ, 8, 2422 (1963); 9, 1029 (1964).
153. Ueki T., Zalkin A., Templeton D. H., Acta Cryst., 19, 157 (1965).
154. Seip H. M., Stolevik R., Acta Chem. Scand., 20, 385 (1966).
155. Cover R. E., Meites L., J. Am. Chem. Soc., 83, 4706 (1961); Perichon J., Palous S., Buwet R., Bull. soc. chim. France, 1963, 982; Fulop K., Csányi L. J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 38, 193 (1963).
156. Ганстон Ф. Д., в сб. «Успехи органической химии», т. I, М., ИЛ, 1963, стр. 121.
157. Hunter D., J. Pharm. Pharmacol., 5, 149 (1953).
158. Wöhler L., Metz L., Z. anorg. Chem., 149, 301 (1925).
159. Hepworth M. A., Robinson P. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 24 (1957).
160. Bartlett N., Jha N. I., Trotter J., Proc. Chem. Soc., 1962, 277.
161. Krauss F., Wilken D., Z. anorg. allgem. Chem., 137, 349 (1924).
162. Wender I., Pino P., Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Wiley Interscience, New York, 1968.
163. Bradford C. W., Nyholm R. S., Chem. Commun., 1967, 384.
164. Johnson B. F. C., Lewis J., Kilty P. A., Chem. Commun., 1968, 180.
165. Johnson B. F. G., Johnson R. D., Lewis J., Robinson B. H., J. Chem. Soc. A., 1967, 341.
166. Johnson B. F. G., Johnson R. D., Lewis J., Williams I. G., Mason R., Duckworth V., Proc. 1st Internat. Symposium on New Aspects of the Chemistry of Metal Carbonyls, Venice, 1968, p. A1.
167. Collman J. P., Roper W. R., J. Am. Chem. Soc., 88, 3504 (1966).
168. Watt G. W., Potrafke E. M., Klett D. S., Inorg. Chem., 2, 868 (1963).
169. Fischer E. O., Muller J., Chem. Ber., 96, 3217 (1963).
170. Johnson B. F. G., Lewis J., Williams I. G., Wilson J., Chem. Commun., 1966, 391.
171. Fischer E. O., Vogler A., Angew. Chem., 4, 700 (1965).
172. Gray H. B., Beach N. A., J. Am. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).
173. Evans D. F., Jones D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3164.
174. Sidgwick N. V., The Chemical Elements and Their Compounds, Clarendon Press, Oxford, 1950, pp. 1490 et seq.
175. Allen A. D., Stevens J. R., Chem. Commun., 1967, 1147.

176. Brandt W. W., Dwyer F. P., Gyarfás E. C., Chem. Rev., 54, 959 (1954).
177. Buckingham D. A., Dwyer F. P., Goodwin H. A., Sargeson A. M., Austral. J. Chem., 17, 315, 325 (1964); Buckingham D. A., Dwyer F. P., Sargeson A. M., *ibid.* 17, 622 (1964).
178. Gordon B. M., Williams L. L., Sutin N., J. Am. Chem. Soc., 83, 2061 (1961).
179. Gans P., Sabatini A., Sacconi L., Inorg. Chem., 5, 1877 (1966).
180. L'Eplattenier F., Galderazzo F., Inorg. Chem., 6, 2092 (1967).
181. Orioli P. O., Vaska L., Proc. Chem. Soc., 1962, 333.
182. Vaska L., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 89 (1965).
183. Marr G., Webster D. E., J. Organomet. Chem., 2, 99 (1964).
184. Winkhaus G., Singer H., Kricke M., Z. Naturforsch., Ser. B., 21, 1109 (1966).
185. Fischer E. O., Bittler K., Fritz H. P., Z. Naturforsch., Ser. B., 18, 83 (1963).
186. Dodge R. P., Mills O. S., Schomaker V., Proc. Chem. Soc. (London), 1963, 380.
187. Crowell W. R., Brinton R. K., Evenson R. F., J. Am. Chem. Soc., 60, 1105 (1938).
188. Dwyer F. P., Sargeson A. M., J. Am. Chem. Soc., 77, 1285 (1955).
189. Sauerbrann R. D., Sandell E. B., J. Am. Chem. Soc., 75, 3554 (1953).
190. Банковский Ю. А., Межарауц Г. П., Иевиньш А. Ф., Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 323; 1964, 135.
191. Griffith W. P., J. Chem. Soc., 1966, 899.
192. Watt G. W., Summers J. T., Potrafke E. M., Birnbaum E. R., Inorg. Chem., 5, 857 (1966).
193. Keen I. M., Platinum Metals Rev., 8, 143 (1964).
194. Dwyer F. P., Nyholm R. S., Tyson B. T., J. Proc. Roy. Soc. NS Wales, 81, 272 (1947).
195. Vaska L., Chem. Ind. (London), 1961, 1402.
196. Chatt J., Leigh G. J., Mingos D. M. P., Paske R. J., Chem. Ind. (London), 1967, 1324.
197. Lewis J., Nyholm R. S., Rodley G. A., J. Chem. Soc., 1965, 1483.
198. Hepworth M. A., Robinson P. L., Westland G. J., J. Chem. Soc., 1954, 4269; 1958, 611.
199. Brown D. H., Russell D. R., Sharp D. W. A., J. Chem. Soc. A, 1966, 18.
200. Dwyer F. P., Hogarth J. W., Inorg. Synth., 5, 204 (1957).
201. Woodward L. A., Ware M. J., Spectrochim. Acta, 20, 711 (1964).
202. Miano R. R., Garner C. S., Inorg. Chem., 4, 337 (1965).
203. Blasius F., Preetz W., Z. anorg. allgem. Chem., 335, 16 (1965).
204. Preetz W., Angew. Chem., 4, 710 (1965).
205. Jorgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, Oxford, 1962, p. 284.
206. Hewkin D., Griffith W. P., J. Chem. Soc. A, 1966, 472.
207. Meites L., J. Am. Chem. Soc., 79, 4631 (1957).
208. Rosenheim A., Sasserath E. A., Z. anorg. allgem. Chem., 21, 132 (1899); Rosenheim A., *ibid.* 24, 420 (1900).
209. Livingstone S. E., Quart. Rev., 19, 386 (1965).

210. Dwyer F. P., Hogarth J. W., J. Proc. Roy. Soc. NS Wales, 85, 113 (1951).
211. Dwyer F. P., Hogarth J. W., J. Am. Chem. Soc., 77, 6152 (1955).
212. Fischer E. O., Grubert H., Chem. Ber., 92, 2302 (1959).
213. Kemmitt R. D., Russell D. R., Sharp D. W. A., J. Chem. Soc., 1963, 4408.
214. Hepworth M. A., Jack K. H., Westland G. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 79 (1956).
215. Kruze F. H., Acta Cryst., 14, 1035 (1961).
216. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О., Андрианов В. Г., Ж. структ. химии, 2, 743 (1961).
217. Criegee R., Angew. Chem., 51, 519 (1938).
218. Scholder R., Schatz G., Angew. Chem., 70, 591 (1958).
219. Lott K. A. K., Symons M. R. C., J. Chem. Soc., 1960, 973.
220. Clifford A. P., Kobayashi C. S., Inorg. Synth., 6, 204, 206, 207 (1960).
221. Атовмян Л. О., Бокий Т. Б., Ж. структ. химии, 1, 501 (1960).
222. Griffith W. P., J. Chem. Soc., 1965, 3694.
223. Wintrebert L., Ann. chim. Phys., 28 (7), 15 (1903).
224. Griegee R., Ann., 522, 75 (1936).
225. Scholder R., Schatz G., Angew. Chem., 2, 264 (1963).
226. Krauss F., Wilken D., Z. anorg. allgem. Chem., 145, 151 (1925).
227. Griffith W. P., J. Chem. Soc., 1964, 245.
228. Werner A., Dinklage K., Ber., 34, 2698 (1901).
229. Jaeger F. M., Zanstra J. E., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 35, 610 (1932).
230. Goubeau J., Angew. Chem 5, 571 (1966).
231. Woodward L. A., Creighton J. A., Taylor K. A., Trans. Faraday Soc., 56, 1267 (1960).
232. Anderson S. N., Basolo F., Inorg. Synth., 7, 214 (1963).
233. Collmann J. P., Vastine F. D., Roper W. R., J. Am. Chem. Soc., 88 5035 (1966).
234. Hieber W., Heinicke K., Z. Naturforsch., 14B, 819 (1959); Z. anorg. allgem. Chem., 316, 321 (1962).
235. Griffiths W. P., Lewis J., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1959, 1775.
236. Hieber W., Lagally H., Z. anorg. allgem. Chem., 251, 96 (1943).
237. Corey E. R., Beck W., Dahl L. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 1202 (1965).
238. Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G., J. Chem. Soc. A, 1966, 1711.
239. James B. R., Coordination Chem. Revs., 1, 505 (1966).
240. Scherzer J., Phillips K., Clapp L. B., Edwards J. O., Inorg. Chem., 5, 847 (1966).
241. Martin B., McWhinnie W. R., Waind G. W., J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 207 (1961).
242. Hieber W., Heinicke K., Z. anorg. allgem. Chem., 316, 321 (1962); Johnson S. A., Hunt H. R., Neumann H. M., Inorg. Chem., 2, 960 (1963).
243. Chatt J., Butter S. A., Chem. Commun. 1967, 501.
244. Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г., ЖХХ, 12, 1709 (1967).

245. *Bailey N. A., Coates E., Robertson G. B., Bonati F., Ugo R.*, Chem. Commun., 1967, 1041.
246. *Baird M. C., Wilkinson G.*, Chem. Commun., 1966, 267; 1967, 92; *de Boer J. L., Rogers D., Shapski A. C., Troughton P. G. H.*, *ibid.*, 1966, 756.
247. *Sacco A., Ugo R.*, J. Chem. Soc., 1964, 3274.
248. *Bath S. S., Vaska L.*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3501 (1963).
249. *Kruck Th., Lang W.*, Angew. Chem., Int. Edn., 4, 870 (1965).
250. *Lawson D. N., Mays M. J., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, 1966, 52.
251. *Fischer E. O., Bittler K.*, Z. Naturforsch., 16B, 225 (1961); *Mills O. S., Paulus E. F.*, Chem. Commun., 1966, 815.
252. *Fischer E. O., Mills O. S., Paulus E. F., Wawersik H.*, Chem. Commun., 1967, 643.
253. *King R. B.*, Inorg. Chem., 2, 528 (1963); *Cramer R.*, J. Am. Chem. Soc., 86, 217 (1964).
254. *Angelici R. J., Fischer E. O.*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3733 (1963); *Dickson R. S., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1964, 2699.
255. *Churchill M. R., Mason R.*, Proc. Chem. Soc. (London), 1963, 365.
256. *Fischer E. O., Lindner H. H.*, J. Organomet. Chem. 1, 307 (1964); *Fritz H. P., Kreiter C. G.*, *ibid.*, 4, 198 (1965); *McVey S., Matlis P. M.*, Can. J. Chem., 44, 2429 (1966).
257. *Harrod J. F., Chalk A. J.*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1776 (1964).
258. *Cramer R.*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4717 (1965); 88, 2272 (1966).
259. *Winkhaus G., Singer H.*, Chem. Ber., 99, 3593, 3602, 3610 (1966).
260. *Chatt J., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., 1957, 4735.
261. *Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1959, 3178.
262. *Trebellas J. C., Olechowski J. R., Jonassen H. B., Moore D. W.*, J. Organomet. Chem., 9, 153 (1967).
263. *Matlis P. M., McVey S.*, J. Organomet. Chem., 4, 254 (1965).
264. *Porri L., Lionetti A., Allegra G., Immirzi A.*, Chem. Commun.; 1965, 336.
265. *Mague J. T., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, 1966, 1736.
266. *Mays J., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1965, 6629.
267. *Volger H. C., Vrieze K.*, J. Organomet. Chem., 9, 527, 537 (1967).
268. *Adams D. M., Chandler P. J.*, Chem. Ind. (London), 1965, 269.
269. *Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1964, 5176.
270. *Cook D. J., Dawes J. L., Kemmitt R. D. W.*, J. Chem. Soc. A., 1967, 1547.
271. *Порай-Кошиц М. А., Анцышкина А. С.*, ДАН СССР, 146, № 5, 1102 (1962).
272. *Winkhaus G., Ziegler P.*, Z. anorg. allgem. Chem., 350, 51 (1967).
273. *Черняев И. И., Шендерецкая Е. В., Майорова А. Г., Корягина А. А.*, ЖНХ, 11, 2575 (1966).
274. *Щепинов С. А., Сальникова Е. Н., Кидекель М. Л.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2129.
275. *Bennett M. A., Bramley R., Longstaff P. A.*, Chem. Commun., 1966, 806.

276. *Fischer E. O., Wawersik H.*, J. Organomet. Chem., 5, 559 (1966).
277. *Lever A. B. P.*, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 1968.
278. *Wolsey W. C., Reynolds C. A., Kleinberg J.*, Inorg. Chem., 2, 463 (1963); *Robb W., Harris G. M.*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4472 (1965).
279. *Gutbier A., Bertsch H.*, Z. anorg. allgem. Chem., 129, 67 (1923).
280. *Poulenc P.*, Ann. Chim., 4 (11), 567, 648 (1935).
281. *Dwyer F. P., Garvan F. L.*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4823 (1960); *Gillard R. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1964, 1368; *Gillard R. D.*, Spectrochim. Acta, 20, 1431 (1964).
282. *Porte A. L., Gutowsky H. S., Harris G. M.*, J. Chem. Phys., 34, 66 (1961).
283. *Gillard R. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1964, 870.
284. *Pantani F.*, Ric. Sci. Rend., Ser. A., 4, 41 (1964); *Frye H., Luschak C., Chinn D.*, Z. Naturforsch., 22b, 268 (1967).
285. *Collman J. P., Blair R. P., Marshall R. L., Slade L.*, Inorg. Chem., 2, 577 (1963); *Collman J. P., Marshall R. L., Young W. L., Sears C. T.*, J. Org. Chem., 28, 1449 (1963).
286. *Chattoraj S. C., Sievers R. E.*, Inorg. Chem., 6, 408 (1967).
287. *Wolf L., Butter E., Weinelt H.*, Z. anorg. allgem. Chem., 306, 87 (1960).
288. *Muetterties E. L., Wright C. M.*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4706 (1965).
289. *Trocha-Grimshaw, Henbest H. B.*, Chem. Commun., 1968, 1035.
290. *Chaston S. H. H., Livingstone S. E.*, Austral. J. Chem., 20, 1065 (1967).
291. *Jørgensen C. K.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1571 (1962); *Mol. Phys.*, 5, 485 (1962).
292. *Банковский Ю. А., Межарауц Г. П., Иевиньш А. Ф.*, ЖАХ, 17, 721 (1962).
293. *Goodall D. C.*, J. Chem. Soc. A, 1967, 203.
294. *Sidgwick N. V.*, The Chemical Elements and their Compounds, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 1522.
295. *Watt G. W., McCormick B. J.*, Inorg. Chem., 4, 143 (1965).
296. *Harris C. M., McKenzie E. D.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 171 (1963).
297. *Johnson S. A., Basolo F., Pearson R. G.*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1741 (1963).
298. *Bosnich B., Gillard R. D., McKenzie E. D., Webb G. A.*, J. Chem. Soc. A, 1966, 1331.
299. *Gillard R. D., Osborn J. A., Stockwell P. B., Wilkinson G.*, Proc. Chem. Soc., 1964, 284.
300. *Watt G. W., Alexander P. W.*, J. Am. Chem. Soc., 89, 1814 (1967).
301. *Gillard R. D., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., 1964, 1224; 1965; 1951.
302. *Schmidtke H. H.*, Z. anorg. allgem. Chem., 339, 103 (1965).
303. *Лебединский В. В., Федоров И. А.*, Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 12, 87 (1935).
304. *Watt G. W., Crum J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 87, 5366 (1965).

305. Dwyer F. P., Nyholm R. S., J. Proc. Roy. Soc., NS Wales, **78**, 266 (1944); **79**, 126 (1945).
306. Fleischer E. B., Sadastovan N., Chem. Commun., **1967**, 159.
307. Chatt J., Johnson N. P., Shaw B. L., J. Chem. Soc., **1964**, 2508.
308. Hayter R. G., Inorg. Chem., **3**, 301 (1964).
309. Mawby R. J., Venanzi L. M., Experientia, Suppl. No. 9, **1964**, 240.
310. Chistwell B., Livingstone S. E., J. Chem. Soc., **1960**, 3181.
311. Bombieri G., Graziani R., Panattoni C., Volponi L., Chem. Commun., **1967**, 977, 1284.
312. Shap D. W. A., Proc. Chem. Soc. (London), **1960**, 317.
313. Vallarino L., Inorg. Chem., **4**, 161 (1965); J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 288 (1958.)
314. Chatt J., Shaw B. L., J. Chem. Soc. A., **1966**, 1437.
315. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2796 (1964).
316. Sacco A., Ugo R., Moles A., J. Chem. Soc. A, **1966**, 1670.
317. Baird M. C., Lawson D. N., Mague J. T., Osborn J. A., Wilkinson G., Chem. Commun., **1966**, 129.
318. Fritz H. P., Schwartzhans K. E., J. Organomet. Chem., **5**, 283 (1966).
319. Kasahara A., Izumi T., Tanaka K., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 699 (1967).
320. King R. B., Inorg. Chem., **1**, 82 (1962).
321. Powell J., Shaw B. L., Chem. Commun., **1966**, 236, 323.
322. Nyholm R. S., Vrieze K., J. Chem. Soc., **1965**, 5331.
323. Weise E., Klemm W., Z. anorg. allgem. Chem., **272**, 211 (1953).
324. Holloway J. H., Rao P. R., Bartlett N., Chem. Commun., **306**, 1965.
325. Westland G. J., Robinson P. L., J. Chem. Soc., **1956**, 4481.
326. Bartlett N., Rao P. R., Chem. Commun., **1965**, 253.
327. Babel D., Deigner P., Z. anorg. allgem. Chem., **339**, 57 (1965).
328. Krauss F., Gerlach H., Z. anorg. allgem. Chem., **143**, 125, 268, 277 (1925).
329. Колбин Н. И., Самойлов В. М., ЖНХ, **12**, 2526 (1967).
330. Wöhler L., Streicher S., Ber., **46**, 1577 (1913).
331. Bell W. E., Tagami M., Inyard R. E., J. Phys. Chem., **70**, 2048 (1966).
332. Wöhler L., Weald K., Krall H. G., Ber., **66**, 1638 (1933).
333. Anthony U., Gazz. chim. ital., **23**, 143, 190 (1893).
334. Ogawa E., J. Chem. Soc. Japan, **50**, 239 (1929).
335. Malatesta L., Angoletta M., Caglio G., Angew. Chem., Int. Edn., **2**, 739 (1963).
336. Watt G. W., Helvenston E. P., Sharif L. E., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1067 (1962).
337. Hieber W., Lagally H., Z. anorg. allgem. Chem., **245**, 321 (1940).
338. Имянитов Н. С., Рудковский Д. М., ЖОХ, **33**, 1053 (1963).
339. Corey E. R., Dahl L. F., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2203 (1961); Wei C. H., Dahl L. F., *ibid.*, **88**, 1821 (1966).
340. Zingales F., Canziani F., Sartorelli U., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, **A96**, 771 (1962).
341. Sacco A., Rossi M., Nobile C. F., Chem. Commun., **1966**, 589.

342. Vaska L., Catone D. L., J. Am. Chem. Soc., **88**, 5324 (1966).
343. Hieber W., Lagally H., Mayr A., Z. anorg. allgem. Chem., **246**, 138 (1941).
344. Malatesta L., Canziani F., J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 81 (1961); Malatesta L., Naldini L., Cariati F., J. Chem. Soc., **1964**, 961.
345. Nyholm R. S., Congress on Catalysis (Amsterdam), **1**, 74 (1965).
346. La Placa S. J., Ibers J. A., Inorg. Chem., **5**, 405 (1966).
347. Church M. J., Mays M. J., Chem. Commun., **1968**, 435.
348. Bonati F., Ugo R., Chim. Ind. (Milan), **46**, 1339, 1486 (1964); J. Organomet. Chem., **7**, 167 (1967).
349. Canziani F., Sartorelli U., Zingales F., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, **A96**, 21 (1962).
350. Angoletta M., Caglio G., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, **A97**, 823 (1963).
351. Vaska L., Rhodes R. E., J. Am. Chem. Soc., **87**, 4970 (1965).
352. Fischer E. O., Zahn U., Chem. Ber., **92**, 1924 (1959).
353. Schrauzer G. N., Dewhirst K. C., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3265 (1964).
354. Fischer E. O., Brenner K. S., Z. Naturforsch., Ser. B, **17B**, 774 (1962).
355. Parshall G. W., Jones F. N., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5356 (1965).
356. Ahrland S., Chatt J., Davies N. R., Quart. Rev., **12**, 265 (1958).
357. Sloth E. N., Garner C. S., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1440 (1955).
358. Haworth O. W., Richards R. E., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., **1964**, 3335.
359. Jones L. H., J. Chem. Phys., **41**, 856 (1964).
360. Gmelin H., Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim.
361. Oliff R. W., Odell A. L., J. Chem. Soc., **1964**, 2467.
362. Gillard R. D., J. Chem. Soc., **1963**, 2092.
363. Ferrari A., Colla C., Gazz. chim. ital., **63**, 507 (1933).
364. Бабаева А. В., Харитонов Ю. Я., Новоженюк З. М., ЖНХ, **6**, 2263, 2281 (1961).
365. Черняев И. И. Новоженюк З. М., ЖНХ, **6**, 2462 (1961).
366. Лебединский В. В., Шапиро Е. С., Касаткина И. П., Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, **12**, 79 (1935).
367. Haddad Y. M. Y., Henbest H. B., Husbands J., Mitchell T. R. B., Proc. Chem. Soc., **1964**, 361.
368. Kauffmann G. B., Tsai J. H., Fay R. C., Jørgensen C. K., Inorg. Chem., **2**, 1233 (1963).
369. Ray P. C., Adhikari N., J. Ind. Chem. Soc., **9**, 251 (1932); **11**, 517 (1934).
370. Фрицман Э. Х., Крилицкий В., Ж. прикл. химии, **11**, 1610 (1938).
371. Schmidt G. B., Z. phys. Chem., **41**, 26 (1964).
372. Basolo F., Hamaker G. S., Inorg. Chem., **1**, 1 (1962).
373. Monacelli F., Basolo F., Pearson R. G., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1241 (1962).
374. Schmidtke H. H., Inorg. Chem., **5**, 1682 (1966).
375. König E., Schafer H. L., Z. physik. Chem. (Frankfurt), **26**, 371 (1960).

376. Gillard R. D., Heaton B. T., Chem. Communs., 1968, 75.
 377. Dunlop J. H., Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3160.
 378. Kida S., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2415 (1966).
 379. Watt G. W., Sharif L. E., Helvenston E. P., Inorg. Chem., 1, 6 (1962).
 380. Martin B., Waind G. M., J. Chem. Soc., 1958, 4284.
 381. Chiswell B., Livingstone S. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 47 (1964).
 382. Broomhead J. A., Grumley W., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2126 (1967).
 383. Morgan G., Burstall F. H., J. Chem. Soc., 1937, 1649.
 384. Kulasingham G. C., McWhinnie W. R., J. Chem. Soc., 1965, 7145.
 385. Ghosh S. P., Ghosh A. I. P., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1703 (1964).
 386. Лебединский В. В., Федоров И. А., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 15, 27 (1938); 17, 81 (1940); 18, 23, 31 (1945).
 387. Postollec M., Mathieu J.-P., Poulet H., J. Chim. Phys., 60, 1319 (1963).
 388. Malatesta L., Angoletta M., Angew. Chem., Int. Edn., 2, 155 (1963).
 389. Chatt J., Field A. E., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1963, 3371.
 390. Jenkins J. M., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1965, 1407, 6789.
 391. Angoletta M., Gazz. chim. ital., 93, 1343 (1963).
 392. Araneo A., Martinengo S., Gazz. chim. ital., 95, 61, 825 (1965).
 393. Dwyer F. P., Nyholm R. S., J. Proc. Roy. Soc. NS Wales, 77, 116 (1943); 79, 121 (1945).
 394. Araneo A., Martinengo S., Zingales F., Gazz. chim. ital., 95, 1435 (1965).
 395. Nicholson J. K., Shaw B. L., Tetrahedron Letters, 1965, 3533.
 396. Angoletta M., Gazz. chim. ital., 92, 811 (1962); Angoletta M., Araneo A., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, A97, 817 (1963); Ganziani F., Zingales E., ibid., 96, 513 (1962).
 397. Chatt J., Coffey R. S., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1965, 7391.
 398. Vaska L., J. Am. Chem. Soc., 83, 756 (1961).
 399. Araneo A., Martinengo S., Pasquale P., Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, A99, 797 (1965).
 400. Chatt J., Johnson N. P., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1964, 1625, 1662.
 401. Angoletta M., Gazz. chim. ital., 90, 1021 (1960).
 402. Vaska L., Di Luzio J., J. Am. Chem. Soc., 83, 2784 (1961); 84, 679 (1962).
 403. La Placa S. J., Ibers J. A., J. Am. Chem. Soc., 87, 2581 (1965).
 404. Chatt J., Shaw B. L., J. Chem. Soc. A, 1966, 1836.
 405. Collman J. P., Roper W. R., J. Am. Chem. Soc., 88, 180 (1966).
 406. Bailey N. A., Jones C. J., Shaw B. L., Singleton E., Chem. Communs., 1967, 1051.
 407. Shaw B. L., Smithies A. G., J. Chem. Soc. A, 1967, 1047.
 408. McPartlin M., Mason R., Chem. Communs., 1967, 545.
 409. Chalk A. J., Harrod J. F., J. Am. Chem. Soc. 87, 16 (1965).

410. Taylor R. C., Young J. F., Wilkinson G., Inorg. Chem., 5, 20 (1966).
 411. Nyholm R. S., Vrieze K., J. Chem. Soc., 1965, 5337.
 412. Bartlett N., Beaton S. P., Jha N. K., Chem. Communs., 1966, 168.
 413. Robinson P. L., Westland G. J., J. Chem. Soc., 1956, 4481.
 414. Kauffmann G. B., Teter L. A., Inorg. Synth., 8, 223 (1966).
 415. Chang J. C., Garner C. S., Inorg. Chem., 4, 209 (1965).
 416. Norman V., Morrow J. C., J. Phys. Chem., 31, 455 (1959).
 417. Harris E. A., Owen J., Proc. Roy. Soc. A, 289, 122 (1965).
 418. Robinson S. D., Shaw B. L., J. Chem. Soc., 1965, 4997.
 419. Delépine M., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 130, 227 (1927); Ann. chim. (Paris), 1959, 1115, 1131.
 420. Jørgensen C. K., Orgel L. E., Mol. Phys., 4, 215 (1961).
 421. Inamura M., Bull. soc. chim. France, 7 (5), 750 (1940).
 422. Kauffmann G. B., Inorg. Synth., 7, 220 (1963).
 423. Laréze F., Compt. rend., 256, 2396 (1963).
 424. Lewis F. A., The Palladium-Hydrogen System, Academic Press, London, 1967.
 425. Bartlett N., Hepworth M. A., Chem. Ind., 1956, 1425; Bartlett N., Rao P. R., Proc. Chem. Soc., 1964, 393.
 426. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, vol. 65, Verlag Chemie, Berlin, 1942.
 427. Sidgwick N. V., The Chemical Elements and their Compounds, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 1553.
 428. Schafer H., Wiese U., Rinke K., Brendel K., Angew. Chem., Int. Edn., 6, 253 (1967).
 429. Glemser O., Peuschel G., Z. anorg. Chem., 281, 44 (1955).
 430. Gatehouse B. M., Livingstone S. E., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1957, 4222.
 431. Field B. O., Hardy C. J., J. Chem. Soc., 1964, 4428.
 432. Addison C. C., Ward B. G., Chem. Communs., 1966, 155.
 433. Ugo R., Coordination Chem. Rev., 3, 319 (1968).
 434. Malatesta L., Prog. in Inorg. Chem., 1, 283 (1959).
 435. Nicholls D., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 59, 152 (1962).
 436. Sharpe A. G., Sharp D. W. A., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 56, 130 (1959).
 437. Sharpe A. G., Sharp D. W. A., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 57, 137 (1960).
 438. Nicholls D., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 60, 204, 222 (1963).
 439. Chatt J., Hart F. A., Watson H. R., J. Chem. Soc., 1962, 2537.
 440. Svatos G. F., Flagg E. E., Inorg. Chem., 4, 422 (1965).
 441. Mann F. G., Millar I. T., Stewart F. H. C., J. Chem. Soc. 1954, 2833.
 442. Kohl F. J., Lewis J., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 63, 209 (1966).
 443. Kohl F. J., Lewis J., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 62, 188 (1965).
 444. Mellor D. P., Chem. Rev., 33, 137 (1943).
 445. Harris C. M., Livingstone S. E., Reece I. H., J. Chem. Soc., 1959, 1505.

446. Livingstone S. E., Wheelahan B., Austral. J. Chem., 17, 219 (1964).
447. Harris C. M., Livingstone S. E., Rev. Pure Appl. Chem., 12, 16 (1962).
448. Westland A. D., J. Chem. Soc., 1965, 3060.
449. Miller J. R., Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. 4, 133 (1962).
450. Venanzi L. M., Angew. Chem., Int. Edn., 3, 453 (1964).
451. Livingstone S. E., J. Chem. Soc., 1957, 5091.
452. Sharpe A. G., Sharp D. W. A., Ann. Rep. Chem. Soc. London, 58, 103 (1961).
453. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, London, 1936, vol. 15.
454. Sundaram A. K., Sandell E. B., J. Am. Chem. Soc., 77, 855 (1955).
455. Harris C. M., Livingstone S. E., Reece I. H., Austral. J. Chem., 10, 282 (1957).
456. Harris C. M., Livingstone S. E., Reece I. H., J. Chem. Soc., 1959, 1505.
457. Гринберг А. А., Кученеса Н. В., ЖХХ, 3, 1804 (1958).
458. Harris C. M., Livingstone S. E., Stephenson N. C., J. Chem. Soc., 1958, 3697.
459. Gray H. B., Transition Metal Chemistry (R. Carlin, ed.), Edward Arnold, London, 1965, vol. 1, p. 239.
460. Martell A. E., Sillén L. G., Stability Constants of Metal-ion Complexes, Chem. Soc. Special publ., No. 17, 1964.
461. Livingstone S. E., Whitley A., Austral. J. Chem., 15, 175 (1962).
462. Morehouse S. M., Powell A. R., Heffer J. P., Stephenson T. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1965, 3632.
463. Brandon R. W., Claridge D. V., Chem. Commun., 1968, 677.
464. Harris C. M., Livingstone S. E., in „Chelating Agents and Metal Chelates” (F. P. Dwyer, D. P. Mellor, eds), Academic Press, New York, 1964, p. 95.
- 464a. Chiswell B., Venanzi L. M., J. Chem. Soc. A, 1966, 1246.
465. Martelli M., Marangoni G., Cattalini L., Gazz. chim. ital., 98, 1031, 1038 (1968).
466. Addison C. C., Greenwood N. N., Ann. Reports Chem. Soc. London, 55, 142 (1958).
467. Шленская В. И., Бирюков А. А., Московкина Е. М., ЖХХ, 11, 600 (1969).
468. Fluck E., Goehring M., Weiss J., Z. anorg. Chem., 287, 51 (1956).
469. Nicpon P., Meek D. W., Chem. Commun., 1966, 398.
470. Langs D. A., Hare C. R., Little R. G., Chem. Commun., 1080 (1967).
471. Wayland B. B., Schramm R. F., Chem. Commun., 1968, 1465; Кукушкин Ю. Н., Власова Р. А., Пазухина Ю. Л., Ж. прикл. химии, 41, 2381 (1968).
472. Haines R. A., Sun K. K. W., Can. J. Chem., 46, 3241 (1968).

473. Livingstone S. E., Nolan J. D., Inorg. Chem., 7, 1447 (1968).
474. Lindoy L. F., Livingstone S. E., Lockyer T. N., Austral. J. Chem., 19, 1391 (1966); 20, 471 (1967).
475. Chia P. S. K., Livingstone S. E., Austral. J. Chem., 21, 339 (1968).
476. Chia P. S. K., Livingstone S. E., Lockyer T. N., Austral. J. Chem., 19, 1835 (1966); 20, 239 (1967).
477. Sutton G. J., Austral. J. Chem., 22, 150 (1965).
478. Lindoy L. F., Livingstone S. E., Lockyer T. N., Inorg. Chem., 6, 652 (1967).
479. Livingstone S. E., Plowman R. A., J. Proc. Roy. Soc. NS Wales, 84, 188 (1950); 85, 116 (1951).
480. Livingstone S. E., J. Chem. Soc., 1956, 1989, 1994.
481. Plusčec J., Westland A. D., J. Chem. Soc., 1965, 5371.
482. Livingstone S. E., J. Chem. Soc., 1958, 4222.
483. Chiswell B., Livingstone S. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 37 (1961).
484. Beale J. P., Livingstone S. E., Stephenson N. C., unpublished results.
485. Livingstone S. E., Lockyer T. N., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 35 (1967).
486. Dyer G., Workman M. O., Meek D. W., Inorg. Chem., 6, 1404 (1967).
487. Nicpon P., Meek D. W., Inorg. Chem., 6, 145 (1967).
488. Cannon R. D., Chiswell B., Venanzi L. M., J. Chem. Soc. A, 1967, 1277.
489. Goodall D. C., J. Chem. Soc. A, 1966, 1562.
490. Degischer G., Schwartzbach G., Helv. Chim. Acta, 49, 1927 (1966).
491. Kumar A. N., Nigman H. L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 48, 219 (1966); Sinha S. C., Nigam H. L., Indian J. Chem., 4, 373 (1966).
492. Goeminne A., Herman M., Eeckhaut Z., Bull. soc. chim. belges, 77, 357 (1968).
493. Kirschner S., Wei Y., Francis D., Bergman J. C., J. Med. Chem., 9, 369 (1966).
494. Furst A., The Chemistry of Chelation in Cancer, Thomas, Springfield, Ill., 1963, p. 52.
495. Lindoy L. F., Livingstone S. E., Nolan J. D., неопубликованные данные.
496. Agarwala U., Narayan V. A., Dikshit S. K., Can. J. Chem., 45, 1057 (1967).
497. Barclay G. A., McPartlin E. M., Stephenson N. C., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 397 (1967).
498. Jicha D. C., Busch D. H., Inorg. Chem., 1, 872, 878, 884, (1962).
499. Wrathall J. W., Busch D. H., Inorg. Chem., 2, 1182 (1963).
500. Furlani C., Cervone E., Camassei F. D., Inorg. Chem., 7, 265 (1968); Fackler J. P., Seidel W. C., Fetchin J. A., J. Am. Chem. Soc., 90, 2707 (1968).
501. Chaston S. H. H., Livingstone S. E., Lockyer T. N., Pickles V. A., Shannon J. S., Austral. J. Chem., 18, 673 (1965).

502. *Livingstone S. E., Mikkelsen A. E.*, Inorg. Chem., **9**, 2545 (1970).
 503. *Bonamico M., Dessy G.*, Chem. Commun., **1968**, 483; *Furlani C., Luciani M. L.*, Inorg. Chem., **7**, 1586 (1968).
 504. *Ho R. K. Y., Livingstone S. E., Lockyer T. N.*, Austral. J. Chem., **19**, 1179 (1966); **21**, 103 (1968).
 505. *Шугам Е. А., Школьникова Л. М., Ливингстон С. Е.*, Ж. структ. химии, **8**, 550 (1967).
 506. *Chaston S. H. H., Livingstone S. E.*, Austral. J. Chem., **20**, 1079 (1967).
 507. *Jørgensen C. K.*, Inorg. Chim. Acta Rev., **2**, 65 (1968).
 508. *Martin R. L., Stewart I. M.*, Nature, **210**, 522 (1966).
 509. *Uhlemann E., Klose G., Müller H.*, Z. Naturforsch., **19b**, 962 (1964); *Uhlemann E.*, *ibid.*, **21b**, 592 (1966).
 510. *Forbes C. E., Holm R. H.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6884 (1968).
 511. *Mehotra R. C., Gupta V. D., Sukhani D.*, Inorg. Chim. Acta Rev., **2**, 111 (1968).
 512. *Schrauzer G. N., Mayweg V.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3221 (1962); *Gray H. B., Williams R., Bernal I., Billig E.*, *ibid.*, **84**, 3596 (1962); *Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H.*, *ibid.*, **85**, 2029 (1963); Inorg. Chem., **2**, 1227 (1963).
 513. *Schrauzer G. N.*, Transition Metal Chemistry (R. Carlin, ed.), Edward Arnold, London, 1968, vol. 4, p. 299.
 514. *McCleverty J. A.*, Progr. Inorg. Chem. (F. A. Cotton, ed.), Interscience, New York, 1968, vol. 10, p. 49.
 515. *Rasmussen L., Jørgensen C. K.*, частное сообщение.
 516. *Watt G. W., Carter D. H.*, Inorg. Chem., **7**, 2451 (1968).
 517. *Freeman H. C., Geldard J. F., Lions F., Snow M. R.*, Proc. Chem. Soc., **1964**, 258.
 518. *Livingstone S. E.*, J. Proc. Roy. Soc. NS Wales, **85**, 151 (1951); **86**, 32 (1952).
 519. *Rund J. V.*, Inorg. Chem., **7**, 24 (1968).
 520. *Phillip A. T.*, Austral. J. Chem., **22**, 259 (1969).
 521. *Hill H. A. O., Raspin K. A.*, J. Chem. Soc. A, **1969**, 619.
 522. *Quagliano J. V., Summers J. T., Kida S., Vallarino L. M.*, Inorg. Chem., **3**, 1557 (1964).
 523. *Yamada S., Nishikawa H., Yoshida E.*, Proc. VIIIth Int. Conf. Coord. Chem. Vienna (V. Gutmann, ed.), Springer-Verlag, Vienna, 1964, p. 373; *Yoshida E., Yamada S.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2179, 2182 (1965).
 524. *Frasson E., Panattoni C., Sacconi L.*, Acta Cryst., **17**, 85 (1964).
 525. *Chiswell B., Lions F.*, Inorg. Chem., **3**, 490 (1964); *Chiswell B., Lions F., Tomlinson M. L.*, *ibid.*, p. 492.
 526. *Liu C. F., Liu C. H.*, Inorg. Chem., **3**, 678 (1964).
 527. *Masuda I., Tamaki M., Shinra K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 157 (1969).
 528. *Layton R., Sink D. W., Durig J. R.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1965 (1966).
 529. *Coe J. S., Malik A. A.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 99 (1967).
 530. *Cattalini L., Martelli M.*, Gazz. chim. ital., **98**, 831 (1968).
 531. *Walton R. A.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 2229 (1966).
 532. *Chatt J., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., **1957**, 2351, 2445.

533. Tables of Interatomic Distances, Chem. Soc. (London) Special Publications, Nos. 11 (1958), 18 (1965).
 534. *Robinson D. J., Kennard C. H. L.*, Chem. Commun., **1967**, 1236.
 535. *Livingstone S. E.*, J. Chem. Soc., **1956**, 437.
 536. *Griffith W. P., Lewis J., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., **1961**, 775.
 537. *Chatt J., Duncanson L. A., Gatehouse B. M., Lewis J., Nyholm R. S., Tobe M. L., Todd P. F., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., **1959**, 4073; *Burmeister J. L., Timmer R. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1973 (1966).
 538. *Beck W., Behlhammer W. P., Swoboda P.*, Proc. XIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press, 1969, p. 227.
 539. *Lindoy L. F., Livingstone S. E., Stephenson N. C.*, Inorg. Chim. Acta, **1**, 161 (1968) and references therein.
 540. *Krause R. A., Jicha D. C., Busch D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 528 (1961).
 541. *Umland F., Fedder W., von Schnering H. G., Thierig D.*, Proc. XIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. Freeman, ed.), Science Press, 1969, p. 46.
 542. *Foust A. S., Soderberg R. H.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5507 (1967).
 543. *Uhlig E., Geipel W.*, Z. anorg. Chem., **348**, 12 (1966); *Patel M. R., Mankad B. N.*, J. Indian Chem. Soc., **43**, 391 (1966).
 544. *Бабаева А. В., Мосягина М. А.*, ДАН СССР, **89**, 293 (1953).
 545. *Lindoy L. F., Livingstone S. E.*, Inorg. Chim. Acta, **2**, 119 (1968).
 546. *Chia P. S. K., Lindoy L. F., Livingstone S. E.*, Inorg. Chim. Acta, **2**, 459 (1968).
 547. *Djordjevic C., Lewis J., Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., **1962**, 4778; *Kasahara A., Uji-Ie K., Tanaka K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2227 (1966).
 548. *Lever A. B. P.*, Adv. Inorg. Radiochem., **7**, 28 (1965).
 549. *Chatt J., Wilkins R. G.*, J. Chem. Soc., **1953**, 70; *Goggin P. L., Goodfellow R. J.*, J. Chem. Soc. A, **1966**, 1462.
 550. *Booth G.*, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., **6**, 1 (1964).
 551. *Hayter R. G.*, Preparative Inorganic Reactions (W. L. Jolly, ed.), Wiley Interscience, New York, 1965, Vol. 2, p. 211.
 552. *Allison J. A. C., Mann F. G.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2915.
 553. *Chatt J.*, Nature, **169**, 673 (1952).
 554. *Goodwin H. A., Lions F.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 311 (1959).
 555. *Barclay C. A., Collard M. A., Harris C. M., Kingston J. V.*, J. Chem. Soc. A, **1969**, 830.
 556. *Allen E. A., Nixon L. A.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1467 (1969).
 557. *Fritz H. P., Gordon J. R., Schwarzhau K. E., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., **1965**, 5210.
 558. *Nyholm R. S., Tobe M. L., Phillip A. T.*, Proc. XXIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press, 1969, p. 164.
 559. *Barclay G. A., Harris C. M., Kingston J. V.*, Chem. Commun., **1968**, 965.
 560. *Medema D., van Helden R., Kohl C. F.*, Ist. Int. Symposium

- Metal Carbonyls and Derivatives, *Inorg. chim. Acta*, **1968**, p. E3.
561. Booth G., Chatt J., *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 634.
562. Calvin G., Coates G. E., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2008.
563. Nyholm R. S., Royo P., XIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press (1969), p. 57.
564. Siekman R. W., Weaver D. L., *Chem. Commun.*, **1968**, 1021.
565. Crociani B., Boschi T., Belluco U., Panattoni C., Croatto U., Proc. XIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press, 1969, p. 179; Stone F. G. A., *ibid.*, p. 159.
566. Ginsberg A. P., Silwerthorn W. E., Proc. XIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press (1969), p. 16.
567. Birmingham J. M., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 365 (1964).
568. Wegner P. A., Hawthorne M. F., *Chem. Commun.*, **1966**, 861.
569. Aguiló A., *Adv. Organomet. Chem.*, **5**, 321 (1967).
570. Smidt J., Hafner W., Jira R., Sieber R., Sedlmeier J., Sabcl A., *Angew. Chem., Int. Edn.*, **1**, 80 (1962).
571. Davies N. R., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **17**, 83 (1967).
572. Green M., Haszeldine R. N., Lindley J., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 107 (1966).
573. Davies N. R., Di Michiel A. D., Pickles V. A., *Austral. J. Chem.*, **21**, 385 (1968).
574. Fischer E. O., Werner H., *Angew. Chem., Int. Edn.*, **2**, 80 (1963).
575. Crociani B., Uguagliati P., Boschi T., Belluco U., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2869.
576. Anderson C. B., Burreson B. J., *J. Organomet. Chem.*, **7**, 181 (1967).
577. Paiaro G., de Renzi A., Palumbo R., *Chem. Commun.*, **1967**, 1150; Johnson B. F. G., Lewis J., Subramanian M. S., *ibid.*, p. 117.
578. Bennett M. A., *Adv. Organomet. Chem.*, **4**, 354 (1966).
579. Trebellas J. C., Olechowski J. R., Jonassen H. B., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 412 (1966).
580. Chinn D., Frye H., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 135 (1969).
581. King R. B., *Organomet. Chem. Rev.*, **4**, 137 (1968).
582. Maitlis P. M., *Adv. Organomet. Chem.*, **4**, 95 (1966).
583. Bruce M. I., *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 273 (1968).
584. Bennett M. A., Kouwenhoven H. W., Lewis J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4570; Bennett M. A., Kneen W. R., Nyholm R. S., *Inorg. Chem.*, **7**, 556 (1968).
585. Greaves E. O., Maitlis P. M., *J. Organomet. Chem.*, **6**, 104 (1966); Greaves E. O., Lock C. J. L., Maitlis P. M., *Can. J. Chem.*, **46**, 3879 (1968).
586. Бабаева А. В., Береснева Т. И., *ЖНХ*, **11**, 1966, 2520, 2671 (1966).
587. Green M. L. H., Nagy P. L. I., *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 325 (1964).
588. Ugo R., Conti F., Donati M., *Chem. Commun.*, **1967**, 801.
589. Churchill M. R., Mason R., *Adv. Organomet. Chem.*, **5**, 93 (1967).
590. Lippard S. J., Morehouse S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2504 (1969).

591. Malone J. F., McDonald W. S., Shaw B. L., Shaw G., *Chem. Commun.*, **1968**, 869; Shaw B. L., Shaw G., *J. Chem. Soc.*, **1969**, 602.
592. Несмеянов А. Н., Губин С. П., Рубежов А. З., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 194, 1680; *J. Organomet. Chem.*, **16**, 163 (1969).
593. Vrieze K., Praat A. P., Cossee P., *J. Organomet. Chem.*, **12**, 533 (1968); Wolfe S., Campbell P., Proc. XIIth Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press, 1969, p. 54.
594. Brooks E. H., Glocking F., *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1241; **1967**, 1030.
595. Kingston J. V., Scollary G. R., *Chem. Commun.*, **1969**, 455.
596. Khattak M. A., Magee R. J., *Chem. Commun.*, **1965**, 400.
597. Benson B. C., Jackson R., Joshi K. K., Thompson D. T., *Chem. Commun.*, **1968**, 1506.
598. Hoppe R., Klemm W., *Z. anorg. Chem.*, **268**, 364 (1952); Sharpe A. G., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 197.
599. Бабаева А. В., Хананова Э. Ю., *ЖНХ*, **10**, 2579 (1965); **12**, 393 (1967).
600. Canterford J. H., Colton R., O'Donnell T. A., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **17**, 123 (1967).
601. Bartlett N., in "Preparative Inorganic Reactions" (W. L. Jolly, ed.), Interscience, New York, 1965, vol. 2, p. 301.
602. Bartlett N., Einstein F., Stewart D. F., Trotter J., *Chem. Commun.*, **1966**, 550.
603. Bartlett N., Lohmann D. H., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 619.
604. Sidgwick N. V., *The Chemical Elements and their Compounds*, Clarendon Press, Oxford, 195, p. 1578.
605. Argue G. R., Banewicz J. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 923 (1963).
606. Schafer H., Wiese U., Rinke K., Brendel K., *Angew. Chem., Int. Edn.*, **6**, 253 (1967).
607. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Berlin, 1940, vol. 68C.
608. Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd edn., Clarendon Press, Oxford, 1962.
609. Whitney E. D., Giese R. F., *Nature*, **197**, 1293 (1963).
610. Watt G. W., McCarley R. E., Dawes J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5163 (1957).
611. Malatesta L., Ugo R., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2080.
612. Chatt J., Rowe G. A., *Nature*, **191**, 1191 (1961).
613. Ugo R., Cariati F., La Monica G., *Chem. Commun.*, **1966**, 868; Gillard R. D., Ugo R., Cariati F., Cenini S., Bonati F., *ibid.*, p. 869; Ugo R., Cenini S., *New Aspects of the Chemistry of Metal Carbonyls*, *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, p. D9.
614. Kruck T., Baur K., *Angew. Chem.*, **77**, 505 (1965).
615. Cook C. D., Jauhal G. S., *Can. J. Chem.*, **45**, 301 (1967).
616. Albano V., Bellon P. L., Scatturin V., *New Aspects of the Chemistry of Metal Carbonyls*, *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, p. B6.
617. Muller J., Göser P., *Angew. Chem., Int. Edn.*, **6**, 364 (1967).
618. Chatt J., Shaw B. L., Williams A. A., *J. Chem. Soc.*, **1962**,

- 3269; *Cenini S., Ugo R., Bonati F., La Monica G.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 191 (1967).
619. *Fischer E. O., Schuster-Woldan H., Bittler K.*, Z. Naturforsch **18b**, 429 (1963).
620. *Bosnich B.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2606 (1966).
621. *Miller J. R.*, J. Chem. Soc., **1965**, 713.
622. *Clark R. J. H.*, Halogen Chemistry (V. Gutman, ed.), Academic Press, New York, 1967, vol. 3, p. 85.
623. *Барановский И. Б., Харитонов Ю. Я.*, ДАН СССР, **169**, 1335 (1966); *Барановский И. Б., Бабаева А. В.*, ЖНХ, **11**, 1732 (1966); *Харитонов Ю. Я., Евстафьева О. Н., Барановский И. Б., Мазо Г. Я., Бабаева А. В.*, ЖНХ, **11**, 1733 (1966).
624. *Gibson D., Lewis J., Oldham C.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 72.
625. *Orchin M., Schmidt P. J.*, Coord. Chem. Rev., **3**, 345 (1968).
626. *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1957, vol. 68D.
627. *Wilson R. F., Merchant P.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1993 (1967).
628. *Chiswell B., Livingstone S. E.*, J. Chem. Soc., **1960**, 1071.
629. *Fackler J. P., Seidel W. C.*, Inorg. Chem., **8**, 1631 (1969); *Fackler J. P., Soucouwanis D.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3913 (1966).
630. *Allkins J. R., Hendra P. J.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 1325; *Hendra P. J., Stratton P. M.*, Chem. Rev., **69**, 325 (1969).
631. *Mills W. H., Quibell T. H. H.*, J. Chem. Soc., **1935**, 839.
632. *Watt G. W., Upchurch D. G.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 177 (1967);
633. *Spacu P., Gheorghiu G., Vladescu N.*, Z. Chem., **6**, 188 (1966); *Rev. Roumanie Chem.*, **12**, 269 (1967).
634. *Holm R. H., Everett G. W., Chakravorty A.*, Prog. Inorg. Chem., **7**, 83 (1966).
635. *Гельфман М. И.*, ДАН СССР, **167**, 819 (1966); *Гильденгершель Х. И.*, Ж. прикл. химии, **39**, 223 (1966).
636. *Волштейн Л. М., Лукьянова И. Г.*, ЖНХ, **11**, 1327 (1966); *Nelson D. D., Frye H.*, Z. Naturforsch., **21b**, 630 (1966).
637. *Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., **1958**, 3203; *Duncanson L. A., Venanzi L. M.*, *ibid.*, **1960**, 3841.
638. *Cattalini L., Croatto U., Marangoni G.*, Proc. XIth. Int. Conf. Coord. Chem. Sydney (H. C. Freeman, ed.), Science Press, 1969, p. 33.
639. *Beck W., Feldl K.*, Z. Naturforsch., **21b**, 588 (1966).
640. *Powell J., Shaw B. L.*, J. Chem. Soc., **1965**, 3879.
641. *Beck W., Schuierer E., Feldl K.*, Angew. Chem., Int. Edn., **5**, 249 (1966).
642. *Erickson L. E., McDonald J. W., Howie J. K., Clow R. P.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6371 (1968).
643. *Goggin P. L., Goodfellow R. J.*, J. Chem. Soc. A, **1966**, 1462.
644. *Duddell D. A., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Norton M. G.*, Chem. Commun., **1968**, 879.
645. *Kemmitt R. D. W., Nichols D. I., Peacock R. D.*, Chem. Commun., **1967**, 599.
646. *Venanzi L. M.*, Chemistry in Britain, **4**, 162 (1968).
647. *Ahrland S., Chatt J.*, J. Chem. Soc., **1957**, 1379.

648. *Belluco U., Giustiniani M., Graziani M.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6494 (1967).
649. *Chatt J., Hart F. A.*, J. Chem. Soc., **1961**, 1416.
650. *Pidcock A., Waterhouse C. R.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 487 (1967).
651. *Kemmitt R. D. W., Peacock R. D., Wilson I. L.*, Chem. Commun., **1968**, 772.
652. *Wright D.*, Chem. Commun., **1966**, 197.
653. *Parshall G. W., Mrowca J. J.*, Adv. Organomet. Chem., **7**, 157 (1968).
654. *Grogan M. J., Nakamoto K.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5454 (1966).
655. *Fritz H. P., Sellmann D.*, J. Organomet. Chem., **6**, 558 (1966).
656. *Orchin M., Schmidt P. J.*, Inorg. Chim. Acta Rev., **2**, 123 (1968).
657. *Jones R.*, Chem. Rev., **68**, 785 (1968).
658. *Chini P., Canziani F., Quarta A.*, Proc. Ist Int. Symposium on Metal Carbonyls and Derivatives, Inorg. Chim. Acta, Padova, 1968, p. D8.
659. *Balakrishnan P. V., Maitlis P. M.*, Chem. Commun., **1968**, 1303.
660. *Bennett M. A., Chatt J., Erskine G. J., Lewis J., Long R. F., Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 501; *Bennett M. A., Erskine G. J., Nyholm R. S.*, *ibid.*, p. 1260.
661. *Davies G. R., Hewerston W., Mais R. H. B., Owston P. G.*, Chem. Commun., **1967**, 423.
662. *Ginsberg A. P.*, Transition Metal Chemistry, **1**, 111 (1965).
663. *Cariati F., Ugo R., Bonati F.*, Inorg. Chem., **5**, 1128 (1966).
664. *Baird M. C.*, Progr. Inorg. Chem., **9**, 1 (1968).
665. *Chatt J., Eaborn C., Ibeke S., Kapoor P. M.*, Chem. Commun., **1967**, 869.
666. *Cross R. J., Glockling F.*, Proc. Chem. Soc., **1964**, 143; *Glockling F., Hooton K. A.*, J. Chem. Soc., **1967**, 1066.
667. *Guggenberger L. J.*, Chem. Commun., **1968**, 512.
668. *Layton A. J., Nyholm R. S., Pneumaticakis G., Tobe M. L.*, Chem. Ind., **1967**, 465.
669. *Бальхаузен К.*, Введение в теорию поля лигандов, М., «Мир», 1964.
670. *Роё А. J., Vaidya M. S.*, Nature, **184**, 1139 (1959).
671. *Brown D. H., Dixon K. R., Sharp D. W. A.*, J. Chem. Soc. A, **1966**, 1244.
672. *Черняев И. И., Леонова Т. Н.*, ЖНХ, **10**, 1935 (1965).
673. *Johnson R. C., Basolo F.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 36 (1960).
674. *Liu Fan Chui, Doyle J.*, Chem. Commun., **1967**, 412.
- 675а. *Черняев И. И., Федотова Т. Н.*, ЖНХ, **11**, 1729 (1966).
- 675б. *Черняев И. И., Федотова Т. Н., Адрианова О. Н.*, ЖНХ, **11**, 1349, 1729 (1966).
676. *Черняев И. И., Орлова В. С.*, ЖНХ, **12**, 2415 (1967).
677. *Эссен Л. Н., Гельман А. Д.*, ЖНХ, **1**, 2475 (1956).
678. *Назарова Л. А., Черняев И. И., Колесникова А. Н.*, ЖНХ, **10**, 2828 (1965).
679. *Liu C. F.*, Inorg. Chem., **3**, 680 (1964).
680. *Ryan T. D., Rundle R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2814 (1961)

681. *McCarley R. E., Martin D. S., Cox L. T.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 113 (1958).
 682. *Hoff G. R., Brubaker C. H.*, Inorg. Chem., 7, 1655 (1968); *Hochstetter M. N., Brubaker C. H.*, *ibid.*, 8, 400 (1969).
 683. *Robson A., Truter M. R.*, J. Chem. Soc., 1965, 630.
 684. *Kite K., Truter M. R.*, J. Chem. Soc., A, 1966, 207; *Truter M. R., Watling R. C.*, *ibid.*, 1967, 1955.
 685. *Иванова О. М., Гельман А. Д.*, ЖНХ, 3, 1334 (1958).
 686. *Ruddick J. D., Shaw B. L.*, Chem. Commun., 1967, 1135.
 687. *Kettle S. F. A.*, J. Chem. Soc., 1965, 5737, 6664.
 688. *Robinson S. D., Shaw B. L.*, Z. Naturforsch., 18b, 507 (1963).
 689. *Bartlett N., Beaton S. P.*, Chem. Commun., 1966, 167.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие к английскому изданию	8
1. Платиновые металлы	9
1.1. История открытия	9
1.2. Месторождения и распространение в природе	12
1.3. Физические свойства	15
1.4. Изотопы	15
1.5. Извлечение и очистка	21
1.6. Производство	25
1.7. Сплавы	32
1.8. Основные области применения	39
1.9. Применение в качестве катализаторов	41
1.10. Аналитическая химия	47
1.11. Общие химические закономерности	53
2. Рутений	54
2.1. Общая химия	54
2.2. Бинарные соединения	57
2.3. Оксо- и гидроксогалогениды	64
2.4. Комплексы рутения(—II)	64
2.5. Комплексы рутения(0)	64
2.6. Комплексы рутения(I)	68
2.7. Комплексы рутения(II)	68
2.8. Комплексы рутения(III)	77
2.9. Комплексы рутения(IV)	82
2.10. Комплексы рутения(V)	84
2.11. Комплексы рутения(VI)	85
2.12. Комплексы рутения(VII)	85
3. Осмий	86
3.1. Общая химия	86
3.2. Бинарные соединения	91
3.3. Оксо- и гидроксогалогениды	97
3.4. Комплексы осмия(—II)	98
3.5. Комплексы осмия(0)	99
3.6. Комплексы осмия(I)	101
3.7. Комплексы осмия(II)	101
3.8. Комплексы осмия(III)	110
3.9. Комплексы осмия(IV)	113

3.10. Комплексы осмия(V)	117
3.11. Комплексы осмия(VI)	117
3.12. Комплексы осмия(VII)	120
3.13. Комплексы осмия(VIII)	121
4. Родий	122
4.1. Общая химия	122
4.2. Бинарные соединения	124
4.3. Оксо- и гидроксогалогениды	127
4.4. Комплексы родия(—I)	127
4.5. Комплексы родия(0)	128
4.6. Комплексы родия(I)	128
4.7. Комплексы родия(II)	139
4.8. Комплексы родия(III)	141
4.9. Комплексы родия(IV)	153
4.10. Комплексы родия(V)	153
4.11. Комплексы родия(VI)	154
5. Иридий	154
5.1. Общая химия	154
5.2. Бинарные соединения	157
5.3. Оксо- и гидроксогалогениды	161
5.4. Комплексы иридия(—II)	162
5.5. Комплексы иридия(—I)	162
5.6. Комплексы иридия(0)	162
5.7. Комплексы иридия(I)	163
5.8. Комплексы иридия(II)	169
5.9. Комплексы иридия(III)	170
5.10. Комплексы иридия(IV)	184
5.11. Комплексы иридия(V)	186
6. Палладий	186
6.1. Общая химия	186
6.2. Бинарные соединения	192
6.3. Комплексы палладия(0)	198
6.4. Комплексы палладия(I)	202
6.5. Комплексы палладия(II)	203
6.6. Комплексы палладия(IV)	272
7. Платина	273
7.1. Общая химия	273
7.2. Бинарные соединения	278
7.3. Комплексы платины(0)	283
7.4. Комплексы платины(I)	287
7.5. Комплексы платины(II)	287
7.6. Комплексы платины(IV)	333
7.7. Комплексы платины(V)	341

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер. д. 2.

ИБ № 1122

С. Ливингстон

ХИМИЯ
РУТЕНИЯ, РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ,
ОСМИЯ, ИРИДИЯ, ПЛАТИНЫ

Редактор Р. Краснова
Художник И. Пучков
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор Ф. Х. Третьякова
Корректор В. И. Постнова

Сдано в набор 08.08.77. Подписано к печати 07.04.78. Формат 84×108^{1/32}. Бумага кн. журнальная. Литературная гарнитура. Высокая печать. 5,80 бум. л., 19,48 усл. печ. л., 16,98 уч.-изд. л. Тираж 3000 экз. Зак. 632. Цена 1 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.