ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ТОПЧИЯН Полина Артемьевна

АКВАНИТРОКОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Васильченко Данила Борисович

Новосибирск 2022

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Синтез и свойства солей гексанитроиридатов	12
1.2. Смешаннолигандные нитрокомплексы иридия(III)	15
1.3. Получение нитроаквакомплексов платиновых металлов	17
1.4. Свойства нитроаквакомплексов иридия и других металлов платиновой группы	19
1.5. Практическое применение нитроаквакомплексов иридия	22
1.5.1. Гомогенные катализаторы, разложение и синтез муравьиной кислоты	23
1.5.2. Способы химического и фотохимического тестирования катализаторов окисления воды	25
1.5.3. Гомогенные катализаторы на основе комплексов иридия(III) для окисления воды	27
1.5.4. Гетерогенные иридийсодержащие катализаторы окисления воды	31
1.6. Заключение	35
Глава 2. Экспериментальная часть	36
2.1. Приборы и материалы	36
2.2. Синтез соединений и материалов	39
2.2.1. K ₃ [Ir(NO ₂) ₆] и Na ₃ [Ir(NO ₂) ₆]	39
2.2.2. $Na_3[Ir(^{15}NO_2)_6]$	40
2.2.3. (NH ₄) ₃ [Ir(NO ₂) ₆]	40
2.2.4. гран-[Ir(H2O)3(NO2)3]	41
2.2.5. [Ir(H ₂ O)(bpy)(NO ₂) ₃]	41
2.2.6. Na[Ir(bpy)(OH)(NO ₂) ₃]	42
2.2.7. [Ir(H ₂ O)(phen)(NO ₂) ₃]	42
2.2.8. Выращивание монокристаллов Na[Ir(phen)(NO ₂) ₄](phen)(H ₂ O)	43
2.2.9. [Ir(AcOH)(NO)(AcOH) ₂ (NO ₂) ₃]	43
2.2.10. $K_4[Ir_2(\mu^2-OH)_2(\mu^2-CO_3)(NO_2)_6]$	43
$2.2.11. K_5 Rb_{0,5} [Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9](NO_3)_{0,5} \cdot 2,5 H_2 O$	44
$2.2.12. \ (H_3O)_{x+2}[Ir_2(H_2O)(\mu^2-NO_2)_3(NO_2)_3(NO_3)_2](NO_3)_x \cdot CB[8]_2CB[10] \ldots \ldots$	44
2.2.13. Приготовление катализаторов Ir/g-C ₃ N ₄	44
2.3. Методика проведения экспериментов	45
2.3.1. Фотокаталитические эксперименты с применением газового хроматографа	45
2.3.2. Фотокаталитические эксперименты в манометрической установке	45
2.3.3. Фотокаталитические эксперименты с одновременным масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции	46

2.3.5. Исследование изотопного обмена атомов кислорода в аквалигандах <i>гран</i> - [Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]
3. Результаты и обсуждение
3.1. Синтез гексанитроиридатов(III)
3.2 Приготовление гексанитроиридатов обогащенных изотопом ¹⁵ N 50
3.3. Синтез и исследование гран-[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]
3.3.1. Приготовление растворов нитроаквакомплексов иридия путем гидролиза гексанитроиридатов щелочных металлов
3.3.2. Приготовление растворов нитроаквакомплексов иридия путем гидролиза гексанитроиридата аммония
3.4. Изучение свойств гран-[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]
3.5. Получение смешаннолигандных нитрокомплексов иридия из нитроаквакомплексов иридия
3.5.1. Синтез и исследование [Ir(H ₂ O)(bpy)(NO ₂) ₃] (1)75
3.5.2. Синтез и исследование [Ir(H ₂ O)(phen)(NO ₂) ₃] (2) 79
3.5.3. Синтез и исследование [Ir(NO)(AcOH)(AcO) ₂ (NO ₂) ₂] (3)
3.5.4. Синтез и исследование К ₄ [Ir ₂ (µ-OH) ₂ (µ-CO ₃)(NO ₂) ₆] (4)
3.5.5. Синтез и исследование $Ba_{0,5}K_4[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]\cdot 3H_2O$ (5) и $K_5Rb_{0,5}[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9](NO_3)_{0.5}\cdot 2,5H_2O$ (6)
3.5.6. Синтез (H ₃ O) _{x+2} [Ir ₂ (H ₂ O)(µ ² -NO ₂) ₃ (NO ₂) ₃ (NO ₃) ₂](NO ₃) _x ·CB[8] ₂ CB[10] (7)
3.6. Исследование гран-[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃] в качестве предшественника для гомо- и гетерогенных катализаторов окисления воды
3.6.1. Изучение <i>гран</i> -[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃] в качестве гомогенного катализатора окисления воды
3.6.2. Приготовление и исследование фотокатализаторов окисления воды, где в качестве предшественника иридия применен <i>гран</i> -[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]
3.6.3. Тестирование полученных Ir/g-C ₃ N ₄ катализаторов окисления воды 103
Заключение
Выводы114
Библиографический список115
Приложения

Список сокращений

АНК - акванитрокомплексы иридия

АНК_H2O - раствор АНК, приготовленный гидротермальной обработкой (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в воде.

АНК_НNO₃ - раствор АНК, приготовленный гидротермальной обработкой (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в разбавленной азотной кислоте.

ЭСП - Электронные спектры поглощения

- ЯМР Ядерный магнитный резонанс
- ТГА Термогравиметрический анализ
- РФА Рентгенофазовый анализ
- РФЭС Рентгенофотоэлектронная спектроскопия
- СДО Спектроскопия диффузного отражения
- ИК Инфракрасная спектроскопия
- ПЭМ ВР Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- ЭДС Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Ср* - 1,2,3,4,5-пента-метилциклопентадиенил

- tacn 1,3,5-триазациклононан
- pyalk (2-пиридил)-2-пропанолят
- ріс пиридин-2-карбоновая кислота
- NHC 3-метил-1-(1-фенилэтил)имидазолин-2-илиден
- **4,4' bpim -** 4,4'-бипиримидин
- bzpy 2-бензоилпиридин
- **bpm** 2,2'-бипиримидин
- k-2-N,O пиридин-2-карбоновая кислота
- H2bda 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновая кислота
- **bpy** 2,2'-бипиридил
- phen 1,10-фенантролин
- АсОН уксусная кислота
- **СВ[n]** кукурбит[n]урил

Введение

Актуальность работы

Металлы платиновой группы (МПГ) благодаря своим уникальным свойствам нашли применение практически во всех сферах жизни человека [1-5]. Они играют важную роль в различных отраслях человеческой деятельности: медицине, приборостроении, атомной и ракетной электронике, радиотехнике, технике. незаменимы в химической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности. Наибольший интерес с этой точки зрения получили металлические платина, палладий, родий и их соединения, однако к настоящему времени иридий также начинает приковывать все больший интерес исследователей. Материалы на основе иридия находят применение в направлениях, требующих высокой коррозионной и термической устойчивости [6], в различных каталитических процессах от селективного преобразования органических соединений [7,8], до каталитического разложения гидразина [9-12], а люминесцентные свойства, характерные для многих комплексных соединений иридия с гетероциклическими лигандами, делают их крайне полезными в качестве сенсибилизаторов, эмиттеров в OLED-устройствах [13], в фотодинамической терапии онкозаболеваний [14,15] и многом другом.

На данный момент основными исходными реагентами для получения разнообразных комплексных соединений, катализаторов и материалов, содержащих иридий, являются предшественники, галогенсодержащие такие как трихлорид иридия $(IrCl_3 \cdot xH_2O),$ гексахлороиридиевая кислота (H₂IrCl₆) и ее соли [5]. В то же время, известно, что галогенид-ионы могут негативно влиять на получаемые изделия, например, отрицательно сказываясь на процессах формирования поверхности катализатора, приводя к уменьшению площади, и коррозии материала носителя. Кроме того, данные ионы могут выступать в качестве каталитических ядов, что было описано для целой серии каталитических процессов [16-21], таких как окисление CO, метана, PROX-процесс. Для полного удаления хлорид-ионов необходимо проведение высокотемпературной обработки материалов, что не только дополнительно сказывается на конечных характеристиках, но и делает процесс более энергозатратным.

Таким образом, для ряда каталитических и других материалов, в качестве предшественников МПГ и, в частности иридия, предпочтительно использовать соединения, не содержащие хлорид-ионы. В случае таких металлов как родий, платина, палладий и рутений существуют коммерчески доступные, гидроксо-, нитрато- и нитрокомплексы (CAS: 18496-40-7, 10102-05-3, 21656-02-0, 34513-98-9), которые активно применяются в качестве стартовых соединений. Выбор указанного круга лигандов обоснован их высокой лабильностью, в первую

очередь термической, что обеспечивает преобразование исходного предшественника в активные центры катализатора в сравнительно мягких условиях термообработки. Однако для иридия на данный момент отсутствуют примеры подобных предшественников в экономически целесообразной форме.

В то же время, для иридия хорошо известны нитрокомплексы ($[Ir(NO_2)_6]^{3-}$) [22–24], которые представляют собой индивидуальные соединения с постоянным стехиометрическим составом. Эти соединения являются промежуточными продуктами аффинажа платиновых металлов, поэтому их наработка в промышленных объемах не должна быть сопряжена с необходимостью разработки новых технологических процессов. Однако низкая растворимость солей $(NH_4)_2Na[Ir(NO_2)_6]$, $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$, используемых в ходе аффинажа МПГ, ограничивает их применимость в качестве предшественников иридия. С другой стороны, нитрокомплексы иридия могут подвергаться акватации с образованием комплекса гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], хорошо растворимого в воде и ряде органических растворителей. Благодаря термической лабильности нитро- и аквалигандов это соединение может быть преобразовано, в достаточно мягких условиях термообработки, в частицы IrO_x и Ir⁰, а наличие сильного *транс*-влияния со стороны NO₂⁻ лигандов повышает лабильность аквалигандов по отношению к замещению. Таким образом, вышеперечисленных свойств основание rpah-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] сумма дает считать перспективным в качестве универсального предшественника для получения как новых смешаннолигандных соединений иридия, так и для изготовления различных иридийсодержащих материалов.

Степень разработанности научного исследования

К настоящему времени нитрокомплексы иридия — малоизученные соединения. Активное развитие было получено только в случае ряда гомолептических нитрокомплексов иридия с простыми неорганическими катионами, так как эти соединения нашли применение в аффинаже МПГ [22–24]. За исключением этого, на данный момент известно всего несколько примеров структурно охарактеризованных нитрокомплексов иридия, среди них двойные комплексные соли, включающие в свой состав гексанитроиридат-анион и комплексные катионы золота, палладия или родия [25,26], а также два примера смешаннолигандных комплексов иридия с органическими лигандами [27]. В литературе описаны способы получения разнообразных нитрохлорокомплексов иридия вида $M_3[Ir(NO_2)_{6-x}Cl_x]$, где $M = K^+$ и Na⁺, и нитроаквакомплекса иридия вида a*гран* $-[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3].$

Для *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в литературе описан способ получения этого соединения, заключающийся в длительном нагревании гексанитроиридатов натрия или калия в водных 0,1 М

растворах минеральных кислот, проведено исследование растворов этого соединения с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹⁵N и ¹⁷O, а также описаны некоторые свойства соединения [28]. Однако углубленного исследования физико-химических свойств и реакционной способности этого соединения на данный момент проведено не было. Кроме того, сам процесс акватации гексанитроиридатов исследован лишь поверхностно, и не дает представления о синтетических возможностях такого подхода. Также в литературе не имеется данных о кристаллической структуре для *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] или других нитроаквакомплексов иридия.

Основываясь на описанных к данному моменту свойствах *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], а также на проведенных нами ранее исследованиях предшественников МПГ с термически лабильными лигандами, применяемых для гетерогенного катализа [29,30] можно сделать вывод, что данное соединение (*гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]) может выступать в качестве универсального предшественника как для получения новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III), так и для изготовления иридийсодержащих функциональных материалов.

Цели и задачи

Целью данной диссертационной работы является исследование процессов гидролиза гексанитроиридатов на примере соответствующих солей калия, натрия и аммония, а также изучение возможности применения продуктов гидролиза гомолептических нитрокомплексов иридия(III) в качестве предшественников для синтеза новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) и для получения иридийсодержащих материалов.

Для достижения этих целей были поставлены следующие задачи:

- Исследование процесса гидролиза комплексов М₃[Ir(NO₂)₆], где M = K⁺, Na⁺, NH₄⁺, в водных растворах.
- Изучение спектральных характеристик и реакционной способности, получаемых в ходе гидролиза [Ir(NO₂)₆]³⁻ соединений.
- Разработка простой и экспрессной методики синтеза гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].
- Исследование возможности замещения аквалигандов в нитроаквакомплексах иридия(III) с целью получения новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III).
- Разработка метода приготовления гетерогенных катализаторов "Ir"/g-C₃N₄ с использованием растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве иридийсодержащего предшественника.

• Исследование полученной серии катализаторов в реакции фотокаталитического окисления воды с использованием периодата натрия в качестве жертвенного агента.

Научная новизна

Впервые представлены систематические данные по акватации солей M₃[Ir(NO₂)₆], где M = K^+ , Na⁺, NH4⁺ и о влиянии условий реакционного процесса (температура реакции, кислотность среды, тип катиона в составе соединения) на получаемые продукты гидролиза. Показано значительное ускорение процесса замещения нитролигандов в случае гидротермальной обработки (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в кислой среде по сравнению с К₃[Ir(NO₂)₆]. Для соединения гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] показано, что сильное *транс*-влияние со стороны нитролигандов приводит к увеличению скорости обмена аквалигандов в сравнении с гексааквакомплексом иридия (III). Для нитроаквакомплексов иридия вида $uc-[Ir(H_2O)_2(NO_2)_4]^-$ и *гран*-[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] показана возможность легкого замещения аквалигандов на различные органические N- и Окоординированные лиганды. Синтезировано 7 новых соединений, которые были успешно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Разработана методика синтеза гетерогенных катализаторов "Ir"/g-C₃N₄ активных в реакции каталитического окисления воды, активируемой под действием видимого света. Изучено влияние условий температурной обработки на каталитические характеристики изготавливаемых материалов, показано, что применение *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ позволяет легко управлять не только химическим состоянием иридия на поверхности носителя, но и размером получаемых частиц при термической обработке в условиях менее 500 °C. Полученные в работе катализаторы IrO_x/g-C₃N₄ продемонстрировали рекордные показатели в указанной каталитической реакции, сопоставимые с гомогенными каталитическими системами окисления воды.

Теоретическая и практическая значимость работы

В рамках работы проведено систематическое изучение гидролиза нитрокомплексов иридия(III) в водных растворах. Показано влияние кислотности среды на скорость реакции и получаемые продукты. Получен ряд новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III). Описаны процессы изотопного обмена в системах Na₃[Ir(NO₂)₆]+Na¹⁵NO₂ и *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]+H₂¹⁷O, оценены константы скорости для этих процессов.

Разработана простая, экспрессная методика получения высококонцентрированных по иридию растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], не содержащих примесей галогенид-ионов или катионов щелочных металлов. Показано, что нитроаквакомплексы иридия(III), и *гран*-

[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в частности, демонстрируют высокую стабильность не только в кислых водных растворах, но и в твердом состоянии при длительном хранении. Установлено, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] может быть применен как универсальный предшественник для синтеза смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) и приготовления иридийсодержащих функциональных материалов.

Положения, выносимые на защиту

- Результаты исследований процессов акватации гексанитроиридатов(III) в растворе.
- Оптимизированная методика приготовления растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с высокой концентрацией иридия, не содержащих примесей галогенид-ионов или катионов щелочных металлов.
- Данные о реакционной способности *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в процессах обмена лигандов в растворе и результаты исследования его термолиза в твердой фазе.
- Методики синтеза ряда смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) и строение полученных соединений.
- Методика приготовления гетерогенных катализаторов Ir_x/g-C₃N₄ окисления воды с использованием *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве предшественника и данные о влиянии условий термической обработки материалов на морфологию получаемых катализаторов и химическое состояние иридия на носителе.
- Экспериментальные данные о каталитической активности и стабильности катализаторов Ir_x/g-C₃N₄ в реакции фотокаталитического окисления воды.

Личный вклад автора

При участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Непосредственно автором проведены все работы по исследованию процессов гидролиза нитроиридатов щелочных металлов и аммония, разработана оптимальная методика приготовления растворов *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР на различных ядрах, масс-спектрометрии и других спектральных методов, проведены все исследования растворов методами электронной спектроскопии и потенциометрии, синтезированы все описанные в работе соединения, а также проведена расшифровка части полученных дифракционных данных, разработаны методики нанесения *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ на поверхность носителей и подобраны условия для приготовления нанесенных иридийсодержащих катализаторов, проведена часть экспериментов по изучению каталитической активности полученных катализаторов, проведен анализ всех полученных в результате исследований данных.

Методология и методы исследования

Методология включает в себя изучение процесса гидролиза комплексов $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где $M = K^+$, Na⁺, NH₄⁺, в кислых водных растворах набором физико-химических методов, исследование замещения аквалигандов в нитроаквакомплексах иридия(III) на органические и неорганические лиганды и изучение образующихся комплексных соединений набором спектральных и рентгеновских методов, приготовление серии Ir/g-C₃N₄ катализаторов окисления воды, тестирование полученных гетерогенных катализаторов, а также самого *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ в качестве гомогенного катализатора, с применением NaIO₄ в качестве жертвенного реагента.

Основными методами исследования растворов были электронная спектроскопия поглощения, масс-спектрометрия и ЯМР на ядрах ¹H, ¹⁵N, ¹⁷O. В случае кристаллических и других твердых образцов были применены порошковая и монокристальная рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, электронная микроскопия a также И дифференциальная сканирующая калориметрия.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов друг с другом, а также с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых международных журналах.

Работа выполнялась в соответствие с планом НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа была поддержана грантом РНФ №21-13-00314, а результаты исследования отмечены стипендиями Правительства Российской Федерации (2021-2022 гг.), Правительства НСО (2021-2022 гг.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2021-2022 гг.).

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез

новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Апробация результатов

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

- 1. 6 Международная Школа-конференция по катализу для молодых ученых «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (ИК СО РАН, Новосибирск, 2021);
- 2. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021);
- XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022);
- VI Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы «ICFM-2022» (ИНХ СО РАН, Новосибирск);
- 5. XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2022);

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 3 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 52 рисунков, 11 таблицы и 24 приложений. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (181 наименование) и приложений. Диссертационная работа проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе»

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Синтез и свойства солей гексанитроиридатов

Исследование солей гексанитроиридатов началось еще во второй половине 19 века. Так, первые упоминания гексанитроиридата калия, относятся к работе О. У. Гиббса, опубликованной в 1864 году [31]. Им был описан способ получения гексанитроиридата калия из гексахлороиридатов калия или аммония действием крепкого раствора нитрита калия при кипячении. Гиббс отметил, что образующееся вещество представляет собой белый порошок не растворимый в воде даже при длительном кипячении и плохо растворимый в горячей соляной кислоте. Спустя 30 лет Лейди [32] было показано, что описанная Гиббсом калийная соль на самом деле представляет собой смесь гексанитроиридата с продуктами не полного замещения хлорокомплексов, более того, отмечено, что описанный метод получения не позволяет получать гомолептический нитрокомплекс иридия в чистом виде даже при длительных нагреваниях реакционной смеси ввиду сохранения примесей нитрохлоросоединений. В то же время было показано, что полного замещения можно добиться в случае замены хлорокомплексов иридия на раствор "полуторной окиси иридия", растворенной в серной кислоте. С применением этой методики было получена и описана соль с аммонийным катионом, которая также представляла собой белый порошок. Примечательно, что Лейди для соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] показал возможность растворения в воде при длительном кипячении с выделением молекулярного азота. Также в этой работе было отмечено, что это соединение хорошо растворимо в горячей соляной кислоте.

Следующая работа, относящаяся к нитрокомплексам иридия, была опубликована в 1933 году Феррари и Колла, которые впервые представили рентгеноструктурные данные для солей аниона $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$ с катионами калия, рубидия, цезия, талия и бария [33]. Указанные соли были получены при взаимодействии нитрата иридия(III) с нитритом соответствующего металла, сам же нитрат иридия был получен при длительном выпаривании хлорида иридия с избытком концентрированной азотной кислоты. Основываясь на результатах рентгенографического эксперимента, было показано, что гексанитроиридаты кристаллизуются в кубической гранецентрированной ячейке (Fm-3m) и являются изоструктурными к аналогичным соединениям Rh и Co. Как и в случае работы Гиббса, отмечено, что все эти соединения плохо подаются воздействию концентрированных минеральных кислот и растворяются только при длительном кипячении в концентрированной серной кислоте.

Исследование процесса нитрования гексахлороиридатов иридия проводили Муравейская и Черняев [34]. Они подтвердили, что комплексный анион $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$ не может быть получен в чистом виде из гексахлороиридатов под действие нитритов щелочных металлов при нагревании,

так как даже после неоднократной перекристаллизации получаемый продукт мог содержать до 2-3% хлора в своем составе.

Активное исследование нитрокомплексов иридия и закономерностей их формирования из хлорокомплексов в первую очередь было связано с их применением в осадительной схеме аффинажа платиновых металлов. В рамках этого процесса происходит последовательное выделение металлов из раствора. Первоначально, получаемый концентрат МПГ богат Pt и Pd в то время, как Os, Ru, Ir и Rh содержатся в нем в существенно меньших концентрациях, так же в смеси имеются Аи и Ад. В первую очередь происходит выделение монетных металлов, а также платины и палладия. Остаток, содержащий Os, Ru, Ir и Rh, затем подвергают окислительному обжигу (Рисунок 1). Полученный огарок спекают с пероксидом бария для того, чтобы окислить оставшиеся платиновые металлы и обрабатывают серной кислотой для удаления бария в виде осадка BaSO₄. В ходе процесса происходит выделение газообразного оксида Os(IV), а в растворе остается смесь из соединений родия, иридия и рутения. Полученную смесь затем обрабатывают нитритом натрия. В результате этого образуются нитрокомплексы вида $[Ir(NO_2)_6]^3$, $[Rh(NO_2)_6]^3$ и [Ru(NO)(OH)(NO₂)₄]²⁻ при последующей обработке смеси хлоридом аммония происходит осаждение аммонийных (аммонийнонатриевых) солей гексанитроиридата(III) и -родата(III), в то время как Ru остается в растворе. Затем осадок иридия и родия обрабатывают смесью газообразного хлора и соляной кислоты, в результате этого Ir(III) переходит в Ir(IV) в то время как родий сохраняет свою степень окисления. При последующем добавлении к раствору NH4Cl происходит разделение иридия И родия за счет выпадения плохо растворимого гексахлороиридата(IV) аммония. Родий осаждается из раствора после обработки нитритом натрия в виде $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$. Таким образом, нерастворимые гексанитроиридаты(III) и гесанитрородаты(III) являются важными полупродуктами в процессе аффинажа МПГ.



Рисунок 1. Осадительная схема аффинажа МПГ. Выделение Rh, Ir, Ru, Os.

Наличие постоянных потерь для иридия на этапе получения его нитрокомплексов, ввиду образования растворимых нитрохлорокомплексов, оставалось существенной проблемой, решение которой позднее было найдено в стенах Института Неорганической химии им. А.В. Николаева.

В работе [24] описано исследование процесса нитрования гексахлороиридата натрия нитритом натрия с применением метода ЯМР на 15 N, 17 O и 35 Cl. Отмечено, что смешение водных растворов гексахлороиридата(IV) натрия с нитритом натрия приводит к мгновенному изменению окраски раствора с коричнево-красной на оливково-зеленую, а по результатам 15 N ЯМР наблюдается только сигналы соответствующие свободным нитрит и нитрат-ионам в соотношении 95 к 5, что соответствует стехиометрии реакции восстановления хлорокомплекса иридия(IV) в (III).

$$2[IrCl_6]^{2-} + NO_2^{-} + H_2O = 2[IrCl_6]^{3-} + NO_3^{-} + 2H^{+}$$

Выдерживание полученного раствора в течение месяца при комнатной температуре приводит к появлению сигналов, координированных нитролигандов при 51,2 и 54,2 м.д. с примерно одинаковой интенсивностью, в то же время при нагревании аналогичной смеси при 85 °C уже через три часа доминирующей формой в растворе является соответствующая полосе при 54.2 м.д. а последующее нагревание в течение 12 часов приводит к появлению еще одной интенсивной линии при 55,9 м.д., которая становится единственной при более длительном нагревании (более 150 часов). Осаждение продуктов реакции в твердую фазу с применением катиона [Co(en)₃]³⁺ и исследование их состава показало, что наблюдаемые сигналы при 52, 54 и 56 м.д. соответствуют продуктам последовательного замещения хлоролигандов на нитролиганды: *mpaнc*-[Ir(NO₂)₂Cl₄]³⁻ , *транс*- $[Ir(NO_2)_4Cl_2]^{3-}$ и $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$. Был сделан вывод, что при нагревании как образование соединения *транс*-[Ir(NO₂)₂Cl₄]³⁻, так и его замещение происходят буквально в течение нескольких минут, в то время как образующаяся mpahc-[Ir(NO₂)₄Cl₂]³⁻ форма уже является крайне стабильной и последующее замещение является лимитирующей стадией, требующей нескольких суток нагревания (Рисунок 2). Именно наличие этой формы приводило к потерям при аффинаже иридия. В то же время было установлено, что повышение температуры нитрования до 125 °C позволяет сократить необходимое для полного замещения хлорокомплексов время до нескольких часов.

В дальнейшем сотрудниками Института Неорганической химии им. А.В. Николаева был также расширен список структурно охарактеризованных гексанитроиридатов такими соединениями как (NH₄)₂Na[Ir(NO₂)₆] [22], Pb₃[Ir(NO₂)₆]₂ [35], Na₃[Ir(NO₂)₆] [23]. Любопытно отметить, что кристаллизация натриевой соли (единственной, растворимой в воде) происходит

не в кубической, как для всех остальных, а ромбической (R-3m) сингонии при сохранении аналогичного остальным структурного типа Li₃Bi.

$$[IrCl_6]^{2-} \xrightarrow{\frac{1}{2}NO_2^-} [IrCl_6]^{3-} \xrightarrow{2NO_2^-} \overline{}_{\overline{}_{\overline{}_{\overline{}}}}$$

mpahc-[Ir(NO₂)₂Cl₄]³⁻ $\xrightarrow{2NO_2^-}_{6 \to c Tpo}$ mpahc-[Ir(NO₂)₄Cl₂]³⁻ $\xrightarrow{2NO_2^-}_{Med TeHHo}$ [Ir(NO₂)₆]³⁻

Рисунок 2. Схематическое изображение реакции нитрования хлорокомплексов иридия(IV), основанное на данных работы [24]

Кроме солей гексанитроиридатов с простыми неорганическими катионами в литературе также описаны несколько соединений с комплексными катионами среди которых $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2 \cdot H_2O$ [26], $[Au(En)_2][Ir(NO_2] \cdot nH_2O$ (n = 0, 2) и $[Au(En)_2][Ir(NO_2)_6]_x[Rh(NO_2)_6]_{1-x} \cdot nH_2O$ (x = 0,25, 0,5, 0,75) [25]. Данные соединения могут представлять интерес как потенциальные предшественник для получения биметаллических Ir-содержащих сплавов.

1.2. Смешаннолигандные нитрокомплексы иридия(III)

Касательно смешаннолигандных нитрокомплексов иридия количество имеющихся на данный момент данных куда меньше. Наиболее подробно исследованы в этом плане, очевидно, нитрохлорокомплексы иридия. Среди них индивидуальные соединения, включающие анионы $[Ir(NO_2)_5Cl]^{3-}$, $[Ir(NO_2)_4Cl_2]^{3-}$, $[Ir(NO_2)_2Cl_4]^{3-}$ которые могут быть получены непосредственно из гексанитро- или гексахлороиридатов [36]. Также в работе [37] описан способ получения K₃[Ir(NO₂)₃Cl₃] посредством взаимодействия калийных солей гексанитроиридат и гексахлороиридат-анионов в мольном соотношении 1:1, а в работе описан [28] способ получения Rb₂Na[Ir(NO₂)₃Cl₃] из *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] при упаривании с избытком хлорида натрия и при добавлении хлорида рубидия. Однако все описанные соединения не были структурно охарактеризованы, а их состав и строение были установлены на основании данных химического и спектральных методов анализа.

Единственными структурно охарактеризованными примерами смешаннолигандных нитрокомплексов иридия являются два соединения состава [Ir(pq)₂(µ-NO₂)] и [Ir(ppy)₂(NO₂)₂], где

рq – 2-фенилхинолин, а рру – 2- фенилпиридин [27]. Было обнаружено, что полученные соединения имели противоположные друг другу люминесцентные характеристики. В то время как в комплексе с рру имел место процесс фототушения, в комплексе с рq наблюдалась интенсивная фотоэмиссия. Подобное различие свойств было связано с различной координацией NO₂⁻ ввиду стерических ограничений из-за размера органических лигандов. В случае 2- фенилпиридина происходит координирование двух нитритов через атомы азота. В случае же 2- фенилхинолина имела место координация только одного нитрита через атомы кислорода, в качестве бидентатного нитритолиганда (Рисунок 3).



Рисунок 3. Схема процесса получения нитрокомплексов иридия [Ir(pq)₂(µ-NO₂)] и [Ir(ppy)₂(NO₂)₂] описанная в работе [27]

Методика синтеза смешаннолигандных комплексов Ir(III) через димерные комплексы с мостиковыми атомами Cl, использованная в статье [27] имеет крайне широкое применение [38–42] и в первые была описана в работе Ноноямы [43]. В общем виде подход заключается в том, что, в качестве стартового соединения берут либо трихлорид иридия, либо гексахлороиридат(III) натрия и выдерживают с необходимым лигандом в органическом растворителе, например, 2-метоксиэтаноле в течение нескольких часов до образования осадка соответствующего нейтрального димерного комплекса с мостиковыми атомами хлора (Рисунок 3), который затем отделяют от маточного раствора, промывают спиртом и экстрагируют хлороформом. Получаемые соединения устойчивы на воздухе и имеют постоянный состав, но при этом, связь Ir–Cl в подобных соединениях крайне слаба, ввиду наличия транс-эффекта со стороны π-системы органических лигандов, координированных на предыдущей стадии. Благодаря этому связь

иридия с мостиковыми атомами хлора может быть легко разорвана тем самым освобождая место для других лигандов. Таким образом, димеры могут быть превращены в разнообразные бис- и трис-циклометаллированные моно- и разнолигандные комплексы иридия(III). В частности, мостиковые хлоролиганды могут быть заменены на аквалиганды в случае добавления к раствору димерного комплекса соли серебра [40,42].

При использовании данного подхода введение нитрогруппы возможно только на последней стадии синтеза, что может сопровождаться стерическими ограничениями, приводящими к неожиданной координации NO₂⁻, как это было описано в работе [27].

В качестве альтернативы можно рассматривать подход от обратного – в качестве стартового соединения использовать нитрокомплексы иридия, как это было проделано в случае некоторых нитрохлорокомплексов иридия. Таким образом, изменив порядок сборки смешаннолигандного комплекса, можно будет встраивать органические лиганды на последней стадии синтеза. Сами по себе нитрокомплексы иридия(III) отличаются довольно высокой кинетической инертностью, поэтому для проведения синтеза желательно сначала удалить часть нитролигандов, заменив их на более лабильные по отношению к замещению, например, молекулы воды.

1.3. Получение нитроаквакомплексов платиновых металлов

В литературе описано несколько способов синтеза нитроаквакомплексов платиновых металлов. В качестве стартовых соединений для этого используют нитрокомплексы соответствующих металлов. Для окисления нитролигандов могут быть использованы стехиометрические количества сильных окислителей, например, Ce(IV) или MnO₄⁻. В работе Беляева [44] показано, что под действием этих окислителей возможно окисление трех нитролигандов в Na₃[Rh(NO₂)₆] с образованием соединения состава [Rh(H₂O)₃(NO₂)₃]. А в работе [28] аналогичный процесс показан для Na₃[Ir(NO₂)₆] при титровании этого соединения перманганатом калия в 1 М серной кислоте. Причем как в случае родия [45], так и иридия по данным ЯМР на ядрах ¹⁵N показано, что удаление нитролигандов происходит только по координате NO₂-M-NO₂ с образованием граневых изомеров.

Так же, можно отметить методики, заключающиеся в удаление хлоролигандов из координационной среды под действием катионов серебра. В работе Лапкина [46] показана возможность удаления хлоролигандов под действием нитрата или сульфата серебра на примере соединения μc -[Pt(NO₂)₂Cl₂], однако с образованием не μc -[Pt(H₂O)₂(NO₂)₂], а тримерного комплекса [Pt₃O(NO₂)₆]²⁻. Образование подобного соединения в работе связывают с крайне

высокой реакционной способностью образующихся аквалигандов в виду сильного *транс*влияния со стороны нитролигандов соединения.

Однако общим подходом к синтезу смешаннолигандных нитрокомплексов является "денитрация" в кислой среде, основанная на неустойчивости свободной азотистой кислоты [36, 47, 48]. Так для получения смешанных комплексов платиновых металлов, содержащих кроме нитрогруппы лиганды A, где A – остаток сильной кислоты, проводят обработку комплексных нитритов стехиометрическими количествами соответствующих кислот HA, при нагревании:

$$[M(NO_2)_n] + mHA = [M(NO_2)_{(n-m)}A_m] + mHNO_2$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O.$$

В случае использования такого подхода для получения нитроаквакомплексов реакцию проводят с некоплексообразующими кислотами, например, HClO₄. В работе [45] для растворов Na₃[Rh(NO₂)₆] в 2 М хлорной кислоте даже при комнатной температуре показана ступенчатая денитрация. В подобных условиях процесс происходит очень медленно, в течение нескольких недель и приводит к ранее упомянутому соединению *гран*-[Rh(H₂O)₃(NO₂)₃]. При этом дальнейшее замещение нитролигандов в подобных условиях не происходит даже в случае использования перманганат-аниона. Акватация родия с образованием нитроаква- и нитрохлороаквакомплексов возможна, также, и при использовании растворов соляной кислоты. В ранее упомянутой работе Лапкина [46] отмечено, что тримерный комплекс платины также может быть получен при взаимодействии K₂[Pt(NO₂)₄] с разбавленными минеральными кислотами.

Возможность акватации гексанитроиридата калия под действием разбавленных растворов минеральных кислот с образованием *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] была показана в работе [28]. Суть метода заключалась в длительном кипячении кислого раствора гексанитроиридата натрия или калия. В качестве среды использовали 0,1 М растворы серной, хлорной или азотной кислоты, объем которого подбирали исходя из стехиометрии (H⁺:Ir = 3:1). Было обнаружено, что результат реакции не зависит от природы используемой кислоты. По данным ¹⁵N ЯМР в спектрах смеси наблюдали только одну линию, соответствующую координате NO₂-Ir-H₂O, что, как и в случае аналогичного комплекса Rh(III), указывало на граневое строение образующегося комплекса.

Отдельно можно выделить способ получения нитроаквакомплексов МПГ при взаимодействии соответствующих нитрокомплексов с сульфаминовой кислотой. В данном случае, в ходе акватации нитрокомплексов МПГ, вследствие конпропорционирования атомов азота нитролигандов и сульфаминовой кислоты в растворе происходит накопление не азотной, а серной кислоты согласно реакции, представленной ниже.

$$[M(NO_{2})_{2n}] + nNH_{2}SO_{3}H = [M(NO_{2})_{n}(H_{2}O)_{n}] + nN_{2}\uparrow + nSO_{4}^{2-} + nH^{-1}$$

Для нитрокомплексов Pt(II) и Pd(II), и Rh(III) данный процесс был изучен в работах Кукушкина [49] и Беляева [50]. Показано, что для Pt(II) и Pd(II) наблюдается замещение только двух нитролигандов, а в случае родия - трех. Причем в случае Pt(II) и Pd(II) процесс замещения происходит без разделения на ступени, в то время как для родия по данным волюметрического измерения, примененного в работе Кукушкина, наблюдается, сначала, быстрое удаление двух нитролигандов, а затем, последующее более медленное удаление третьего нитрит-аниона. Эти результаты были подтверждены Беляевым, показавшим, с помощью ЯМР на ядрах ¹⁵N, что при комнатной температуре в растворе Na₃[Rh(NO₂)₆] с сульфаминовой кислотой через 8 часов после $[Rh(H_2O)(NO_2)_5]^{2-}$, $[Rh(H_2O)_2(NO_2)_4]^{-}$, начала реакции наблюдаются формы вида [Rh(H₂O)₃(NO₂)₃] в соотношении 4:45:51. Выдерживание раствора в течение двух недель приводит к увеличению доли тринитротриаквародия до 87% и полному исчезновению монозамещенной формы. Дальнейшее замещение при комнатной температуре было затруднено. Иначе обстояла ситуация в случае нагревания. Так для аналогичного раствора Na₃[Rh(NO₂)₆] с сульфаминовой кислотой при нагревании при температуре 50 °C в течение 8 часов происходит образование нитроаквакомплексов родия в соотношении 95% [Rh(H₂O)₃(NO₂)₃] и 5% [Rh(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. При нагревании в течение 24 часов при той же температуре способствует появлению в спектрах ¹⁵N ЯМР даже сигналов, соответствующих дальнейшему продукту замещения - μuc -[Rh(H₂O)₄(NO₂)₂]⁺. Таким образом, в случае родия длительное нагревание со стехиометрическим количеством или избытком сульфаминовой кислоты может приводить к потере более чем трех координированных нитрогрупп. Кроме того, было показано, что на ряду с этим может происходить координирование сульфаминат-ионов и образование комплекса с предполагаемым составом - [Rh(H₂O)₂(NO₂)₂(NH₂SO₃)₂]⁻. Отмечено, что для родия возможно добиться практически полного удаления нитрогрупп в случае трехкратного упаривания раствора с избытком сульфаминовой кислоты. Однако в таком случае происходит образование полимерных сульфатов родия. Замещение аквалигандов на сульфат и сульфаминат-анионы также было описано и в случае Pt(II) и Pd(II). Для иридия исследования процессов взаимодействия нитрокомплексов с сульфаминовой кислотой на данной момент произведены не были.

1.4. Свойства нитроаквакомплексов иридия и других металлов платиновой группы

Акванитрокомплексы платиновых металлов являются ярким примером проявления *транс*-эффекта [44,49,50] лигандов. Для плоско-квадратных комплексов Pt(II) и Pd(II) при денитрации наблюдается замещение только двух нитрогрупп с образованием комплексов с *цис*-конфигурацией, а для октаэдрических Ir(III) и Rh(III) – трех нитрогрупп с граневой

координацией. Это объясняется сильным *транс*-влиянием нитрогрупп, которое способствует замещению, приводящему к образованию координаты NO₂-M-H₂O и при этом не дает происходить дальнейшему замещению нитролигандов, распложенных против аквалигандов. В наибольшей степени данное свойство выражено для нитроаквакомплексов иридия, для которых не наблюдалось образование каких-либо форм с четырьмя или более координированными молекулами воды по данным работы [28]. В то же время, для родия появление динитротетрааквакомплекса уже возможно при длительном нагревании. Явление *транс*-влияния наиболее ярко выражено для МПГ, так для кобальта, также находящегося в 9 группе вместо с родием и иридием, в реакции $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ с сульфаминовой кислотой происходит удаление уже всех шести нитролигандов без какой-либо выраженной ступенчатости процесса [49].

Важно учитывать, что сильное *транс*-влияние способствует лабилизации аквалигандов по отношению к дальнейшему замещению. В работе [51] была изучена кинетика обмена для полу сэндвич аквакомплексов вида [M(H₂O)₃Cp*]²⁺, где M = Rh(III) и Ir(III), а Cp* - η^5 -C₅Me₅ - 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил, который также оказывает сильное *транс*-влияние на координированные молекулы воды. Исследования с применением ЯМР на ядрах ¹⁷О кислорода показали, что для обоих комплексов наблюдается очень высокие скорости обмена молекул воды (Таблица 1), особенно учитывая тот факт, что гомолептические аквакомплексы этих металлов известны как одни из самых кинетически инертных [52–54]. На ряду с граневыми изомерами аквациклопентадиенильных комплексов родия и иридия в этой работе были рассмотрены гомологичные соединения с частично замещенными на 2,2'-бипиридил аквалигандами вида [M(H₂O)(bpy)Cp*]²⁺. Для этих соединений также были определены константы изотопного обмена молекул воды, которые оказали на два порядка ниже, чем для триаквакомплексов. При этом во всех случаях скорость обмена для комплексов иридия оказывалась на порядок ниже, чем в случае родия.

Соединение	k_{ex}^{298}, c^{-1}	Соединение	k_{ex}^{298}, c^{-1}	
$[Rh(H_2O)_3Cp^*]^{2+}$	1,6*10 ⁵	$[Ir(H_2O)_3Cp^*]^{2+}$	$2,5*10^4$	
$[Rh(H_2O)(bpy)Cp^*]^{2+}$	1,6*10 ³	$[Ir(H_2O)(bpy)Cp^*]^{2+}$	$2.2*10^{2}$	
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	2,2*10 ⁻⁹	$[Ir(H_2O)_6]^{3+}$	$1,1*10^{-10}$	

Таблица 1.Константы скорости изотопного обмена для ряда аквакомплексов Rh(III) и Ir(III).

Для нитрокомплексов иридия(III) и родия(III) на данный момент подобных исследований еще проведено не было, однако заметное ускорение скорости обмена воды в координационной сфере очевидно ожидать и для них. Тем более, что для растворов, полученных при

взаимодействии с сульфаминовой кислотой уже показана возможность координации как сульфаминат-анионов, так и образующихся в ходе реакции сульфат-анионов [50]. Отмечено также, что аквалиганды могут быть сравнительно легко замещены на хлорид-анионы посредством взаимодействия раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с десятикратным мольным избытком NaCl [28].

Известно, что аквакомплексы с нитро и другими π -акцепторными лигандами, например, с пентаметилциклопентадиенилом, ведут себя в растворе как слабые (многоосновные) кислоты [50,56,42,52,57]. В работе [56] были изучены кислотные свойства акванитритных комплексов платины(II), палладия(II) и родия(III), полученных при взаимодействии соответствующих нитрокомплексов с сульфаминовой кислотой. По результатам потенциометрического титрования 10^{-2} М растворов нитроаквакомплексов щелочью были определены константы кислотности, представленные в (Таблица 2).

Таблица 2. Значения констант кислотной диссоциации нитроаквакомплексов для платины, палладия и родия, определенные в работе [56] и для иридия, установленные в работе [28]

Комплекс	pK _{a1}	pK _{a2}	Комплекс	pK _{a1}	pK _{a2}
<i>uuc</i> -[Pt(H ₂ O) ₂ (NO ₂) ₂]	7	11	μuc -[Rh(H ₂ O) ₂ (NO ₂) ₄] ⁻	6	9,5
<i>цис-</i> [Pd(H ₂ O) ₂ (NO ₂) ₂]	5,7	9,8	$[Rh(H_2O)(NO_2)_5]^{2-}$	7,15	-
$[Pt(H_2O)(NO_2)_3]^-$	7	-	<i>гран</i> -[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]	3,9	6,4
$[Pd(H_2O)(NO_2)_3]^-$	6,15	-			

Были изучены кислотно-основные свойства для соединения *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. В работе [28] показано, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в растворе также ведет себя как слабая многоосновная кислота. При подщелачивании раствора комплекса происходит существенное изменение электронных спектров поглощения: наблюдается возрастание интенсивности полос поглощения вместе с батохромным сдвигом. Отмечено, что данные изменения связаны с депротонированием аквалигандов и последовательным образованием гидроксонитроаква и гидроксонитрокомплексов иридия. Данный процесс является обратимым, однако длительное выдерживание получаемых растворов при pH>12 приводит уже к необратимым изменениям спектров поглощения, что по всей видимости связано с полимеризацией гидроксокомплексов иридия. Также, в рамках этой работы, по данным спектрофотометрического титрования были вычислены константы диссоциации комплекса по первым двум ступеням. Эти данные показывают, что по всей видимости, *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] является более сильной кислотой, чем

нитроаквакомплексы родия(III), платины(II) и палладия(II). Стоит отметить, что для комплексов родия и иридия вида [M(H₂O)(bpy)Cp*]²⁺ наблюдается аналогичная тенденция, со значениями pKa равными 8,2 и 7,5 соответственно [51].

1.5. Практическое применение нитроаквакомплексов иридия

Нитроаквакомплексы иридия(III) могут быть рассмотрены в качестве альтернативы галогенсодержащим предшественникам иридия в гетерогенном катализе. Во-первых, данные соединения обладают крайне высокой растворимостью в воде [28] по сравнению как с хлорокомплексами иридия, так и нитрокомплексами из которых они могут быть получены. Данный аспект позволяет создавать высокие концентрации иридия в растворе и избегать необходимости проведения многократных этапов пропитки носителя в случае катализаторов с высоким массовым содержанием металла (например, Shell 405, 30 масс. % Ir/Al₂O₃, применяемый для разложения гидразина в аэрокосмической отрасли [11]). Во-вторых, благодаря тому, что данные соединения в растворе ведут себя как слабые многоосновные кислоты, при переходе к слабокислым и щелочным средам возможно проводить контролируемую электростатическую сорбцию депротонированных гидроксонитрокомплексов иридия(III) на положительно заряженные носители. В-третьих, термическая лабильность аква- и нитролигандов, в процессе дальнейшей термообработки изготовленных пре-катализаторов позволяет в достаточно мягких условиях селективно получать как наночастицы иридия (восстановительная атмосфера), так и оксиды иридия (окислительная атмосфера). При этом, как упоминалось ранее, в качестве предшественников нитроаквакомплексов иридия(III) выступают гексанитроиридаты, являющиеся полупродуктами аффинажа МПГ.

Касательно возможности получения новых смешаннолигандных соединений иридия нитроаквакомплексы также представляют большой интерес так как описанное ранее сильное *транс*-влияние NO₂⁻ лигандов предоставляет большой потенциал для замещения аквалигандов на органические моно- и бидентатные молекулы. Данное направление является интересным не только с фундаментальной стороны вопроса из-за практически полного отсутствия подобных соединений в научной литературе, но и с практической в виду возможных интересных люминесцентных и каталитических свойств, характерных для многих соединений иридия с гетероциклическими лигандами.

В дополнение стоит отметить, что нитроаквакомплексы иридия могут представлять интерес не только с точки зрения предшественников гетерогенных катализаторов, но и в качестве самостоятельных гомогенных катализаторов, так, например, для нитроаквакомплексов платиновых металлов и иридия в частности была показана каталитическая активность в реакции разложения муравьиной кислоты с образованием водорода, а замещенные аквакомплексы проявляют активность в реакции окисления воды, что более подробно будет описано в следующих разделах литературного обзора.

1.5.1. Гомогенные катализаторы, разложение и синтез муравьиной кислоты

Исследования нитроаквакомплексов платиновых металлов, в первую очередь Pt, Ru и Rh, связаны с тем, что соединения данных металлов являются продуктами деления, содержащимися в большом количестве в отходах ядерного топлива (OЯT). Исходя из этого, ОЯТ представляются как потенциально ценные источники МПГ. Однако, несмотря на высокую стоимость платиновых металлов на данный момент все процессы переработки ОЯТ направлены только на экстракцию урана и плутония, в то время как осколочные элементы распада, такие как МПГ, никаким образом не выделяются. Так, например, после процесса регенерации урана и плутония из отработанного ядерного топлива, известного как Пьюрекс-процесс, отделяется раствор, содержащий до 0,2 г/л родия, 3 моль/л азотной кислоты, 10 ммоль/л HNO₂, а также палладий, рутений и другие продукты деления [57]. Установлено, что доминирующими формами существования МПГ в таких растворах являются их нитроаквакомплексы [58–60].

В то же время задача экстракции МПГ из отходов ядерного топлива является актуальной не только с точки зрения добычи ценного сырья, но и для обеспечения безопасной утилизации ОЯТ. Установлено, что МПГ оказывают существенное влияние на процесс утилизации этих отходов, зачастую усложняя его проведение. Так, в результате исследований модельных растворов МПГ, имитирующих ОЯТ была обнаружена способность нитрокомплексов МПГ, каталитически разлагать муравьиную кислоту, используемую в ходе консервации, с образованием водорода [58–61].

Основным методом утилизации ОЯТ является остекловывание – превращение жидких отходов в боросиликатное стекло, которое далее поступает на долговременное хранение. В процессе остекловывания для удаления ртути и уменьшения пенообразования вводится муравьиная кислота [62]. Было обнаружено, что в ходе этого процесса происходит разложение муравьиной кислоты с образованием водорода, что представляет потенциальную опасность на производстве. Кинг и соавторы [58] обнаружили, что причиной этого являются каталитические свойства образующихся в ходе распада ядерного топлива соединений платиновых металлов. Наибольшей активностью из образующейся смеси обладают комплексы родия (Рисунок 4). Используя в качестве стартового реагента трихлорид родия «RhCl₃(H₂O)₃» ими были приготовлены и исследованы модельные растворы, имитирующие поведение реальных составов, образующихся при переработке отходов ядерного топлива. В результате проведенной работы

была предложена схема процесса образования водорода в системе, согласно которой после образования гексанитрородата (1) возможно замещение до трех нитролигандов на аквалиганды (2). После происходит замещение аквалигандов на формиат-ион (3) и образование гидридных комплексов, сопровождающееся отщеплением углекислого газа (4). В дальнейшем гидридный комплекс преобразуется в гидроксоаквасоединение с выделением водорода (5) и последующим восстановлением до исходного нитроаквакомплекса (6).



Рисунок 4. Схема каталитической реакции разложения муравьиной кислоты в присутствии нитроаквакомплексов родия

Для нитроаквакомплексов иридия(III) подобных исследований пока не проводилось, однако так как по результатам группы Кинга [58], смесь нитрохлорокомплексов иридия(III) способна проявлять каталитическую активность в реакции каталитического разложения муравьиной кислоты, то и для нитроаквакомплексов иридия можно ожидать проявления активности в этом процессе.

Касательно возможных перспектив применения нитроаквакомплексов иридия в качестве гомогенных катализаторов можно ориентироваться на ранее упомянутые аквакомплексы с циклопентадиенилом. Так для соединений вида $[Ir^{III}(H_2O)(L)Cp^*]^{2+}$, где {L=bpy, и 4,4′-OMe-bpy}, получаемых из триаквакомплекса $[Ir(H_2O)_3Cp^*]^{2+}$ показана каталитическая активность в реакции гидрогенизации углекислого газа в муравьиную кислоту [7]. Интерес к данному процессу связан с тем, что с его помощью возможна не только утилизация углекислого газа, являющегося одним из парниковых газов, но и синтез органических соединений без использования углеводородных



Рисунок 5. Предполагаемый механизма каталитической реакции синтеза муравьиной кислоты из CO₂ в присутствии катализатора, представленная в работе [7].

ископаемых. В рамках этой реакции интерес к аквакомплексам иридия вызван в первую очередь благодаря их способности в ходе каталитического цикла преобразовываться в соответствующие гидридные комплексы $[Ir^{III}(L)HCp^*]^+$ [63], участвующие в переносе протона на молекулу CO₂ и соответственно в формировании муравьиной кислоты согласно схеме, представленной на (Рисунок 5). Отмечается, что образующиеся гидридные комплексы иридия оказываются более устойчивыми даже в довольно кислых средах, в сравнении с комплексами других металлов, что позволяет проводить реакцию непосредственно в насыщенном водном растворе CO₂, а не в щелочных карбонатных растворах.

1.5.2. Способы химического и фотохимического тестирования катализаторов окисления воды

Еще одним направлением, в котором разнообразные аквакомплексы иридия(III) играют важную роль, является каталитическая реакция окисления воды до кислорода. Варьирование дополнительных лигандов в координационной сфере иридия позволяет производить крайне тонкую настройку окислительно-восстановительных свойств получаемых соединений с целью подбора наиболее эффективных вариантов для данной каталитической реакции.

Однако, перед тем как перейти к описанию комплексных соединений иридия, исследованных в качестве катализаторов окисления воды, необходимо кратко описать условия

проведения каталитических экспериментов. Исследования в данной области напрямую связаны с разработками катализаторов полного окисления воды. Данный процесс включается в себя две полуреакции: окисление и восстановление воды, которые приводят к получению кислорода и водорода, соответственно. Для их осуществления необходимо два отдельных катализатора, а также некая среда, обеспечивающая трансфер электронов между ними. На этапе разработки этих отдельных каталитических систем, необходимо проведение тестовых экспериментов, позволяющих отобрать наиболее перспективные образцы для дальнейшего изучения. В таких условиях непосредственное тестирование в электрохимической или фотохимической ячейках в реакции разложения воды оказывается крайне трудоёмким и затратным занятием, по этой причине на ряду с электрохимическими способами тестирования были разработаны более простые химические подходы, дающие возможность оценить активность получаемых систем. С этой целью используют так называемые жертвенные реагенты, которые позволяют компенсировать отсутствие одной из полуреакций в ходе исследования катализаторов. В случае реакции окисления воды данные реагенты выступают в роли акцепторов электронов, образующихся в ходе окисления молекул воды. Наиболее распространёнными примерами жертвенных реагентов для окисления воды являются гексанитратоцерат(IV) [64-67] аммония, а также периодат натрия [68-72], схематическое изображение происходящего в случае применения этих жертвенных агентов процесса представлено на (Рисунок 6.А-В). В случае исследования фотокатализаторов также весьма распространенным жертвенным агентом является пероксодисульфат натрия, используемый в месте с [Ru(bpy)₃]Cl₂, который выступает в роли фотосенсибилизатора [73,74] (Рисунок 6.Г).

В ранних исследованиях в качестве жертвенного агента преимущественно использовали церий(IV) [64-67]. Главной особенностью данного реагента является необходимость поддержания сильнокислой среды, так как в противном случае нитрат церия подвергается гидролизу [75]. Подобные жесткие условия могут приводить к ускоренной деградации катализаторов, не связанной с условиями реакции полного окисления воды. Подобный процесс деградации был показан для тримера Вилкинсона – соединения вида [Ir₃O(OAc)₆(H₂O)₃](OAc), содержащего μ^3 -оксо мостиковую группу в своем составе [76], а также для ряда других соединений [77]. Несмотря на то, что исследования различных групп показали, что образующийся кислород берет свое начало именно из молекул воды [41, 67,78], а не нитрата церия, было установлено, что церий может непосредственно вовлекаться в процесс окисления воды, координируясь к комплексу иридия, что также накладывает свои ограничения на его применение в качестве тестовой системы [78]. Поэтому в более современных исследованиях большее предпочтение было отдано периодату натрия [75,79]. Во-первых, данный жертвенный реагент может быть использован в более широком диапазоне pH, а во-вторых, он в меньшей степени приводит к деградации гомогенных катализаторов, что было показано как на примере все того же тримера Вилкинсона [76], так и ряда других смешаннолигандных комплексов иридия(III) [75]. Повышение стабильности катализаторов в случае использования периодата вместо церия(IV) может быть связано не только с более мягкими условиями с точки зрения pH, но также и с в целом меньшим окислительно-восстановительный потенциалом периодата. Кроме того, в случае периодата, в пересчете на один моль получаемого в ходе реакции молекулярного кислорода требуется в два раза меньше жертвенного реагента (Рисунок 6А,Б).

Важно отметить, что в случае использования периодата в качестве жертвенного реагента выделение кислорода также происходит именно из воды. Это было подтверждено экспериментами, проведенными с заменой реакционной среды с воды на органические растворители. В таких условиях для катализаторов, функционирующих в водной среде, не наблюдалось проявления какой-либо активности [69].



Рисунок 6. Полуреакции, происходящие в ходе каталитического процесса окисления воды с применением жертвенных реагентов А) (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] и Б) NaIO₄ соответственно.
В) Общая схема каталитического окисления воды в присутствии жертвенного реагента.

Г) Общая схема трехкомпонентной системы фотокаталитического окисления воды, состоящей из иридийсодержащего катализатора (Ir-WOC), [Ru(bpy)₃]Cl₂ и Na₂S₂O₈. Схема взята из работы [70].

1.5.3. Гомогенные катализаторы на основе комплексов иридия(III) для окисления воды

Возвращаясь к комплексным соединениям иридия, изучаемым в качестве катализаторов окисления воды, можно выделить два вида соединений иридия, которые получили наибольшее распространение. В первом случае – это непосредственно аквакомплексы иридия(III), во втором

– аналогичные соединения, где вместо аквалигандов координированы легкоудаляемые в растворе лиганды, такие как хлорид или нитрат-анионы. В таком случае образование аквакомплексов происходит in situ, в ходе каталитического цикла [64]. Для большей наглядности информация для избранных катализаторов представлена в (Таблица 3.).

	C(Ir),		С(ЖР),		
Катализатор	μM	ЖР	mM	TOF, мин ⁻¹	[Лит]
$[Ir(5-R_1,4'-R_2,ppy)_2(H_2O)_2]^+, R_1=CH_3, R_2=F$	50	CAN	15	0,3	[41]
$[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3](OAc)$	0,12	NaIO ₄	10	16,2	[75]
[Ir(pyalk)ClCp*]	2,20	NaIO ₄	10	132	[75]
[Ir ₂ (µ-OH) ₃ (Cp*) ₂]OH	5,0	CAN	78	10,4	[64]
[Ir(bpy)Cl ₂ Cp*]	5,0	CAN	78	14,4	[64]
[Ir(pic)ClCp*]	0,5	CAN	20	287	[81]
[Ir(NHC)Cl ₂ Cp*]	10	NaIO ₄	250	18	[91]
[Ir(4,4'-bpim)H ₂ OCp*]	5	NaIO ₄	50	312	[82]
[Ir(pic)NO ₃ Cp*]	5	NaIO ₄	40	458	[71]
[Ir(4-Me-pic)NO ₃ Cp*]	5	NaIO ₄	40	445	[68]
cis-[Ir(H ₂ O) ₂ (ppy) ₂]OTf	5	NaIO ₄	40	215	[83]
$[Ir(H_2O)_3Cp^*]NO_3$	5	NaIO ₄	40	444	[83]
[Ir(bzpy)ClCp*]	5	NaIO ₄	40	68	[83]
[Ir(Me2-NHC)Cl ₂ Cp*]	5	NaIO ₄	40	394	[83]
[Ir(pyalk)ClCp*]	5	NaIO ₄	40	369	[83]
K[IrCl ₃ (pic)(HOMe)]	5	NaIO ₄	40	10	[83]
IrCl₃•nH₂O	5	NaIO ₄	40	116	[83]
[Ir(OH) ₆] ³⁻	5	NaIO ₄	40	554	[83]

Таблица 3. Сравнение результатов тестирования ряда иридийсодержащих катализаторов окисления воды. ЖР – жертвенных реагент, CAN – (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆],

В ряде работ, посвященных тематике каталитического окисления воды до кислорода, выделяют соединения вида [Ir(L)_x(H₂O)₂], где L – различные гетероциклические лиганды, преимущественно производные 2-фенилпиридина [40,41,66]. Отмечается, что наличие аквалигандов для проведения каталитической реакции является ключевым фактором, обеспечивающим ее прохождение. Так в одной из первых работ, посвященных гомогенным катализаторам окисления воды на основе иридия [41] на примере соединений [Ir(ppy)₂(H₂O)₂]⁺ и [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ было показано, что наличие доступных координационных мест на атоме иридия, как в случае соответствующего аквакомплекса, является необходимым для обеспечения успешного прохождения реакции. Например, их замещение на инертный 2,2'-бипиридил приводит к отсутствию активности соединения в данной реакции. Аналогичная закономерность была показана и на примере соединения [Ir(tacn)Cp*]SO₄, оказавшегося полностью не активным в реакции с NaIO₄ [69].

В общем виде механизм каталитической реакции для мономерных гомогенных катализаторов окисления воды представляют следующим образом [41,67,80] (Рисунок 7). На первом этапе происходит последовательное одноэлектронное окисление иридия, одновременно с потерей протонов на аквалиганде. Данный процесс сначала приводит к образованию Ir^{IV}-гидроксо, а затем Ir^V-оксо комплекса. После, данная частица подвергается нуклеофильной атаке молекулой воды, приводящей к образованию Ir^{III}-гидропероксо интермедиата. Затем он распадается с отщеплением молекулы кислорода и восстановлением исходного аквакомплекса иридия(III).



Рисунок 7. Схема каталитического процесса окисления воды в присутствии гомогенного катализатора.

Возможность легкого синтеза и модификации соединений, содержащих фрагмент {Ir(X)Cp*}, где X – H₂O, Cl, NO₃ и т.д., по методике Ноноямы, способствовала тому, что подобные соединения были активно исследованы в качестве гомогенных катализаторов окисления воды. В качестве примеров имеются разнообразные вариации бидентатных лигандов, являющихся производными пиколиновой кислоты [67,71,81], триазола [70,75], бипиридина и бипиримидина [82]. Отдельно стоит выделить работы группы Маккионни [68,71], посвященные детальному исследованию влияния модификации пиколиновой кислоты на активность получаемых [Ir(X-pic)NO₃Cp*] гомогенных катализаторов окисления воды. Модификацию пиколиновой кислоты проводили с целью оказания влияния на электрон-донорные свойства

этого лиганда. Было установлено, что наилучших показателей удалось достичь в случае наиболее электрон-акцепторных модификаций, что приводит к более легкому удалению этих лигандов в ходе каталитического процесса и фактически способствует in situ формированию простейшего представителя данного класса соединений - $[Ir(H_2O)_3Cp^*]^{2+}$.

Наличие большого разнообразия исследований в этой области накладывает свои сложности в оценке полученных результатов, так как в каждом частном случае для тестирования использовали абсолютно разные условия, как с точки зрения концентраций реагентов, так и катализатора. По этой причине крайне ценна одна из публикаций ранее упомянутой группы Маккионни, силами которой было проведено исследование каталитической активности ряда наиболее успешных гомогенных катализаторов в стандартизованных условиях [83]. Исходя из этих данных можно сделать вывод, что наибольшая активность наблюдается для гомогенных катализаторов с кислородным окружением. При этом в случае образования частиц оксида иридия наблюдалось падение активности этих гомогенных катализаторов.

Более детальные исследования показали, что даже циклопентадиенильный лиганд в условиях каталитической реакции подвергается постепенному разрушению. Данный факт подтверждается появлением в реакционных растворах продуктов его деградации - уксусной, муравьиной и гликолевой кислот [67,84]. В связи с этим время жизни данных гомогенных катализаторов было весьма ограничено. Полное разрушение пентаметилциклопентадиенила, в отсутствии дополнительных стабилизирующих лигандов, могло приводить к образованию коллоидного оксида иридия [85]. В этом отношении крайне неожиданным оказалось поведение комплексов, представленных группой Крабтрии и Хинтермаера [69,86–90], где в качестве добавочного хелатного лиганда выступают пиридин- или хинолиналкоксиды, далее pyalk.

Для данных соединений также показана деградация циклопентадиенильного лиганда, однако при этом не происходит полного разрушения комплексов до оксидных частиц, а наблюдается стабилизация молекулярного состояния за счет димеризации комплекса иридия в более высокой степени окисления с образованием мостиковых оксолигандов и сохранением донорного руаlk лиганда. Для образования подобных $[Ir^{IV}(pyalk)(H_2O)_2(\mu-O)]_2$ комплексов не требуется использование предшественников именно с пентаметилциклопентадиенилом, так как в случае использования 1,5-циклооктадиена было показано абсолютно аналогичное поведение каталитических систем, а также появление одинаковых полос поглощения в области порядка 600 нм. Образование синих растворов в ходе тестирования гомогенных катализаторов наблюдается в большом количестве работ не зависимо от типа используемого жертвенного реагента. Подобное посинение растворов связывают именно с образованием мостиковых оксо- и гидроксолигандов в аквакомплексах иридия в высоких степенях окисления. Например, фиолетово-синий цвет

30

растворов также наблюдается для $[Ir_2(H_2O)_8(\mu-OH)_2]^{6+}$, который был получен в ходе электрохимического окисления растворов $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ в кислой среде [92].

Образование таких димерных комплексов не опровергает описанный выше механизм каталитической реакции с последовательным переходом Ir^{III} - Ir^{IV} - Ir^{IV} - Ir^{III} , так как данные соединения выступают в виде «накопителя» иридия(IV), который частично диссоциирует на мономеры, которые уже вовлекаются в каталитический цикл [90] согласно схеме, представленной на (Рисунок 8). Стоит также отметить, что предположение об образовании димерных комплексов в ходе взаимодействия с жертвенным реагентом, сделано не только основе данных ЯМР и УФ-ВИД спектроскопий исследуемых растворов, а также результатов кинетических экспериментов и DFT-моделирования, но и подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа для ряда димерных комплексов с руаlk лигандами [87,93].



Рисунок 8. Схема каталитической реакции, предложенная группой Хинтермаера [90], для гомогенных катализаторов окисления воды, содержащих pyalk лиганд.

1.5.4. Гетерогенные иридийсодержащие катализаторы окисления воды

На ряду с гомогенными катализаторами в реакции окисления воды могут быть успешно задействованы и гетерогенные катализаторы на основе оксидов иридия [94–98]. Применение подобных систем вместо гомогенных имеет за собой ряд преимуществ. Во-первых, повышение стабильности каталитической системы в реакционном процессе. Это происходит за счет иммобилизации активных центров в виде самостоятельных наночастиц [99,100], либо в поверхности носителя, который может выполнять не только защитную функцию, но и выступать также в роли сокатализатора [101] или фотоэммитера, как в случае фотокаталитических гетерогенных систем на основе TiO_2 [102], $BiVO_4$ [103], *g*-C₃N₄ [104,105]. Кроме того, переход от гомогенных к гетерогенным системам позволяет легко извлекать катализатор из реакционной среды, что не только облегчает работу с ним на этапе изучения, но и в ходе дальнейшего циклирования в реальном каталитическом процессе.

Известно, что даже компактный кристаллический IrO_2 проявляет активность в реакции окисления воды [106], однако его возможности ограничены по сравнению с более активным аморфным оксидом иридия, в котором степень окисления металла находится между III и IV [98,107–109], далее для удобства такой оксид иридия будет обозначен как IrO_x . В то же время показано, что более активный аморфный IrO_x сильнее подвержен выщелачиванию в сравнении с упорядоченным IrO_2 . Это накладывает необходимость поиска «золотой середины» между такими характеристиками катализатора как активность и стабильность [110].

В литературе описано огромное количество методов получения оксидов иридия, с использованием в качестве предшественника как металлического иридия, так и разнообразных комплексов иридия. Каждый из этих методов оказывает свое специфическое влияние на получаемые характеристики оксида иридия [5]. В рамках данной работы мы остановимся только на методах, не требующих применения сложного оборудования, где в качестве стартового соединения используются комплексы иридия (III или IV).

Наиболее распространенными предшественниками для осаждения иридия на поверхность носителя являются хлорид иридия или хлорокомплексы иридия (H₂[IrCl₆], (NH₄)₂[IrCl₆]), в некоторых случаях рассматриваются не содержащие хлор предшественники, такие как [Ir(acac)₃] [110].

Простейшим методом получения оксида иридия является пропитка носителя предшественником металла с последующим прокаливанием материала на воздухе [66,102,111]. В таких условиях температура прокаливания оказывает существенное влияние на получаемые характеристики материала. Так в работе группы Йанга [112] показано, что при изменении температуры прокаливания пре-катализатора происходит изменение параметров a, b u c рутил подобной решетки IrO₂. Основываясь на данных рентгенофазового анализов и EXAFS-спектроскопии, авторы отмечают, что при повышении температуры прокаливания происходит уменьшение решетки вдоль направлений a u b u, напротив, увеличение параметра c вследствие укорочения или напротив удлинения Ir-O связей вдоль соответствующих направлений. Наилучшую активность в реакции окисления воды авторы работы наблюдали в случае прокаливания при температуре 400 °C. В этом случае изменение решетки получаемого IrO₂

соответствовало наименьшему отношению параметров c/a, в то время как при более высоких температурах эта величина росла, а характеристики получаемых материалов в значительной степени ухудшались.

Также хлорокомплексы иридия могут подвергаться гидролизу при слабом (менее 100 °C), но длительном нагревании в водных средах, как кислых, так и щелочных с образованием иридий оксо-гидроксо фаз [85,113–116]. В ходе гидролиза происходит сначала образование гидроксоаквакомплексов иридия, которые в мягких условиях могут преобразовываться в IrO_x частицы, а при дальнейшем воздействии кислорода и/или прокаливания они преобразуются в оксид иридия(IV) [85]. Для осаждения частиц из комплексных соединений также могут быть использованы разнообразные окислители, такие как H_2O_2 [117], NaClO [113] и т.д., а также непосредственно O_2 , при этом в качестве реакционной среды могут быть задействованы как водные, так и органические растворители вследствие использования, например, полиольных [118,119] или золь-гель метод синтеза [120].

Отдельно стоит выделить работы, посвящённые фотоосаждению оксида иридия из растворов хлорокомплексов. В рамках данного метода соединения иридия сначала подвергаются воздействию концентрированных щелочей, а затем полученную смесь облучают ультрафиолетовым или видимым светом в области до 500 нм [121,122]. Вследствие этого происходит образование синего коллоида, который затем может быть использован для осаждения иридия на поверхность носителя. Отмечено, что за счет регулирования длины волны излучения можно управлять скоростью осаждения оксида иридия, а получаемый таким образом оксид содержит в себе ионы Ir(III) и Ir(IV).

В случае растворных методов осаждения оксида иридия для контроля размера образующихся наночастиц возможно использование различных поверхностно-активных веществ [97,110,123]. Так в работе [123] была показана возможность синтезировать наночастицы оксида иридия размером в 2 нм в случае применения бутилмалоната, малоната и сукцината в качестве ПАВ. Кроме того, при помощи ПАВ, возможна стабилизация иридий оксидных частиц в заряженном состоянии, что позволяет в дальнейшем производить электростатическое осаждение этих частиц на противоположно заряженную поверхность [124]. ПАВ могут быть использованы для регулирования морфологии получаемого оксида иридия. Например, в работе группы Йаги [125] описан способ получения пористого покрытия, состоящего из 6-угольных ячеек благодаря использования сложного полимера "Pluronic F127" в качестве темплата.

Аквакомплексы иридия(III) также нашли применение в качестве предшественников для гетерогенного катализа. Так ранее описанный комплекс [Ir(H₂O)₃Cp*]²⁺ может быть преобразован в тонкие оксидные покрытия вследствие электрохимического осаждения из

раствора. Сам же реакционный раствор может быть использован многократно ввиду его стабильности. Получаемое таким образом голубое аморфное покрытие IrO_x, проявляет высокую активность в условиях электрохимического окисления воды [126,127].

В литературе описан способ закрепления аквакомплексов иридия с руаlk лигандами на поверхности оксидных носителей при обработке периодатом натрия. Отмечается, что образующиеся при этом димерные аквакомплексы иридия(IV) способны сорбироваться поверхностью оксидных носителей. В работе Шмутанмаера [128] описано подобное осаждение продуктов взаимодействия [Ir(pyalk)(OH)Cp*] и NaIO₄ на поверхность ITO-стекла (Рисунок 9). Причем, по всей видимости, имеет место не электростатическая сорбция, а именно химическое связывание с оксидной поверхностью, так как осажденный слой невозможно смыть с носителя при промывании водой. Кроме того, на химическое взаимодействие комплексов иридия с поверхностью так же указывает чувствительность процесса осаждения к pH реакционной смеси, так при более высоких значениях pH скорость осаждения замедляется по сравнению с кислыми, что согласуется с более прочным связыванием гидроксолигандов с иридиевым центром, чем в случае более лабильных аквалигандов. Само же покрытие представляется единообразным и не содержит видимых методами микроскопии наночастиц оксида иридия. По всей видимости иридий на поверхности носителя схораняет свое окружение из руаlk- и аквалигандов не преобразовываясь в IrO_2 или IrO_x .



Рисунок 9. Схематическое изображения процесса осаждения соединений вида [Ir(pyalk)(OH)Cp*] на поверхность оксидного носителя вследствие взаимодействия с NaIO₄, представленное в работе [128].

1.6. Заключение

На данный момент, несмотря на столетие, прошедшее с момента публикации первых работ, посвященных нитрокомплексам иридия(III), исследования в этой области остаются в достаточной степени скудными и узконаправленными. Большинство работ посвящено гомолептическим комплексам иридия и закономерностям их образования из хлорокомплексов иридия. Такая узкая направленность исследований, объясняется ограниченным практическим применением нитрокомплексов иридия, за исключением ряда солей [Ir(NO₂)₆]³⁻, нашедших свою нишу в методике осадительного аффинажа МПГ. В то же время плохая растворимость большинства гексанитроиридатов ограничивает их применимость в качестве стартовых соединений для получения смешаннолигандных нитрокомплексов иридия или в качестве предшественников для гетерогенных катализаторов.

С другой стороны, исследования, относящиеся к аквакомплексам иридия с органическими лигандами, такими как пентаметилциклопентадиенил и pyalk, напротив, являются весьма обширными и всеобъемлющими, и позволяют проводить параллели между свойствами этих аквакомплексов и изучаемых нами нитроаквакомплексов иридия. Это указывает на потенциальную применимость нитроаквакомплексов в качестве гомогенных катализаторов окисления воды. В то же время, описанные выше свойства нитроаквакомплексов также делают их интересными в качестве предшественников для изготовления гетерогенных иридийсодержащих катализаторов и платформы для получения новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия.

Глава 2. Экспериментальная часть 2.1. Приборы и материалы

Исходные реагенты. В качестве стартового соединения для синтеза комплексов иридия использовали гексахлороиридат(IV) аммония (ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени Гулидова», 41-43,7 % иридия). Для нитрования гексахлороиридата(IV) аммония использовали NaNO₂ (XЧ). Для получения обогащенных по ¹⁵N нитрокомплексов иридия применяли Na¹⁵NO₂ с обогащением ¹⁵N 95,2% производства ОАО «Изотоп». В экспериментах по изотопному обмену аквалигандов в *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] и фотокаталитических экспериментах по разложению воды с использованием масс-спектрометрического анализатора применялась тяжёлая вода с изотопным составом: ¹⁸O-98 ат. %, ¹⁷O-1ат. %, ¹⁶O-1 ат. %, производства Центра молекулярных исследований (Москва, Россия). Примененные в работе кукурбит[n]урилы были получены согласно методике, описанной в работе [129]. Графитоподобный нитрид углерода (*g*-C₃N₄) был получен термолизом супрамолекулярного ассоциата меламин-циануровой кислоты по методике, подробно описанной в работе [130].

ЭСП. Спектры электронного поглощения для всех описанных в работе растворов исследовали в диапазоне от 190 до 800 нм на спектрофотометре СФ-102 с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см или 1 мм.

СДО. Спектры диффузного отражения образцов до и после каталитических экспериментов записывали с применением спектрометра Shimadzu UV-VIS-NIR UV-3101 PC с использованием BaSO₄ в качестве эталона. Спектры отражения регистрировали в диапазоне 240–800 нм. Для представления спектров использовали функцию Кубелки-Мунка (К-М). Ширины запрещенный зоны определяли с помощью построения Тауца [131].

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры для всех солей M₃[Ir(NO₂)₆], M = K, Na, NH₄⁺, нитрокомплексов с 1,10-фенатролином и 2,2'-бипиридилом и каталитических материалов снимали на приборе Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹ в таблетках KBr. В случае высушенных препаратов АНК и соединений **3** и **4** спектры были записаны с порошков и кристаллов веществ с помощью ИК фурье-спектрометра ФТ-801 (Симэкс) с использованием алмазной приставки НПВО.

СНN-анализ. Элементный СНN-анализ выполняли на приборе CHNS-анализатор vario MICRO cube.

ЯМР. Спектры ЯМР на ядрах ¹H, ^{14,15}N и ¹⁷O записывали на спектрометре Bruker AVANCE 500 (AV500) при комнатной температуре или при нагревании при 50°C. Для исследований на ядрах ¹H запись спектров проводили в растворах D₂O, дейтерированного диметилсульфоксида
(ДМСО), или CD₃OD с D₂O в соотношении 12:1. В качестве внутреннего стандарта использовали ДМСО. Спектры ЯМР на ядре ¹⁵N записывали для водных растворов комплекса *гран*-[Ir(H₂O)₃(¹⁵NO₂)₃] и для системы Na₃[Ir(NO₂)₆]+Na¹⁵NO₂. В качестве внешнего стандарта использовали 1 М раствор нитрата натрия. Спектры ЯМР на ядре ¹⁷O записывали для растворов комплекса *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в тяжелой воде, содержащей 1 мол. % H₂¹⁷O. В качестве внешнего стандарта использовали воду.

ТГА. Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter1 (Германия). Образцы (10 мг) в открытых тиглях из Al₂O₃ нагревали со скоростью 10 °C мин⁻¹ в атмосфере аргон-кислород (или гелий-водород - 10 об. % H₂) при скорости потока 30 мл·мин⁻¹. В диапазоне температур 30–700 и 30–350 °C, соответственно. Выделившиеся газы контролировали на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aëolos1 (Германия). Спектрометр был подключен в режиме онлайн к прибору термического анализатора (STA) с помощью кварцевого капилляра, нагретого до 280 °C. Спектрометр оснащен ионизатором электронного удара с энергией 70 эВ. Измерения проводились в режиме сканирования по m/z, где m — масса, z — заряд молекулы в единицах заряда электрона в диапазоне 10–100 а.е.м. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Proteus Analysis[132].

Масс-спектрометрия. Масс-спектрометрические данные были получены на жидкостном хроматографе – масс спектрометре (LC-MC) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс 100–1500 а.е.м., отрицательно и положительно заряженные ионы наблюдали в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали ионизацию электрораспылением. Условия электрораспыления: азот в качестве газа осушителя, температура – 50 и 100°C, скорость потока – 7 л/мин; давление на распылителе (азот) – 4 атм.; напряжение на капилляре – 4000 В. С целью получения наиболее интенсивного сигнала, экспериментально было определено оптимальное напряжение на фрагменторе - 100 В. Сигналы, полученные экспериментально в масс-спектрах, сравнивались с расчетными, в том числе и по изотопному распределению с помощью программного обеспечения Mmass [133].

РФА. Рентгенодифрактометрическое исследование образцов солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, M = K, Na, NH4⁺ и нитрокомплексов с 1,10-фенатролином и 2,2'-бипиридилом проводили на дифрактометре ДРОН-RM4 (СиK_α-излучение, графитовый монохроматор d₀₀₁=3,345 Å, комнатная температура). Образцы готовили, растиранием в агатовой ступке с добавлением этанола. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной ~100 мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния (a = 5,4309 Å), приготовленный аналогичным образом. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме ($\Delta 2\theta = 0,1^{\circ}$), в диапазоне углов 20 от 5 до 60°.

Рентгенодифракционное исследование поликристаллических образцов для соединений $[Ir(NO)(AcOH)(AcO)_2(NO_2)_2]$ и K4[Ir₂(µ-OH)₂(µ-CO₃)(NO₂)₆] выполнено на дифрактометре Bruker D8 Advance с однокоординатным энергодескриминирующим КМОП-детектором LynxEye XE T при комнатной температуре на излучении CuKa (динамическая первичной щель расходимости 9 мм, ножевой коллиматор 3,0 мм, щели Соллера 2,5°, вращение подложки 0,5°с⁻¹). Пробу наносили на низкофоновую подложку из монокристаллического кремния в виде суспензии в гептане слоем ~0,1 мм. Дифрактограмма записывалась в диапазоне углов 20 3–70° с шагом интегрирования 0,01° и общим временем накопления в точке 19 с.

РСА. Экспериментальные данные для расшифровки кристаллической структуры солей 1– 2 были получены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным ССD-детектором (МоК_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении. Атомы водорода частично локализованы из разностных синтезов, частично заданы геометрически. Структура была расшифрована с использованием программы SHELXT [134] и уточнена с помощью программы SHELXL [135] с использованием графической оболочки OLEX2 [136]. Поглощение учтено эмпирически при помощи программы SADABS [137]. Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в (Приложение 1).

Рентгеноструктурный анализ для соединений **3**–7 был проведен при температуре 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенном КМОП-детектором PHOTON III и микрофокусным источником IµS 3.0 (фокусирующие зеркала Монтеля, излучение Мо Кα). Интенсивности отражений измерены методом ω- и φ-сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных была проведена с помощью пакета программам APEX3 [138]. Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в (**Приложение 1, 2**).

РФЭС. Исследование химического состава каталитических образцов проводилось на электронном спектрометре фирмы SPECS SurfaceNanoAnalysisGmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Для записи спектров использовали немонохроматизированное излучение Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.61$ эВ). Для учета эффекта зарядки образцов использовали положение пика, соответствующего носителю (углероду в структуре *g*-C₃N₄). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определены на

основании интегральных интенсивностей РФЭС пиков с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа использовано разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли [139], экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS [140]. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной суммированием функций Гаусса и Лоренца.

ПЭМ ВР. Структуру и микроструктуру полученных фотокатализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с использованием электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США). Используемое напряжение составляло 200 кВ. Микроскоп снабжен корректором сферических аберраций, обеспечивающим максимальное разрешение по решетке 0,06 нм, и спектрометром SuperX (TFS, США). Изображения записывали с помощью ПЗС-сенсора Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для электронно-микроскопических исследований образцы наносились на перфорированные углеродные подложки, прикрепленные к алюминиевым сеткам, с помощью ультразвукового диспергатора.

2.2. Синтез соединений и материалов 2.2.1. Кз[Ir(NO₂)₆] и Na₃[Ir(NO₂)₆]

К навеске гексахлороиридата(IV) аммония по каплям осторожно добавляли водный раствор, содержащий 15-кратный (по отношению к иридию) избыток нитрита калия. После завершения интенсивного выделения оксида азота(IV) смесь переносили в автоклав, который затем герметично закрывали и нагревали до температуры 140 °C градусов. Нагревание проводили в течение 24 часов. Полученный в результате белый осадок гексанитроиридата(III) калия отфильтровывали на пористом фильтре, промывали водой, этанолом и ацетоном, и высушивали в токе воздуха.

Выход 97% для К₃[Ir(NO₂)₆].

Для синтеза Na₃[Ir(NO₂)₆] вместо нитрита калия использовали нитрит натрия. Нагревание смеси гексахлороиридата(IV) аммония и NaNO₂ проводили аналогично вышеописанному методу. Полученный после нагревания в автоклаве раствор отфильтровывали с помощью шприцевого фильтра (0,22 мкм) и упаривали на две трети. Осаждение Na₃[Ir(NO₂)₆] соли проводили из охлажденного раствора посредством добавления избытка этилового спирта. Полученный осадок

отделяли на пористом фильтре, промывали водно-этанольной смесью, а затем этанолом и ацетоном, высушивали в токе воздуха.

Выход 90% для Na₃[Ir(NO₂)₆].

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и РФА, подтвердившими их чистоту и однофазность

2.2.2. Na₃[Ir(¹⁵NO₂)₆]

Навеску Na₃[Ir(NO₂)₆] (520 мг) помещали в стеклянную виалку и растворяли в 5 мл воды. Затем к полученному раствору добавляли 125 мг Na¹⁵NO₂ (содержание ¹⁵N = 95.2%). Виалку с раствором герметично закрывали крышкой и помещали в термостат. Термостатирование в водяной бане проводили при температуре 90°C в течение одной недели. Затем, раствор охлаждали до комнатной температуры. Комплекс Na₃[Ir(¹⁵NO₂)₆] осаждали из раствора добавлением избытка этилового спирта. Полученный осадок отделяли на пористом стеклянном фильтре (пор. 40), промывали водно-этанольной смесью, а затем этанолом и ацетоном, высушивали в токе воздуха.

Изотопное обогащение по 15 N в соли Na₃[Ir(15 NO₂)₆] составило 23% по данным ЯМР на ядрах 15 N.

Выход 97%

2.2.3. (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆]

Навеску соли Na₃[Ir(NO₂)₆] растворяли в минимальном количестве воды. Полученный раствор добавляли по каплям к 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония при постоянном интенсивном перемешивании. Выпавший белый осадок отделяли от маточного раствора на пористом стеклянном фильтре (пор. 40), промывали большим избытком воды, затем этанолом и ацетоном, высушивали в токе воздуха.

Выход 97%

Полученное соединение было охарактеризовано методами ИК-спектроскопии и РФА, подтвердившими их чистоту и однофазность

2.2.4. гран-[Ir(H2O)3(NO2)3]

А) Акватация $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$ при кипячении.

Синтез проводили по методике, описанной в работе [28]. К навеске гексанитроиридата(III) калия (800,0 мг) приливали 50 мл 0,1 М хлорной, азотной, серной или сульфаминовой кислоты. Полученную смесь кипятили в колбе с дефлегматором до полного растворения осадка гексанитроиридата калия.

В случае гексанитроиридата(III) аммония проводили аналогичные эксперименты с применением растворов азотной кислоты.

В случае гексанитроиридата(III) натрия, растворимого в воде, завершение процесса акватации отслеживали с помощью спектрофотометрирования.

Б) Акватация [Ir(NO₂)₆]³⁻ в гидротермальных условиях

Навеску гексанитроиридата(III) аммония или калия (100,0 мг) помещали в стеклянный автоклав и заливали 1 мл воды или соответствующим раствором 0,3 М азотной кислоты (мольное соотношение Ir:HNO₃ = 1:3, 1:2 или 1:1). Полученную смесь нагревали в закрытом автоклаве на масляной бане при постоянном перемешивании при температуре 120-140°C в течение необходимого времени (15 минут, 1 час или 5 часов) (**Приложение 3**). Полученный раствор извлекали из автоклава после охлаждения его до комнатной температуры.

Полученные после акватация [Ir(NO₂)₆]³⁻ растворы были изучены методами электроспрей масс-спектрометрии, ¹⁵N и ¹⁷O ЯМР спектроскопии и ЭСП. Испаренные препараты были изучены методами ИК-спектроскопии, РФЭС, РФА, ТГА, а также СНN-анализа (Таблица 4).

2.2.5. [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃]

К раствору *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащему 6·10⁻⁴ моль иридия (приготовлен методом A), добавляли навеску 2,2'-дипиридила, так, чтобы мольное соотношение Ir/bpy равнялось 1:1, 1:2 или 1:3, дожидались полного растворения дипиридила, при необходимости немного нагревали смесь. Далее pH раствора доводили до значения pH 5–6 с помощью 1 М раствора гидроксида натрия. Смесь кипятили в течение 35–40 минут. Раствор охлаждали, затем удаляли избыток растворителя в токе воздуха до выпадения осадка. Полученное соединение переносили на стеклянный фильтр (пор. 40), промывали азотной кислотой для удаления избыточного дипиридила, затем этанолом и ацетоном и высушивали в токе воздуха.

Выход - 50%

Характеризация комплекса была проведена методами электроспрей масс-спектрометрии, ¹Н и ¹⁵N ЯМР, ИК-спектроскопии, РФА, ЭСП, а также был проведен СНN-анализ (Таблица 4).

2.2.6. Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]

Навеску комплекса [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] (300,0 мг) растворяли в 5 мл этанола, после чего к смеси прикапывали 1 М раствор NaOH в этаноле до образования хлопьеобразного осадка. Полученную соль отделяли от раствора методом декантации. Затем дважды промывали этанолом и высушивали в токе воздуха.

Выход – 97%

Кристаллы соли, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены методом изопиестирования. Для этого навеску в 260 мг Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃] растворяли в 600 мкл воды, затем к раствору добавляли 20 мкл этилового спирта. Полученный раствор отфильтровали на шприцевом фильтре (0,22 µм) и оставили кристаллизоваться в закрытом сосуде с несколькими миллилитрами этанола на дне. В результате были выращены кристаллы призматической формы.

2.2.7. [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃]

К раствору *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащему $6 \cdot 10^{-4}$ моль иридия (приготовлен методом A), добавляли навеску 1,10-фенантралина так чтобы мольное соотношение Ir/phen равнялось 1:1, 1:2 или 1:3. Далее pH раствора доводили до значений в диапазоне 5-6 раствором с помощью 1 M раствора гидроксида натрия. После полного растворения фенантролина смесь кипятили в течение 20 минут. Через 10 минут кипячения из раствора начинал выпадать желто-белый осадок. Раствор охлаждали при постоянном перемешивании, не допуская прилипания осадка к стенкам и дну колбы. Выпавший комплекс отделяли на стеклянном пористом фильтре (пор. 40), промывали азотной кислотой для удаления избыточного фенантролина, затем этанолом и ацетоном и высушивали в токе воздуха.

Выход - 20%

В случае соотношения Ir/phen равного 1:2 и 1:3 получали смесь комплексов, в дальнейшем в работе упоминаемую как **Продукт А**.

Характеризация комплекса и **Продукта** А была проведена методами ¹Н и ¹⁵N ЯМР, ИКспектроскопии, РФА, ЭСП, а также был проведен СНN-анализ (Таблица 4).

2.2.8. Выращивание монокристаллов Na[Ir(phen)(NO₂)4](phen)(H₂O)

Монокристаллы соли Na[Ir(phen)(NO₂)₄] были выращены при перекристаллизации из раствора, содержащего 40 мг **Продукта A**, 600 мкл метанола, 50 мкл воды и 10 мкл 1 M NaOH. Полученный при смещении этих компонентов раствор оставляли в закрытом виде. Через несколько дней вырастали светло-желтые призматические кристаллы.

2.2.9. [Ir(AcOH)(NO)(AcOH)₂(NO₂)₃]

Раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащий 1,5·10⁻⁴ моль иридия (приготовлен по методу Б), высушивали в токе воздуха до стеклообразного состояния и аккуратно перетирали стеклянной палочкой. Полученный порошок растворяли в 1 мл уксусного ангидрида с образованием темно-коричневого раствора. Через несколько часов вырастали темно-коричневые кристаллы, пригодные для изучения методом рентгеноструктурного анализа. В случае перемешивания смеси происходило выпадение темно-оранжевого порошка. Данный осадок отделяли от маточного раствора на пористом стеклянном фильтре (пор. 40) и промывали этилацетатом.

Выход – 30%

Характеризация комплекса была проведена методами ИК-спектроскопии и РФА.

2.2.10. K4[Ir2(µ²-OH)2(µ²-CO₃)(NO₂)6]

Раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащий 10⁻⁴ моль иридия (приготовлен по методу Б из (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆]), высушивали в токе воздуха до стеклообразного состояния и аккуратно перетирали стеклянной палочкой. Затем полученный порошок растворяли в 500 мкл воды. К раствору добавляли 13,2 мг K₂CO₃ и затем полученную смесь оставляли на воздухе. Через несколько дней вырастали кристаллы желтого цвета, пригодные для исследования методом рентгеноструктурного анализа.

Выход – 20%.

Характеризация комплекса была проведена методами ИК-спектроскопии и РФА. Маточные растворы были изучены методами ЯМР спектроскопии на ядре ¹⁵N и электроспрей масс-спектрометрии.

2.2.11. K5Rb_{0,5}[Ir₃(μ^3 -O)(μ^2 -OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0,5}·2,5H₂O

Раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащий 10^{-4} моль иридия (приготовлен по методу Б из (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆]), высушивали в токе воздуха до стеклообразного состояния и аккуратно перетирали стеклянной палочкой. Полученный порошок растворяли в 500 мкл воды, а затем к водному раствору добавляли навески 27 мг K₂CO₃ и 14 мг нитрата рубидия. Полученный раствор оставляли на воздухе до выпадения бледно-желтого осадка, кристаллы были отобраны из образовавшегося твердого осадка.

2.2.12. $(H_3O)_{x+2}[Ir_2(H_2O)(\mu^2-NO_2)_3(NO_2)_3(NO_3)_2](NO_3)_x \cdot CB[8]_2CB[10]$

Раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащий $5 \cdot 10^{-4}$ моль иридия (приготовлен по методу Б из (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆]), высушивали в токе воздуха до стеклообразного состояния и аккуратно перетирали стеклянной палочкой. Затем полученный порошок растворяли в 500 мкл концентрированной HNO₃ (15,9M). Навеску смеси кукурбитурилов (100 мг) также растворяли в 500 мкл концентрированной азотной кислоты, отфильтровывали не растворившийся осадок и смешивали растворы. Полученный раствор ставили в вакуумируемый эксикатор над КОН. Через 3 дня вырастали бесцветные гигроскопичные кристаллы.

	C%		Н%		N%	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
Высушенный раствор <i>гран-</i> [Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]	0	0	1,57%	1,5%	10,91%	11,6%
$[Ir(H_2O)(bpy)(NO_2)_3]$	23,81%	25,9%	2,00%	2,4%	13,88%	13,4%
Na[Ir(bpy)(OH)(NO ₂) ₃]	22,82%	21,6%	1,72%	2,5%	13,30%	12,6%
$Ir(H_2O)(phen)(NO_2)_3$	27,27%	27,8%	1,91%	2,3%	13,25%	12,4%
Продукт А	27,27%	42,4%	1,91%	2,8%	13,25%	13,2%

Таблица 4. Результаты элементного анализа синтезированных соединений

2.2.13. Приготовление катализаторов Ir/g-C3N4

Для приготовления всех катализаторов $Ir_x/g-C_3N_4$ использовали раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], полученные в гидротермальных условиях в растворе азотной кислоты. Для этого навеску соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] (300,0 мг) помещали в толстостенный стеклянный автоклав и затем диспергировали в 0,30 М HNO₃ (1,00 мл). Смесь нагревали в закрытом автоклаве при температуре в 120°C в течение часа, затем полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл. Навеску *g*-C₃N₄ (500,0 мг) смешивали с 5 мл водного раствора, содержащего необходимую аликвоту раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], затем полученную суспензию тщательно перемешивали с применением ультразвука и высушивали в токе воздуха при постоянном перемешивании. Полученный порошок прокаливали при 200°C в течение 5 часов. Затем, этот материал либо использовали в таком виде, либо обрабатывали при температуре 400°C на воздухе или в атмосфере H₂. По окончательной обработке образцов они были обозначены как [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]/*g*-C₃N₄, Ir_x/*g*-C₃N₄_H₂, Ir_x/*g*-C₃N₄_air_200, Ir_x/*g*-C₃N₄_air_400, в случае не прокаленных, прокаленных в H₂ или на воздухе при 200 и 400°C, соответственно.

2.3. Методика проведения экспериментов

2.3.1. Фотокаталитические эксперименты с применением газового хроматографа

Приготовленные катализаторы исследовали в реакции фотокаталитического выделении кислорода из водных растворов NaIO4. Опыты проводили с использованием двух вариантов загрузок. В первом случае 50,0 мг фотокатализатора суспендировали в 20 мл раствора NaIO₄ (0,25 M). Во втором случае брали 25,0 мг фотокатализатора и 150 мг NaIO₄ (0,07 M), объем водного раствора при этом составлял уже 10 мл. Полученную суспензию продували аргоном в течение 15 мин. После этого смесь облучали при постоянном перемешивании светодиодом с длиной волны 411 нм (90 мВт·см⁻²). Количество выделившегося кислорода измеряли на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (Хромос, Россия), снабженном колонкой с цеолитом и детектором по теплопроводности. В качестве газа-носителя использовался аргон. Мощность светодиодного источника определяли с помощью монитора оптической мощности ThorLabs (PM16-401).

Квантовую эффективность образцов (КЭ) рассчитывали по результатам измерений по следующему уравнению:

$$K\Im = \frac{W(O_2)}{N_{phot}} \times 100\%$$

Где $W(O_2)$ — скорость выделения O_2 (мкмоль мин⁻¹), а N_{phot} — рассчитанный поток фотонов, равный 390 мкЭ мин⁻¹.

2.3.2. Фотокаталитические эксперименты в манометрической установке

Мониторинг выделения кислорода проводили в режиме реального времени. Данные эксперименты были автоматизированы с помощью дифференциального манометра с температурной компенсацией (Motorola, MPX5100DP). Датчик имеет рабочий диапазон от 0 до 100 кПа с максимальной погрешностью 2,5%. Данные о давлении собирали с помощью ПК

каждую секунду с использованием 10-разрядного преобразователя АЦП. Установка представляла собой систему из датчика, соединенного с двумя виалками посредством шлангов (**Приложение 4**). Одна из виалок являлась реакционным реактором, в то время как вторая служила в качестве образца сравнения. Общий объем каждой виалки с учетом шлангов составлял 36 мл. Температура виалок поддерживалась на постоянном уровне $25\pm0,1^{\circ}$ С посредством водоохлаждаемой рубашки, подключенной к термостату. Образцы готовили по методике, описанной выше (обычно в экспериментах использовали 20 мл суспензии, содержащей 50,0 мг фотокатализатора и 1,000 г (0,25 М) NaIO₄). Виалки облучали светодиодным источником с длиной волны 411 нм (90 мВт·см⁻²) через прямоугольные окна (6,5 см²) в водоохлаждаемой рубашке. Количество выделившегося кислорода рассчитывали по измеренному избыточному давлению и известному точному объему ячейки с использованием закона идеального газа. Предварительно в тестовых исследованиях объем выделяющегося кислорода проверяли волюметрическим методом по вытеснению воды.

Для исследования *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве гомогенного катализатора использовали ту же установку, но без облучения LED лампой. Для тестирования использовали раствор комплекса иридия с концентрацией 0,0019 М. Аликвоту в 200 мкл этого раствора помещали в реакционную ячейку, затем туда доливали еще 10 мл воды и тщательно перемешивали на магнитной мешалке. Для экспериментов использовали тщательно перетертый в ступке порошок NaIO₄. В раствор быстро всыпали 300,0 мг NaIO₄ и затем герметично закрывали виалку. По завершении выделения кислорода, что соответствовало выходу кривой роста давления в ячейке на плато, виалку открывали и добавляли новую порцию периодата. Эксперименты повторяли вплоть до начала выпадения осадка йодата натрия.

2.3.3. Фотокаталитические эксперименты с одновременным масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции

Для экспериментов использовали катализатор $Ir_{0,25}/g$ -C₃N₄_air_400. Суспензию катализатора и периодата натрия в H₂¹⁸O диспергировали ультразвуком в течение 5 минут, а затем помещали в вакуумную пробирку. Смесь охлаждали жидким азотом и вакуумировали. Затем пробирку нагревали до комнатной температуры и повторяли процедуру еще три раза. Наконец, смесь снова диспергировали ультразвуком и облучали светодиодным источником с длиной волны 411 нм (90 мВт·см⁻²) при комнатной температуре. Анализ газовой смеси проводили на масс-спектрометре УГА-100 (Stanford Research Systems, США). Предварительно система продувалась гелием в течение 2 часов. Анализ газовой смеси проводили трижды, через 15, 60 и 120 минут облучения смеси.

2.3.5. Исследование изотопного обмена атомов кислорода в аквалигандах гран-

[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]

В качестве источника изотопов ¹⁷О использовали обогащенную по атомам ¹⁸О воду, содержащую в своем составе изотопы ¹⁷О в количестве одного процента. Исследование изотопного обмена на аквалигандах проводили при температуре 50 °С. Для эксперимента использовали раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], содержащий $1,8\cdot10^{-4}$ моль иридия (приготовлен по методу Б), который высушивали в токе воздуха до стеклообразного состояния и аккуратно перетирали стеклянной палочкой. Полученный твердый образец перерастворяли в 600 мкл тяжелой воды и помещали в ЯМР спектрометр для регистрации процесса замещения.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез гексанитроиридатов(III)

Исходя из описанных в литературе методов синтеза нитроаквакомплексов платиновых металлов было решено, что наиболее простым способом получения этих соединений является кислотно индуцируемая акватация соответствующих гексанитрокомплексов. В основе такого подхода лежит нестабильность азотистой кислоты в растворах.

Для синтеза нитроаквакомплексов иридия(III) использовали гексанитроиридаты калия, натрия и аммония. Эти соединения были получены из гексахлороиридатов, являющихся наиболее распространенными соединениями предшественниками иридия. Общая схема получения нитроаквакомплексов иридия начиная от коммерчески доступного хлорсодержащего предшественника гексахлороиридата(IV) аммония и заканчивая синтезом целевого продукта - *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] приведена на (Рисунок 10).

Добавление нитрита щелочного металла (KNO₂ или NaNO₂) к раствору хлорокомплекса иридия(IV) приводило к мгновенному восстановлению Ir(IV) в Ir(III), в следствие чего происходило изменение окраски раствора с темно-коричневой на оливково-зеленую. Для полного замещения хлоролигандов на нитритные необходимо было создать в растворе большой избыток нитрит-анионов, а саму реакцию проводить в гидротермальных условиях при температуре 140 °C в течение 24 часов. В таких условиях иридий количественно переходит в форму гексанитроиридат-аниона и получаемый продукт не содержит примесей нитрохлорокомплексов иридия [24]



Рисунок 10. Схема взаимопревращений комплексов иридия, в рамках данной работы.

Так как K₃[Ir(NO₂)₆] является плохо растворимой в воде солью, данное соединение выпадало в осадок в ходе гидротермальной реакции гексахлороиридата аммония и водного раствора нитрита калия. Гексанитроиридат натрия, напротив, является единственной хорошо растворимой солью среди исследуемой серии стартовых соединений, поэтому, для ее осаждения в твердом виде, получаемый после гидротермальной обработки раствор упаривали, а затем к нему добавляли избыток этилового спирта до осаждения белого осадка этой соли, которую затем отделяли на фильтре.

Несмотря на то, что гексанитроиридат аммония также является плохо растворимым соединением, он не может быть получен непосредственно нитрованием гексахлороиридата аммония. Это связано с реакцией конпропорционирования катионов аммония и нитрит-анионов, находящихся в растворе в большом избытке. С другой стороны, $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ может быть осажден из раствора натриевой соли посредством добавления солей аммония. Однако в таких условиях на ряду с аммонийной солью может образовываться другая плохо растворимая соль $(NH_4)_2Na[Ir(NO_2)_6]$ (АНГ). Для предотвращения образования АНГ, при смешении растворов Na₃[Ir(NO₂)₆] и соли аммония концентрацию NH₄⁺ в растворе поддерживали в большом избытке по отношению к иридию (100-кратный избыток).

Все полученные комплексные соли $M_3[Ir(NO_2)_6]$ (M= Na, K, NH4⁺) были изучены методами ИК-спектроскопии, а также РФА, подтверждающими чистоту полученных веществ. По результатам ИК-спектроскопии положение сигналов для всех соединений (Таблица 5) хорошо согласуется с литературными данными [141]. В районе 1350–1430 см⁻¹ для полученных гексанитроиридатов можно выделить две интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям NO₂⁻ групп. Для соли (NH4)₃[Ir(NO₂)₆] в области порядка 3260 см⁻¹, также можно наблюдать широкую полосу поглощения, соответствующую валентным колебаниям связей N-H в катионе аммония. Дифрактограммы полученных соединений соответствует приведенным для K₃[Ir(NO₂)₆], Na₃[Ir(NO₂)₆] и (NH4)₃[Ir(NO₂)₆] в картотеке PDF (№01-075-0008, 01-085-1131 и 01-075-0007, соответственно) (Рисунок 11).

Тип колеб.	v(NO ₂)	δ(ONO)	$\rho(NO_2)$	ν(N-H)
$K_3[Ir(NO_2)_6]$	1346, 1402	833	665	-
$Na_3[Ir(NO_2)_6]$	1356, 1427	850	650	-
(NH4)3[Ir(NO2)6]	1337, 1379	827	657	3261

Таблица 5. Полосы поглощения в ИК-спектрах полученных солей гексанитроиридатов.



Рисунок 11 Дифрактограммы солей М₃[Ir(NO₂)₆] (M= Na, K, NH₄⁺) (сплошные линии) в сравнении с теоретическими (пунктирные линии).

3.2 Приготовление гексанитроиридатов обогащенных изотопом ¹⁵N

Первоначально, для получения $[Ir(^{15}NO_2)_6]^{3-}$ использовали прямой метод синтеза из гексахлороиридатов и нитрита натрия, описанный выше. В этом случае на стадии восстановления $[IrCl_6]^{2-}$ в $[IrCl_6]^{3-}$ использовали нитрит натрия с природным содержанием изотопа ^{15}N , а затем в раствор вводили изотопно-обогащенный Na¹⁵NO₂ (содержание изотопа ^{15}N в реактиве порядка 95,2%) и проводили гидротермальную обработку раствора. Из полученной таким образом соли Na₃[Ir($^{15}NO_2$)₆] далее могли быть синтезированы соединения K₃[Ir($^{15}NO_2$)₆] и (NH₄)₃[Ir($^{15}NO_2$)₆] посредством осаждения растворами хлоридов калия или аммония соответственно. Необходимость поддержания концентрации нитрит-анионов в большом избытке относительно хлорокомплекса иридия в ходе гидротермальной обработки приводило к очень большим затратам обогащенного изотопом ^{15}N реактива NaNO₂. Поэтому, было решено изучить возможность получения изотопно-обогащенного препарата Na₃[Ir(NO₂)₆] посредством обмена в системе Na₃[Ir(NO₂)₆]-Na¹⁵NO₂-H₂O согласно реакции (1).

$$[Ir(NO_2)_6]^{3-} + {}^{15}NO_2^{-} = [Ir({}^{15}NO_2)_n(NO_2)_{6-n}]^{3-} + NO_2^{-}$$
(1)

Исследование обменного процесса проводили с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах 15 N, для этого был приготовлен раствор, содержащий Na₃[Ir(NO₂)₆] и нитрит натрия, обогащенный изотопом 15 N (содержание изотопа 15 N в реактиве порядка 95,2%). Раствор готовили из расчета мольного отношения Ir к 15 N равного 1:2, таким образом, суммарное

отношение изотопов ¹⁴N к ¹⁵N составило 1:3. Поскольку при комнатной температуре процесс протекал крайне медленно, то для его ускорения раствор термостатировали при температуре 90°С. Ход обменного процесса отслеживали с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹⁵N (Рисунок 12). В спектрах были обнаружены две полосы при 233 и 55,7 м.д., относящиеся к ¹⁵N нитрит-аниону и соединению [Ir(¹⁵NO₂)(NO₂)₅]³⁻ с одним координированным ¹⁵N нитролигандом в составе гексанитроиридат-аниона.



Рисунок 12 A) Спектры ЯМР ¹⁵N водного раствора Na₃[Ir(NO₂)₆]+Na¹⁵NO₂. a) свежеприготовленный раствор, б) нагревание в течение 24 часов, в) 48 часов и г) 154 ч. Красные цифры соответствуют изменению отношения интегральных интенсивностей сигналов от Na¹⁵NO₂ и Na₃[Ir(¹⁵NO₂)₆]. Б) Динамика ¹⁵N изотопного обогащения аниона $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$. C (Ir) = 0,19M, C(¹⁵NO₂⁻) = 0,35M

В самом начале реакции изотоп ¹⁵N находился преимущественно в составе свободных нитрит-анионов, в то время как в гексанитроиридат-анионе доля изотопа ¹⁵N находилась на уровне природного содержания. Выдерживание раствора при 90°C приводило к постепенному перераспределению изотопа ¹⁵N между координированными и некоординированными нитрит-анионами, что отражалось в изменении отношения интегральной интенсивности сигналов этих форм. На ряду с основным сигналом, с химическим сдвигом при 55,7 м.д., в спектрах постепенно появлялись сигналы при 57,3 м.д. и 54,7 м.д. По всей видимости, их можно отнести к формам *цис-* и *транс-*[$Ir(^{15}NO_2)_2(NO_2)_4$]³⁻ - двум изотопомерам, образующимся в ходе обогащения

 $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$ изотопом ¹⁵N. В таком случае, исходя из теории вероятности, первый, более интенсивный синглет при 57,3 м.д. относится к *цис*- $[Ir(^{15}NO_2)_2(NO_2)_4]^{3-}$, а менее интенсивный к соединению *транс*- $[Ir(^{15}NO_2)_2(NO_2)_4]^{3-}$.

При температуре 90°С система достигает равновесного распределения между координированными и свободными ¹⁵NO₂⁻ анионами за 150 часов. Итоговое обогащение по изотопу ¹⁵N для Na₃[Ir(NO₂)₆] составляет 23%. Кинетическая кривая изотопного обмена [Ir(NO₂)₆]³⁻<=>NO₂⁻ хорошо описывается кинетикой первого порядка, с величиной константы скорости равной (6,0±0,3)·10⁻⁶ с⁻¹.

Таким образом, было установлено, что посредством обмена в системе $Na_3[Ir(NO_2)_6]$ - $Na^{15}NO_2$ -H₂O могут быть приготовлены обогащенные изотопом ¹⁵N препараты $Na_3[Ir(NO_2)_6]$. Полученные результаты имеют не только практическую важность, так как позволяют существенно снизить затраты $Na^{15}NO_2$ реактива в ходе приготовления изотопно-обогащенного $Na_3[Ir(^{15}NO_2)_6]$, но и фундаментальную, так как исследования лигандного обмена в нитрокомплексах иридия ранее в литературе представлены не были.

3.3. Синтез и исследование гран-[Ir(H2O)3(NO2)3]

3.3.1. Приготовление растворов нитроаквакомплексов иридия путем гидролиза гексанитроиридатов щелочных металлов

В работе Коренева и др. [28] была описана методика синтеза *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], заключающаяся в длительном кипячении калиевых и натриевых солей [Ir(NO₂)₆]³⁻ в водных растворах минеральных кислот (0,1 М серная, азотная, хлорная кислоты). В первую очередь нами было предпринято систематическое изучение данного подхода, с целью установления влияния природы используемых для синтеза кислот, а также для достижения воспроизводимых результатов и установления оптимального набора методов, удобных для надежной характеризации образующихся в растворе форм комплексов иридия. Кроме того, в литературе не имеется данных о возможности получения нитроаквакомплексов иридия в случае использования сульфаминовой кислоты.

Навеску соли K₃[Ir(NO₂)₆] помещали в 0,1 М раствор минеральной кислоты, при этом мольное отношение Ir к H⁺ в растворе составляло 1:3. Полученную суспензию кипятили с обратным холодильником в течение длительного времени, в ходе этого происходило выделение бурого газа с характерным запахом NO₂. Так как гексанитроиридат калия является плохо растворимым в воде соединением, то о завершении процесса акватации K₃[Ir(NO₂)₆] можно было судить по растворению осадка соли. При этом получаемые таким образом растворы имели

бледно-желтую окраску, а pH растворов был в диапазоне 1–2. Исследование полученных растворов методом электронной спектроскопии показало появление интенсивной полосы с максимумом при 260 нм, которая соответствует π - π * переходам между NO₂-центрированными орбиталями лигандов (Рисунок 13А).

Для исследования продуктов гидролиза гексанитроиридата калия был использован метод ЯМР на ядрах ¹⁵N. В качестве стартового соединения использовали соль K₃[Ir(¹⁵NO₂)₆] (изотопное обогащение по ¹⁵N порядка 95 %), которую кипятили в растворах минеральных кислот (Рисунок 13Б). По данным ¹⁵N ЯМР спектроскопии, наблюдаемая картина действительно согласуется с результатами, представленными в работе [28]. В спектрах получаемых растворов были обнаружены два сигнала: более интенсивный при 14,7 м.д. был отнесен к *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], а менее интенсивный при 0 м.д. к NO₃⁻ аниону азотной кислоты [142]. Появление нитрат-аниона даже в случае хлорной, а не азотной кислоты (в качестве источника протонов) связано с диспропорционированием азотистой кислоты, образующейся при замещении нитролигандов в координационной сфере иридия (**2-3**). Так как в комплексе *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] все три нитролиганда эквивалентны (расположены против молекул воды), то в спектре ЯМР ¹⁵N ему соответствует один сигнал. При этом, соотношение интегральных интенсивностей сигналов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] и NO₃⁻ (3 к 1), в случае применения хлорной или серной кислот, полностью согласуется с предполагаемой схемой процесса (**2**).

$$[Ir(NO_2)_6]^{3-} + 3H^+ + 2H_2O = [Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] + 2NO\uparrow + HNO_3$$
(2)

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$
(3)

В работе [28] указано, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] является единственным продуктом гидролиза гексанитроиридата калия в кислой среде. Исследование полученных нами растворов методом ЯМР на ядрах ¹⁵N подтвердило, что данное соединение действительно является основным продуктом реакции. Такое селективное замещение трех нитролигандов в гомолептическом анионном комплексе иридия определяется сильным *mpaнc*-эффектом со стороны нитролигандов, что делает более выгодным замещение по координате NO₂-Ir-NO₂. При этом прочность связи Ir-NO₂, а также слабое *mpaнc*-влияние аквалигандов приводит к тому, что процесс останавливается на тринитротриаквакомплексе иридия(III). Для сравнения, в случае более лабильных нитрокомплексов родия, при длительном нагревании возможно образование даже четырех замещенного [Rh(H₂O)₄(NO₂)₂]⁺ комплекса [50].



Рисунок 13. А) УФ-ВИД спектр раствора, после 5 часов кипячения $K_3[Ir(NO_2)_6]$ в 0,1 M растворе HClO₄, C(Ir) = $3 \cdot 10^{-4}$ M Б) Спектр ЯМР ¹⁵N раствора, полученного при кипячении $K_3[Ir(^{15}NO_2)_6]$ в 0,1 M растворе HClO₄ (C(Ir) = 0,1 M). Цифры соответствуют отношению интегральных интенсивностей сигналов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (14,7 м.д.) и NO₃⁻ (0 м.д.).

В то же время, даже при длительном нагревании K₃[Ir(NO₂)₆] в растворах минеральных кислот (5 и более часов) в спектрах ¹⁵N ЯМР (Рисунок 14) могут присутствовать два малоинтенсивных сигнала при 51,7 и 15,6 м.д., которые были отнесены нитроаквакомплексу иридия вида *цис*-[Ir(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻ [142]. В этом комплексе два нитролиганда расположены на координате нитрит-нитрит, а оставшиеся два против молекул воды, что соответствует двум сигналам равной интенсивности в спектре ЯМР на ядрах ¹⁵N. Было установлено, что сохранение этой формы в растворе наблюдается независимо от типа используемой кислоты. Появление цис- $[Ir(NO_2)_4(H_2O)_2]^-$ можно объяснить ступенчатым характером реакции отщепления нитролигандов от исходного гексанитритного комплекса, а также, предполагая, что все нитроаквакомплексы иридия имеют достаточно высокую растворимость в воде. Интересно отметить, что в растворах, полученных кипячением гексанитроиридата калия в разбавленных минеральных кислотах, нам не удалось зафиксировать монозамещенный пентанитроаквакомплекс иридия. По всей видимости это связано с его быстрым преобразованием в ди- и триаквакомплексы. Несмотря на то, что метод ЯМР спектроскопии на ядрах 15 N в случае нитроаквакомплексов несет богатую информацию о структуре соединений и является неразрушающим методом, он требует приготовления изотопно-обогащенных препаратов и длительного времени накопления сигнала даже при высокой концентрации реагентов в растворе. Кроме того, этот метод не предоставляет прямых данных о брутто составе продуктов реакции. Поэтому, с целью дополнения и

подтверждения данных полученных с помощью ЯМР спектроскопии, мы провели подбор оптимальных условий для изучения растворов АНК методом электроспрей масс-спектрометрии. Основной проблемой исследования таких объектов являлась интенсивная фрагментация комплексных форм в ходе ионизации, что приводило к потере информации об исходном брутто составе. Было определено, что оптимальными условиями для регистрации масс-спектров АНК являлись сравнительно низкая температура в испарительной камере ($T = 50-100^{\circ}C$) и невысокое напряжение на фрагменторе (50–100 В). В отличие от отрицательно заряженных форм иридия вида [$Ir(H_2O)_{6-n}(NO_2)_n$]ⁿ⁻³, где n = 6-4, основной продукт акватации - *гран*-[$Ir(H_2O)_3(NO_2)_3$] является электронейтральным соединением поэтому все регистрируемые в масс-спектрах сигналы, относящиеся к данному комплексу, соответствовали продуктам отщепления или присоединения заряженных частиц к этому комплексу (Рисунок 15).



Рисунок 14. Спектры ЯМР ¹⁵N растворов *гран*-[Ir(NO₂)₃(H₂O)₃], полученных в 0,1 M NH₂SO₃H и HClO₄, голубым цветом выделены сигналы, соответствующие *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], красным - *цис*-[Ir(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻. Спектр для раствора с сульфаминовой кислотой сдвинут на 5 м.д. для большей наглядности. C(Ir) = 0,15 M

Например, растворе *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], приготовленном при В кипячении гексанитроиридата калия в 0,1 М азотной кислоте, в негативной моде масс-спектра доминировали соответствующие отрицательно заряженным сигналы, аддуктам тринитротриакваиридия с нитрат-анионом $\{[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3](NO_3)\}$ (446 г/моль), и нитратом калия (547, 648, 749 г/моль). В случае спектров в положительной моде не удавалось обнаружить каких-либо хорошо различимых сигналов, соответствующих положительно заряженным формам

АНК. Таким образом, масс-спектрометрия подтверждает наше предположение о том, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] является основным продуктом акватации гексанитроиридата калия.



Рисунок 15. Масс-спектр раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], полученного кипячением суспензии К₃[Ir(NO₂)₆] в 0,1 М азотной кислоте.

Несмотря на то, что в работе [28] отмечалось, что для растворения навески $K_3[Ir(NO_2)_6]$ в растворах 0,1 М минеральных кислот (азотная, хлорная, серная кислоты) требуется порядка одного часа, наши эксперименты показали, что для этого было необходимо нагревать смесь в течение 4-5 часов при температуре кипения смеси. Причем даже переход к гидротермальным условиям не способствовал существенному ускорению гидролиза $K_3[Ir(NO_2)_6]$. Даже при температуре в 140 °С для растворения гексанитроиридата калия требовалось порядка 3–4 часов нагревания.

В случае гексанитроиридата калия можно предположить два фактора, лимитирующих акватацию нитрокомплекса: а) низкая растворимость самого соединения в воде и б) малая скорость реакции акватации нитрокомплексов иридия. Для того чтобы исключить фактор низкой растворимости гексанитроиридата калия были проведены эксперименты с использованием хорошо растворимой в воде соли Na₃[Ir(NO₂)₆].

Поскольку в случае гексанитроиридата натрия реакция протекала в растворе, то за ходом акватации было удобно следить с помощью спектрофотометрии по нарастанию полосы поглощения при 260 нм. Пример соответствующей кинетической кривой, представлен на

(Рисунок 16). Несмотря на то, что процесс акватации в этом случае не был ограничен растворимостью реагентов, видно, что для завершения реакции (выход кривой на плато), как и ранее, требовалось порядка 4–5 часов. При этом, было установлено, что скорость возрастания полосы поглощения, соответствующей появлению нитроаквакомплексов иридия в растворе, постепенно уменьшалась, но четкой временной зависимости этого процесса нам установить не удалось.



Рисунок 16. График изменения оптической плотности раствора при кипячении Na₃[Ir(NO₂)₆] в 0,1 M HClO₄ (C(Ir) = $3 \cdot 10^{-4}$ M).

Также процесс акватации гексанитроиридата натрия был изучен с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹⁵N. Для этого были подготовлены образцы после 15 минут, 1 часа и 5 часов кипячения Na₃[Ir(¹⁵NO₂)₆] в разбавленной азотной кислоте. После 15 минут нагревания в ЯМР спектре раствора были обнаружены 7 интенсивных сигналов, относящихся к различным нитрокомплексам иридия и NO₃⁻ аниону (0 м.д.) (Рисунок 17). Сигнал при 55,8 м.д. соответствовал исходному аниону [Ir(NO₂)₆]³⁻, а малоинтенсивный сигнал при 14,7 м.д. - конечному продукту реакции *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Сигналы при 15,6 и 51,7 м.д. отнесены к форме *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. В отличие от ранее описанных спектров, в данном случае интегральных интенсивностей этих сигналов. Оно оказалось равно 1, что согласуется с предполагаемой геометрией для *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. Два оставшихся сигнала при 17,4 и 52,6 м.д., учитывая соотношение сигналов (1 к 4), а также смещение их химических сдвигов в область более слабого поля по отношению к три- и ди-замещенным нитроаквакомплексам иридия, были отнесены к форме [Ir(H₂O)(NO₂)₅]²⁻.

При более длительном нагревании раствора гексанитроиридата натрия (1 час), в спектре $\rm SMP^{15}N$ полностью исчезал сигнал, относящийся к гексанитроиридат-аниону, а соотношение форм нитроаквакомплексов иридия в растворе перераспределялось таким образом, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] становился основным продуктом реакции, доля которого при более длительном нагревании (5 часов) приближалась к 100%.



Рисунок 17. Спектры ЯМР¹⁵N раствора Na₃[Ir(¹⁵NO₂)₆] в 0,1М HNO₃ после а) 15 минут, б) 1 часа и в) 5 часов кипячения. Голубой цвет - *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], красный - *цис*-[Ir(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻, зеленый - [Ir(H₂O)(NO₂)₅]²⁻, фиолетовый - [Ir(NO₂)₆]³⁻. Смещение спектров относительно а) составляет 5 м.д и 10 м.д. соответственно. C(Ir)=0,15M

Таким образом, исследование гидролиза гексанитроиридата натрия показало, что даже в случае хорошо растворимой соли для завершения процесса требуется длительное кипячение в течение нескольких часов. Следовательно, низкая скорость гидролиза гексанитроиридатов(III) лимитируется не растворимостью его солей, а связана с кинетической инертностью нитрокомплексов иридия.

Далее, процесс гидролиза гексанитроиридат-аниона был рассмотрен в присутствии сульфаминовой кислоты. Ее рассмотрение было интересно для нас тем, что в этом случае возможно промотирование реакции за счет конпропорционирования азотистой кислоты с сульфаминат-анионом (4).

$$[Ir(NO_{2})_{6}]^{3-} + 3NH_{2}SO_{3}H = [Ir(H_{2}O)_{3}(NO_{2})_{3}] + 3HSO_{4}^{-} + 3N_{2}\uparrow$$
(4)

Однако, экспериментально было установлено, что подобная замена не приводила к существенному ускорению процесса растворения К₃[Ir(NO₂)₆], для завершения реакции также

требовалось порядка 4–5 часов при температуре кипячения суспензии. Образующиеся растворы, как и в случае с другими минеральными кислотами, имели бледно-желтую окраску, а pH находился в диапазоне 1–2. С другой стороны, в ходе кипячения не наблюдалось образование бурого газа NO₂, как это было ранее, что согласуется с предположением о протекании конпропорционирования.

По данным ЯМР на ядрах ¹⁵N для растворов, полученных в присутствии сульфаминовой кислоты форма *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (14,7 м.д.) является основным продуктом реакции (Рисунок 18), однако и в этом случае в растворах может присутствовать форма *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻ (Рисунок 14). При этом, в спектре не наблюдалось сигнала, соответствующего свободному нитрат-аниона (0 м.д,), что связано с конпропорционированием NO₂⁻ лигандов и сульфаминат-анионами с образованием молекулярного N₂, при этом в растворе накапливался гидросульфат-анион.

В случае серной и сульфаминовой кислот, было установлено, что при длительном хранении полученные нитроаквакомплексы иридия могут вступать в реакцию с этими кислотами, что хорошо видно по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ¹⁵N (Рисунок 18). Для сравнения, в случае растворов, полученных с применением азотной кислоты, по данным ЯМР не наблюдалось существенных изменений, даже спустя год хранения при комнатной температуре. Подобный процесс взаимодействия с серной и сульфаминовой кислотами был также описан и для других нитроаквакомплексов МПГ [50].



Рисунок 18. Спектры ЯМР ¹⁵N для раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], полученного в присутствии NH₂SO₃H. а) свежеприготовленный раствор, б) раствор после 3 месяцев хранения при комнатной температуре. Спектр б) смещен относительно а) на 5 м.д.

В отличие от гексанитроиридатов калия и натрия, аммонийная соль может быть рассмотрена как однокомпонентный аналог системы $M_3[Ir(NO_2)_6]+NH_2SO_3H$. В этом случае катионы аммония также могут вступать в реакцию конпропорционирования с нитролигандами, исходя их чего можно ожидать стехиометрического протекания реакции с образованием тринитротриаквакомплекса иридия и молекулярного азота (5).

$$(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6] \to [Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] + 3N_2\uparrow + 3H_2O$$
(5)

В связи с этим для (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] мы ожидали существенного отличия характера гидролиза и поэтому рассмотрение этих процессов было вынесено в отдельный раздел.

3.3.2. Приготовление растворов нитроаквакомплексов иридия путем гидролиза гексанитроиридата аммония

3.3.2.1 Гидролиз (NH4)3[Ir(NO2)6] при температуре кипения водных растворов

Для начала, исследование гидролиза (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] проводили в 0,1М растворе азотной кислоты при температуре кипения смеси. Было установлено, что по сравнению с гексанитроиридатом калия растворение соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] происходит значительно быстрее. Так, уже после 15–20 минут нагревания смеси происходило образование бесцветного раствора, при охлаждении которого, однако, наблюдалось выпадение белого осадка (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] (по данным РФА). В случае более длительного нагревания, (1–2 часа) происходило слабое изменение окраски раствора с бесцветной на бледно-желтую, а при охлаждении уже не наблюдалось выпадение (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆]. Далее, для удобства, полученные при акватации (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в растворах азотной кислоты образцы будут обозначены как **АHK_HNO₃**.

По данным ¹⁵N ЯМР спектроскопии после 15 минут кипячения в спектре **АНК_HNO**³ (растворы были приготовлены из соли (NH₄)₃[Ir(¹⁵NO₂)₆] с изотопным обогащением по ¹⁵N = 23 ат.%) были обнаружены 6 интенсивных сигналов: при 14,7 м.д. (*гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]), 15,6 и 57,6 м.д. (*цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻), 17,4 и 52,6 м.д., относящиеся к [Ir(H₂O)(NO₂)₅]²⁻, а также сигнал при 0 м.д., соответствующий NO₃⁻ аниону (Рисунок 19А). Ранее эти же сигналы наблюдали в спектре раствора Na₃[Ir(NO₂)₆] после аналогичной процедуры кипячения в течение 15 минут. В то же время, в растворе **АНК_HNO**₃ не был обнаружен сигнал при 55,8 м.д., соответствующей гексанитроиридат-аниону, поскольку непрореагировавший гексанитроиридат аммония при остывании раствора выпадал в осадок.

Полученный после 15 минут нагревания раствор **АНК_НNO3** также был изучен методом электроспрей масс-спектрометрии. В диапазоне 300–1000 m/z в масс-спектрах растворов **АНК_HNO3** (анионная мода) можно выделить две группы сигналов, которые согласно характерному изотопному распределению (иридий имеет два стабильных изотопа: ¹⁹¹Ir 37,3 ат. % и ¹⁹³Ir 62,7 ат. %) относятся к частицам, включающим один (350–450 m/z) или два (650–800 m/z) атома иридия (Pucyнok 21A). В отличие от растворов приготовленных растворением солей Na₃[Ir(NO₂)₆] и K₃[Ir(NO₂)₆], для **АНК_HNO3** наблюдалась более сильная фрагментация комплексных частиц, что выражалось в частичной или полной потере молекул воды в наблюдаемых аддуктах нитроаквакомплексов. Например, в масс-спектре раствора **АНК_HNO3**, полученного после 15 минут кипячения, в области 360-460 m/z была обнаружена серия интенсивных сигналов, относящихся к различным фрагментам АНК, таким как {[Ir(NO₂)₄]⁻}, {[Ir(NO₂)₅(H₃O)]⁻} {[Ir(NO₂)₅(H₂O)](NO₃)⁻} (Рисунок 19Б).



Рисунок 19. А) Спектры ЯМР ¹⁵N растворов АНК_НNO₃, полученных при кипячении в течение а) 15 минут, б) 1 часа и в) 5 часов. Б) Масс-спектр раствора АНК_HNO₃, полученного после 15 минут кипячения. Голубой цвет - *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] или его фрагменты, красный - *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻, зеленым - [Ir(H₂O)(NO₂)₅]²⁻.

При дальнейшем кипячении растворов АНК_HNO₃ (в течение 1 и 5 часов) по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ¹⁵N происходит постепенное исчезновение сначала сигналов от моноаквакомплекса иридия $[Ir(H_2O)(NO_2)_5]^{2-}$, а затем и практически полное исчезновение сигналов *цис*- $[Ir(H_2O)_2(NO_2)_4]$, в то время как сигнал *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ становится доминирующим в спектре (Рисунок 19А). Однако, стоит отметить, на ряду с интенсивным сигналом тринитротриаквакомплекса, в спектре можно было обнаружить три малоинтенсивных

сигнала (менее 5% от общей интегральной интенсивности), расположенные при 39, 30 и 12 м.д., отнесение которых мы рассмотрим далее в работе.

3.3.2.2. Гидролиз (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в гидротермальных условиях

В отличие от гексанитроиридатов калия и натрия в случае аммонийной соли переход к гидротермальным условиям привел к существенному ускорению процесса акватации. Растворение (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] наблюдалось уже после 10–15 минут нагревания при температуре в 120 °C. Образующиеся растворы обладали бледно-желтой окраской, а при охлаждении не наблюдалось выпадение осадка гексанитроиридата аммония.

Исследование полученных в гидротермальных условиях растворов **АНК_HNO**³ методом ЯМР на ядрах ¹⁵N показало, что уже после 15 минут нагревания при 120°C, доминирующей формой иридия в растворе являлся *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], на ряду с этим в спектре также присутствовали сигналы формы *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻, однако доля этой формы уже не превышала 15 % (Рисунок 20А). При нагревании раствора в течение 1 часа сигналы от тетранитродиаквакомплекса иридия полностью исчезали.



Рисунок 20. А) Спектры ¹⁵N ЯМР растворов АНК_НNO₃, нагретых при температуре в 120 °С в течение а) 15 минут и б) 1 часа. Б) Спектры ЯМР ¹⁵N растворов АНК_HNO₃ (120 °С, 1 час) а) Ir:H⁺ = 1:1, б) 1:2, в) 1:3. Голубым цветом выделены сигналы, соответствующие *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], красным - *цис*-[Ir(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻, зеленым – NO₃⁻. Цифрами отмечены относительные интегральные интенсивности сигналов. Начиная от а) спектры смещены на 4

В масс-спектре раствора **АНК_HNO**₃, полученного после 15 минут нагревания, были обнаружены сигналы, относящиеся как тринитротриаквакомплексу, так и *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻ (Рисунок 21A,B), а после нагревания в течение 1 часа наблюдалось исчезновение сигналов, относящихся к диаквакомплексу иридия.



Рисунок 21. Электроспрей масс-спектры растворов АНК, полученные при гидролизе соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆]. А) Масс-спектр раствора **АНК_HNO**₃ (120 °C, 1 час), выделенные сигналы относятся к наиболее часто наблюдаемым аддуктам *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. На рисунках Б) и В) показаны спектры растворов **АНК_H2O** и **АНК_HNO**₃, соответственно. Кривые *a* - 15 минут нагревания, кривые *б* – 5 часов нагревания для **АНК_H2O** и 1 час для **АНК_HNO**₃. Светло-серый цвет – продукты фрагментации *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], темно-серый - *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻

Было установлено, что в гидротермальных условиях скорость растворения не демонстрировала выраженной зависимости от мольного соотношения Ir:H⁺ в растворе. Например, на растворение 100 мг гексанитроиридата аммония при температуре 120 °C

требовалось одинаковое время для мольных соотношений иридия к кислоте равных 1:3 и 1:1 (около 15 минут). Исследование полученных растворов **АНК_HNO**₃ методом ЯМР ¹⁵N показало, что варьирование соотношения иридия к кислоте также не приводит к существенному изменению распределения форм нитроаквакомплексов иридия в растворе (Рисунок 20Б). Таким образом, сопоставляя полученные данные, можно предположить, что в случае гидролиза $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ в кислой среде имеют место одновременно акватация гексанитроиридат-аниона по реакции (**2**), сопровождающейся образованием бурого газа NO₂, и реакция конпропорционирования нитролигандов с катионами аммония согласно уравнению (**5**).

Сам процесс конпропорционирования катионов аммония и нитролигандов соединения $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ не должен требовать присутствия в системе кислот, поэтому мы также рассмотрели возможность гидротермального растворения гексанитроиридата непосредственно в воде, без добавления кислот. Далее в работе такие растворы будут обозначены как **AHK_H2O**. Было установлено, что в таких условиях растворение $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ происходило значительно медленнее, чем в случае кислых растворов. Причем, наблюдалась сильная зависимость скорости растворения $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ от температуры. При температуре 140°C растворение гексанитроиридата аммония (100 мг) протекало за один час, а при снижении температуры до 120°C на это требовалось уже порядка 4–5 часов. В отличие от **AHK_HNO**3 растворов, в данном случае, при нагревании смеси не наблюдалось образование NO₂. По завершении реакции рН растворов находился в диапазоне 2,5–3,5, а сами растворы обладали более насыщенным желтым цветом, чем **AHK_HNO**3 растворы. Для исследования продуктов акватации гексанитроиридата аммония в воде, были рассмотрены растворы **AHK_H2O**, полученные нагреванием водной суспензии (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] при температуре 140 °C и выдержанные при этой температуре в течение 15 минут и 5 часов после полного растворения осадка комплекса.

В спектре ЯМР ¹⁵N раствора после 15 минут нагревания было обнаружено большое количество сигналов в диапазоне от 10–60 м.д. (Рисунок 22). Соединение *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] как и ранее является основным продуктом реакции, кроме того были обнаружены интенсивные сигналы *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻, а также сигнал при 0 м.д. от свободных нитрат-анионов. При этом сигналов пентанитроаквакомплекса иридия в спектре обнаружено не было. Остальные сигналы, ранее охарактеризованы не были, и судя по их положению в спектре (20-40 м.д.) они не могут быть отнесены к формам [Ir(H₂O)_{6-n}(NO₂)_n]³⁻ⁿ. Среди них можно выделить три наиболее интенсивных сигнала, находящихся при 39, 30 и 12 м.д., ранее они также были обнаружены в **АНК_НNO**₃ растворах, однако в случае **АНК_H2O** растворов их относительная интегральная интегральная интенсивность значительно выше.

Более длительное нагревание растворов **АНК_H2O** (5 ч, 140°C), по данным ЯМР на ¹⁵N, позволило повысить долю формы *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в растворе, о чем говорит увеличение относительной интегральной интенсивности сигнала при 14,7 м.д., однако, даже в этом случае, в спектре раствора сохраняется множество сигналов побочных продуктов реакции, в том числе сигналы диаквакомплекса *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. В спектрах ЯМР на ядрах ¹⁴N для растворов **АНК_H2O** после 5 часов нагревания был обнаружен сигнал с тонкой структурой квинтета при - 357 м.д., соответствующий катиону аммония (**Приложение 5**).



Рисунок 22. Спектры ЯМР ¹⁵N для растворов АНК_H2O (140 °C) после а) 15 минут и б) 5 часов нагревания. Голубой цвет - *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], красным - *цис*-[Ir(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻, красный - *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. Широкие голубые полосы – области расположения сигналов, относящихся к определенной координации нитролигандов в нитроаквакомплексах иридия.

Основываясь на данных, представленных в книге Федотова [142], сигналы нитролигандов, представленные в ¹⁵N ЯМР спектрах **АНК_H₂O** растворов, можно сгруппировать в две группы. В диапазоне от 40 до 70 м.д. располагаются сигналы, соответствующие NO_2^- лигандам в *транс*положении к другим нитролигандам, а в диапазоне от 10 до 20 м.д. преимущественно расположены сигналы от NO_2^- лигандов, находящихся в *транс*-положении к аквалигандам. Переходные значения химического сдвига (20-40 м.д.) в литературе описаны хуже, но по всей видимости, они могут быть приписаны NO_2^- лигандам, координированным против

гидроксолигандов [28]. В этом диапазоне также можно предположить появление сигналов, относящихся к координации нитролигандов напротив нитритолигандов, выступающих в качестве мостиков между атомами иридия в би- или полиядерных нитрокомплексах. Примеры подобных соединений были описаны для платины [143,144]. Основываясь на этих данных, можно предположить, что вышеописанные сигналы при 39, 30 и 12 м.д могут относится к продуктам конденсации АНК – полиядерным комплекса иридия с мостиковыми ОН⁻ или NO₂⁻ лигандами.

По данным масс-спектрометрии, для **АНК_H2O** (15 минут, 140 °C) в областях 350-450 m/z, и 650-800 m/z, преимущественно, были обнаружены сигналы, относятся к аддуктам *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (Рисунок 21Б,Таблица 6). Также были установлены продукты фрагментации комплекса *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻, при этом фрагментов, указывающих на формы [Ir(H₂O)(NO₂)₅]²⁻ и [Ir(H₂O)₄(NO₂)₂]⁺ (спектры положительной моды) обнаружено не было. В сравнении с результатами после 15 минут, в масс-спектре раствора **АНК_H2O** после 5 часов нагревания практически полностью исчезали сигналы диаквакомплекса иридия.

Таблица 6. Типичные продукты фрагментации АНК, а также аддукты с NO₃⁻, наблюдаемые в спектрах электроспрей масс-спектрометрии (негативная мода) растворов АНК, полученных в гидротермальных условиях. В качестве ориентира в таблице указаны значения наиболее интенсивных линий в изотопном распределении каждого фрагмента.

Аддукт	m/z	Аддукт	m/z	Аддукт	m/z
$[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]NO_3^-$	447	$[Ir_2(H_2O)_5(OH)(NO_2)_6]^-$	767	$[Ir(H_2O)_2(NO_2)_4]^-$	413
$[Ir(H_2O)_2(NO_2)_3]NO_3^-$	429	$[Ir_2(H_2O)_4(OH)(NO_2)_6]^-$	749	[Ir(NO ₂) ₄] ⁻	377
$[Ir(H_2O)(NO_2)_3]NO_3^-$	411	$[Ir_2(H_2O)_3(OH)(NO_2)_6]^-$	731	$[Ir_2(H_2O)(OH)(NO_2)_6]^-$	695
[Ir(NO ₂) ₃]NO ₃ ⁻	393	[Ir ₂ (H ₂ O) ₂ (OH)(NO ₂) ₆] ⁻	713	[Ir ₂ (OH)(NO ₂) ₆] ⁻	677

В отличие от масс-спектров для растворов **АНК_HNO**₃, в случае **АНК_H**₂**O**, наряду с сигналами разнообразных фрагментов АНК, был обнаружен ряд сигналов (340-360 m/z) с трудно идентифицируемым изотопным распределением. Их большая ширина позволяет предположить, что они могут относиться к многозарядным аддуктам полиядерных нитрокомплексов Ir.

Изучение процесса акватации гексанитроиридат-аниона показало, что независимо от кислотности среды и катиона в исходной комплексной соли M₃[Ir(NO₂)₆], основным конечным продуктом реакции является молекулярный комплекс *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], а сам процесс протекает ступенчато с последовательным образованием форм [Ir(H₂O)(NO₂)₅]²⁻, *цис*-

[Ir(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻, *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Независимо от метода синтеза *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], получаемые растворы АНК стабильны при длительном хранении, однако, в ряде случаев возможно вхождение соответствующих кислотных остатков в координационную сферу иридия.

В случае солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где M = Na, K, для прохождения акватации гексанитроиридат-аниона необходимо наличие кислой среды реакционного раствора. В присутствии минеральных кислот наблюдается кислотно индуцируемый процесс акватации, приводящий к удалению нитролигандов из координационной сферы иридия в виде азотистой кислоты, диспропорционирующей в растворе. В случае присутствия сульфаминовой кислоты, вместо диспропорционирования азотистой кислоты происходит ее конпропорционирование с сульфаминат-анионами, вследствие чего в растворе накапливается не нитрат, а гидросульфатанионов.

Для $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$, процесс акватации возможен и при нейтральных значениях pH, но, при этом, на ряду с образованием *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] имеет место процесс конденсации нитроаквакомплексов иридия. Конденсация возможна только на начальном этапе образования АНК, так как для конечных кислых растворов ее не обнаружено, даже при длительном хранении растворов. Это может быть связано с тем, что на начальном этапе гидротермальной обработки $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ в отсутствии кислоты, образующиеся нитроаквакомплексы иридия оказываются частично депротонированными и, как следствие, могут подвергаться конденсации. При постепенном накоплении АНК происходит закисление среды раствора, протонирование гидрокослигандов и стабилизация АНК в виде мономеров. Подобное предположение хорошо согласуется, с наблюдаемым уменьшением доли продуктов конденсации при проведении аналогичного процесса акватации (NH4)3[Ir(NO₂)₆] в кислых растворах.

С точки зрения получения растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] наиболее удобными подходами оказались методы, включающие применение азотной кислоты, в этом случае не происходит накопления кислотных остатков, способных к взаимодействию с АНК, а также хлорсодержащих продуктов реакции.

При этом, способ, заключающийся в кипячении солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где M = Na или K, обладает рядом недостатков. В первую очередь, это необходимость длительного кипячения растворов для образования *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (порядка 4-5 часов). Кроме того, даже при длительном кипячении в получаемых растворах возможно присутствие примесей *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. Также получаемые растворы оказываются загрязнены катионами натрия или калия. В то же время замена катионов щелочных металлов на аммоний и переход к гидротермальным условиям, напротив, способствуют ускорению акватации гексанитроиридат-

аниона и позволяют получить водорастворимую систему, содержащую только иридий и термически легко удаляемые аммоний, нитрит и нитрат.

Таким образом гидротермальная обработка (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в 0,3 М растворе HNO₃ была определена как наиболее удобный и быстрый способ синтеза *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].

3.4. Изучение свойств гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]

Из работы [28] известно, что тринитротриаквакомплекс иридия(III), ведет себя как слабая многоосновная кислота. На (Рисунокок 23, **Приложение 6**) представлены результаты совместного спектрофотометрического и pH-метрического титрования раствора *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ гидроксидом натрия (раствор получен кипячением суспензии K₃[Ir(NO₂)₆] в 0,1 М HNO₃ в течение 5 часов). В ходе титрования наблюдается постепенное увеличение интенсивности, а также батохромный сдвиг полосы поглощения при 260 нм, относящейся к тринитротриаквакомплексу иридия. На дифференциальной кривой pH-метрического титрования можно выделить отдельные ступени: сначала происходит нейтрализация сильной кислоты, а затем двух протонов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Отщепление третьего протона в условиях данного титрования наблюдать не удалось, по всей видимости, вследствие недостижимости нужного значения pH (низкие концентрации анализируемого соединения и титранта).



Рисунок 23. Спектрофотометрическое и pH-метрическое титрование *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] гидроксидом натрия (C(Ir) = $3,3\cdot10^{-4}$ M, C(NaOH) = 0,100 M)

Ранее было показано, что в случае аквакомплекса иридия *гран*-[Ir(H₂O)₃Cp*]²⁺ происходит значительное увеличение скорости обмена аквалигандов в сравнении с гексааквакомплексом

иридия(III) [52]. Так как нитролиганды, как и пентаметилциклопентадиенил являются акцепторными лигандами, то в случае *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] также можно ожидать значительного увеличения скорости обмена аквалигандов по сравнению с [Ir(H₂O)₆]³⁺.

Для исследования скорости обмена аквалигандов в тринитротриаквакомплексе иридия раствор **АНК_HNO**₃ (120 °C, 1 час) высушивали в токе воздуха и перерастворяли в тяжелой воде (¹⁸O-98 ат. %, ¹⁷O-1 ат. %, ¹⁶O-1 ат. %), содержащей 1 мольный процент $H_2^{17}O$. Исследование раствора методом ЯМР на ядрах ¹⁷O (50 °C) показало, что уже в течение первых десятков минут происходило появление широкого сигнала около -82 м.д., интенсивность которого постепенно возрастала (Рисунок 24). Анализ профиля этого сигнала позволяет описать его суперпозицией двух полос с центрами при 80 и 83 м.д. В ходе процесса, интенсивность полосы при 80 м.д. постепенно падала, а при 83 м.д. возрастала, при выдерживании раствора в течение суток она становилась единственной, наблюдаемой в спектре (кроме сигнала некоординированной $H_2^{17}O$ при 0 м.д.) (**Приложение 7**). Исходя из низкой концентрации ¹⁷O в растворе, предполагалось, что вероятность замещения в *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] сразу двух аквалигандов на $H_2^{17}O$ крайне маловероятна, поэтому обменный процесс может быть описан реакцией (6).

$$[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] + H_2^{17}O < ---> [Ir(H_2O)_2(H_2^{17}O)(NO_2)_3] + H_2O$$
(6)

Сигналы при -80 и -83 м.д., по всей видимости, относятся к изотопологам с одной координированной молекулой $H_2^{17}O$. В начале реакции, изотопный состав аквалигандов в комплексе *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] соответствовал природному содержанию, т.е. доминировал изотоп ¹⁶O. При выдерживании раствора происходило замещении аквалигандов на молекулы воды, включающие в свой состав изотопы ¹⁸O и ¹⁷O. Учитывая мольное соотношение изотопов в используемой для эксперимента тяжелой воде, наиболее вероятные продукты обмена, сигналы от которых мы можем наблюдать в спектре ЯМР, это соединения вида [Ir(H₂¹⁶O)₂(H₂¹⁷O)(NO₂)₃], [Ir(H₂¹⁶O)(H₂¹⁷O)(H₂¹⁸O)(NO₂)₃] и [Ir(H₂¹⁷O)(H₂¹⁸O)₂(NO₂)₃]. Причем, форма с двумя H₂¹⁶O лигандами очень быстро исчезает из раствора, вследствие чего мы наблюдаем только две, а не три формы кислорода в спектре.



Рисунок 24. А) Кривая накопления *гран*-[Ir(H₂O)₂(H₂¹⁷O)(NO₂)₃], полученная из результатов ЯМР спектроскопии на ядрах ¹⁷O. Б) Спектры ЯМР ¹⁷O для раствора **АНК_HNO**₃, полученные в ходе нагревания. Начальные условия эксперимента C(Ir) = 0,26 M, C(H₂¹⁸O) = 54,95 M,

 $C(H_2^{17}O) = 0,55 \text{ M}, T = 50^{\circ}C.$

Низкая концентрация ¹⁷О (1 мол. %) относительно ¹⁸О, способствовала тому, что при установлении равновесия H_2^{17} О оказывался только в малой доле *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Данный факт хорошо виден на практике исходя из соотношения интегральных интенсивностей от некоординированной H_2^{17} О и сигнала от *гран*-[Ir(H₂O)₂(H₂¹⁷O)(NO₂)₃] в спектрах ЯМР после двух суток выдерживания раствора при 50 °C (Рисунок 24Б). Таким образом, все реагенты в системе за исключением накапливаемого *гран*-[Ir(H₂O)₂(H₂¹⁷O)(NO₂)₃] находятся в большом избытке, следовательно их концентрации можно считать постоянными. В таких условиях кинетика изотопного обмена хорошо описывается в координатах псевдо-первого порядка (Рисунок 24А), согласно уравнению (7).

$$C = C_0 * (1 - \exp(-k_{eff} * t))$$
 (7)

Наблюдаемая константа изотопного обмена, в таком случае, составляет $(1,14 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ (50 °C), что существенно превосходит величину константы, наблюдаемую в случае [Ir(H₂O)₆]³⁺, но на несколько порядков ниже таковой для [Ir(H₂O)₃Cp*]²⁺ [51] (Таблица 1). Подобное различие между [Ir(H₂O)₃Cp*]²⁺ и *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] может объясняться не только отличием акцепторных свойств нитро и Cp* лигандов, но и различным влиянием этих лигандов на геометрию комплексов иридия. Так в случае пентаметилциклопентадиенила наблюдается в случае нитролигандов.

Гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] обладает очень хорошей растворимостью в воде, поэтому нам не удалось оценить пределы его растворимости. При высушивании его растворов происходило образование рентгеноаморфной стеклообразной массы, а перерастворение полученного твердого образца происходило вплоть до повторного загустевания растворов в стеклообразную массу. Настолько хорошая растворимость в воде способствует тому, что данное вещество хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, содержащих следовые количества воды, например, в спиртах и ацетоне. При этом, в абсолютном ацетоне (получен термическим разложением сольвата NaI·6(CH₃COCH₃) [145]) порошок *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], приготовленный высушиванием раствора **АНК HNO₃**·(1 час, 120 °C), не растворяется.

Так как для использования *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве предшественника для иридийсодержащих катализаторов было бы удобно получить это соединение в твердом виде, то было важно изучить оказывает ли влияние высушивание растворов АНК на свойства этого комплекса.

По данным масс-спектрометрии, приготовленные таким образом сухие препараты *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (высушенные в токе воздуха растворы **АНК_HNO₃**), даже после длительного хранения в твердом виде, не подвергаются существенному изменению. При перерастворении таких препаратов в воде, доминирующей формой в масс-спектрах также является соединение *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], а картина фрагментации нитроаквакомплексов иридия идентична наблюдаемой для свежеприготовленных растворов **АНК_HNO**₃. Высушенные препараты *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] рентгеноаморфны, однако, по результатам РФЭС, в спектре уровня Ir4*f* был обнаружен дублет с энергиями связей электронов Ir4*f*_{7/2} и Ir4*f*_{5/2} равными 63,8 и 66,9 эВ. Эти значения близки к наблюдаемым для соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆], что свидетельствует о том, что в ходе гидролиза гексанитроиридата аммония и при дальнейшем высушивании раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] не происходит окисление или восстановление иридия (Рисунок 25А).

Элементный анализ (CHN) порошка, полученного из **АНК_НNO**₃, показал, что содержание в препарате азота и водорода близко к составу, ожидаемому для *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ (Таблица 4). По данным ИК-спектроскопии, в спектре препарата обнаружена широкая полоса поглощения в области 3000–3500 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями связей (O-H) молекул воды, а также (N-H) катионов аммония, оставшихся после гидролиза (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] (Рисунок 25Б). Полосы поглощения при 1420 и 1327 см⁻¹ отнесены к валентным, а при 837 см⁻¹ к ножничным колебаниям связей в нитролигандах. Перекрывающиеся полосы поглощения в области 1500–1600 см⁻¹, по всей видимости, относятся к деформационным колебаниям связей (H-N-H) и (H-O-H) в катионе аммония, и в молекулах воды соответственно.



Рисунок 25. А) Ir4*f*_{7/2} область спектра РФЭС для гексанитроиридата аммония и высушенного раствора **АНК_HNO**₃. Б) ИК-спектры для тех же препаратов.

Термические свойства *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в восстановительной (He/H₂) и окислительной (Ar/O₂) атмосферах были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, сопряженной с масс-спектрометрией газообразных продуктов реакции. Было установлено, что в окислительной атмосфере дегидратация *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] происходит при температуре менее 150°C, после чего наблюдается удаление сначала одной, а затем оставшихся двух NO₂⁻ групп. Полное разложение образца до IrO₂ (57,0 масс. %) происходит при температуре менее 350°C (Рисунок 26А,Б). Доминирующие сигналы, регистрируемые в масс-спектрах (m/z=18, 28, 30, 46), согласно информации, представленной в базе данных масс-спектров NIST соответствуют продуктам фрагментации H₂O, NO₂⁻ в окислительной атмосфере.

В восстановительной атмосфере полное разложение до металлического иридия (остаточная масса 49,6 %) наблюдается при более низкой температуре, порядка 250°С (Рисунок 26В,Г). Для сравнения, в случае соединения (NH4)₃[IrCl₆], температура разложения в аналогичных условиях восстановительной атмосферы и при той же скорости нагрева составляет порядка 300 °С [146]. Профиль кривой потери массы в восстановительной атмосфере для *гран*- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$ ступенчатый и согласуется с последовательной потерей трех молекул воды и трех нитролигандов, однако, в этом случае, ступени разделены значительно хуже. Продукты фрагментации, наблюдаемые в масс-спектре, также соответствуют аква и нитролигандам.


Рисунок 26. Синхронный ТГ-МС анализ *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. А) Термогравиметрическая кривая и Б) масс-спектр для газообразных продуктов разложения в окислительной (O₂/Ar) атмосфере. В,Г) те же данные для восстановительной (H₂/He) атмосферы.

Для моделирования ситуации, когда гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] используются в качестве предшественника для получения иридийсодержащих материалов были подготовлены соответствующие образцы, изученные с помощью РФЭС. В качестве носителя использовали широко изученный модельный материал – оксид алюминия (Pural), который пропитали раствором *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (раствор АНК HNO₃, 120 °C, 1 час) из расчета 5 масс. % иридия. Затем, полученный материал прокалили при 400 °C на воздухе или в токе водорода. В случае образца, не подвергшегося прокаливанию, по данным РФЭС, спектр уровня Ir4f демонстрировал дублет с энергиями связей электронов Ir4f_{7/2} и Ir4f_{5/2} равными 63,8 и 66,8 эВ, аналогичный, обнаруженному в спектре высушенного раствора АНК НNO3 (Рисунок 27А). При прокаливании образца на воздухе, в спектре наблюдали дублет с энергией связей электронов $Ir4f_{7/2}$ и $Ir4f_{5/2}$ 62,8 и 65,7 эВ (Рисунок 27Б). Такие значения приписываются аморфному оксиду иридия (IrO_x) [109]. При прокаливании в восстановительной атмосфере на ряду с дублетом, соответствующим металлическому иридию (60,7 и 63,7 эВ), были также обнаружены энергии связей равные 62,0 и 65,0 эВ, что соответствует IrO₂ со структурой рутила (Рисунок 27В). Появление оксида иридия в образце, прокаленном в водороде, скорее всего, связано с окислением поверхности частиц металлического иридия на воздухе, уже после прокаливания.



Рисунок 27. Спектры РФЭС для А) материала, полученного сразу после пропитки оксида алюминия раствором *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], Б) после прокаливания этого материала на воздухе при 400 °C, В) после прокаливания в токе водорода при 400 °C.

3.5. Получение смешаннолигандных нитрокомплексов иридия из нитроаквакомплексов иридия

На начальном этапе исследований нам было крайне интересно выделить *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] или же другие нитроаквакомплексы в твердую фазу, пригодную для исследования с применением рентгеноструктурного и рентгенофазового методов анализа. Однако, как уже было сказано ранее, полное испарение растворов комплекса приводило к образованию стеклообразной гигроскопичной массы, легкорастворимой в минимальном количестве воды.

Нами были предприняты попытки выделить *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в твердую фазу с использованием различных макроциклических кавитандов. В ходе экспериментов были опробованы кукурбитурилы (CB[6] и CB[8]), циклодекстрин, 18-краун-6 и диаза-18-краун-6 эфиры, что не привело к образованию препаратов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Также были предприняты попытки кристаллизации гидроксонитроаквакомплексов иридия из щелочных растворов, содержащих катионы щелочных (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) и/или щелочноземельные (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) металлов. Однако, образующиеся осадки оказывались рентгеноаморфными независимо от метода кристаллизации и концентраций реагентов.

С другой стороны, достаточно высокая лабильность аквалигандов, найденная для в *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] опытах по исследованию обмена с изотопнообогащенной водой, позволяла надеяться на то, что замещение воды в координационной сфере иридия на различные лиганды может быть проведено в сравнительно мягких условиях и приведет к образованию

74

смешаннолигандных нитрокомплексов иридия в форме индивидуальных твердых фаз, доступных для исследования, в том числе, и рентгеноструктурным анализом. Дальнейшая часть этого раздела посвящена изучению реакционной способности *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в отношении замещения аквалигандов и исследованию продуктов таких реакций.

3.5.1. Синтез и исследование [Ir(H2O)(bpy)(NO2)3] (1)

Синтез гран-[Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] проводили, используя в качестве стартового реагента растворы гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] полученные кипячением гексанитроиридата(III) калия в разбавленной азотной кислоте. При проведении реакции было важно учитывать, что для успешного замещения аквалигандов рН реакционного раствора должен находиться в нейтральной области, так как в кислой среде добавляемый к раствору АНК дипиридил оказывается протонированным (рКа = 4,44–4,82 для bpy) и это препятствует замещению аквалигандов, что было подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹Н. В то же время, в щелочных растворах не наблюдается координации дипиридила, так как гидроксолиганды, являясь плохо уходящей группой, препятствуют реакции. Таким образом для успешного прохождения реакции необходимо поддерживать рН раствора в слабокислой области (порядка 5), где соединение rpah-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] находится в преимущественно протонированном состоянии, а дипиридил депротонирован.

Первоначально, синтез *гран*-[Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] проводили исходя из соотношения Ir:bpy равного 1:1, согласно реакции (7). После полного растворения навески дипиридила раствор нейтрализовали гидроксидом натрия до pH = 5. Далее, полученный раствор кипятили в течение часа, и, затем, охлаждали до комнатной температуры. Через 1-2 часа начиналось образование светло-розового осадка *гран*-[Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃].

$$[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] + bpy = [Ir(H_2O)(bpy)(NO_2)_3] + 2H_2O$$
(7)

Было установлено, что выход по реакции при соотношении Ir:bpy 1:1 не превышает 50%. По данным ¹Н ЯМР, в спектрах раствора до кипячения наблюдался только набор из трех сигналов, соответствующих протонам некоординированного дипиридила, но уже через 30 минут нагревания при 90 °С интенсивность этих сигналов начинала падать, вместе с этим появлялись новые полосы, относящиеся к координированному bpy (Рисунок 28А). При этом, даже через 10 часов нагревания в спектрах сохранялись сигналы, относящиеся к некоординированному дипиридилу. Варьирование мольного соотношения Ir к bpy (1:2 и 1:3) не способствовало увеличению выхода соединения [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃]. По всей видимости это может быть связано с образованием нецелевых продуктов, которые частично были обнаружены методом ЯМР на

ядрах ¹Н. Кроме того, в случае использования избытка дипиридила мы сталкивались с проблемой ограниченной растворимости гетероциклического соединения в воде. Вследствие этого растворить необходимую навеску дипиридила в воде было возможно только при нагревании, а при остывании реакционного раствора происходило осаждение не только нитрокомплексов иридия, но и избыточного дипиридила.



Рисунок 28. А) Спектры ЯМР ¹Н реакционных растворов *гран*-[Ir(D₂O)₃(NO₂)₃] с bpy C(Ir) = 0,03 M, Б) Спектр ЯМР ¹Н [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] в ДМСО и структура комплекса [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] (C(Ir) = 0,1 M)

Комплекс $[Ir(H_2O)(bpy)(NO_2)_3]$ плохо растворим в воде, не растворим в этаноле и ацетоне, однако, хорошо растворяется в щелочах с образованием насыщенно-желтых растворов. При этом, происходит депротонирование аквалиганда и образование анионного комплекса Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃] (реакция 8). Также комплекс [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] хорошо растворим в ДМСО. Это свойство было использовано для исследования соединения методом ЯМР на ядрах ¹Н (Рисунок 28Б). В спектре ¹Н ЯМР раствора комплекса [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] в ДМСО были обнаружены 4 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей равным 1:1:1:1. Тонкая структура линий (два дублета и два триплета) при этом соответствовала структуре дипиридила, координированного против двух одинаковых лигандов - NO₂⁻. На подобную координацию также ^{15}N ЯМР спектроскопии на ядрах для указали результаты раствора комплекса $[Ir(H_2O)(bpy)(^{15}NO_2)_3]$ в ДМСО (Рисунок 29А). В спектре этого соединения были обнаружены два сигнала с интегральным отношением равным 2 к 1, указывающим на наличие в соединении двух нитро групп, координированных против дипиридила и одной против молекулы воды.

$$[Ir(H_2O)(bpy)(NO_2)_3] + NaOH = Na[Ir(bpy)(OH)(NO_2)_3] + H_2O$$
(8)



Рисунок 29. А) Спектр ЯМР ¹⁵N [Ir(H₂O)(bpy)(¹⁵NO₂)₃] (C(Ir) = 0,15 M), Б) Масс-спектр раствора Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃] в смеси EtOH/H₂O

Для подтверждения брутто-состава препараты комплекса были исследованы методом электроспрей масс-спектрометрии (Рисунок 29Б). Для этого был подготовлен щелочной водноэтаноловый раствор [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] в масс спектре которого были обнаружены сигналы, соответствующие отрицательно заряженным ионам [Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]⁻ (504 г/моль) и {[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃](H₂O)}⁻ (522 г/моль).

По данным ИК спектроскопии для соединений [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] и Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃] были обнаружены полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям координированных нитро групп, а также колебаниям связей С-С и С-N и С-H в координированном дипиридиле (Таблица 7, **Приложение 8**, **9**).

	$\nu(NO_2)$	v(C=C), v(C=N)	ν(C-H)					
[Ir(H ₂ O)(bpy)(NO ₂) ₃]	1317, 1417	1608	3044, 3090, 3125					
Na[Ir(bpy)(OH)(NO ₂) ₃]	1315, 1394	1610	3071, 3094, 3127					
[Ir(H ₂ O)(phen)(NO ₂) ₃]	1319, 1420	1600	3030, 3071, 3107					

Таблица 7. Валентные колебания связей в комплексах [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] и Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃] и [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃]

Для нитрокомплекса [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] нам не удалось получить пригодных для рентгеноструктурного анализа образцов, с другой стороны, для соли Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃], изопиестированием водного раствора с этанолом, были выращены кристаллы, успешно изученные этим методом (Приложение 1, 10). Было установлено, что соединение кристаллизуется в ячейке с триклинной симметрией, включающей 8 формульных единиц. Общий представлен на Рисунок 30. Соединение построено вил структуры ИЗ анионов $[Ir(bpy)(OH)(NO_2)_3]^-$, и катионов натрия. В структуре Na $[Ir(bpy)(OH)(NO_2)_3]^-2H_2O$ четыре кристаллографически независимых катиона натрия. Структура обладает цепочечным мотивом, где цепочки, образованные молекулами комплексного аниона и катионами Na, располагаются вдоль оси b. Координационная сфера катионов натрия, имеет геометрию искаженного октаэдра, связывание с комплексными анионами осуществляется через атомы кислорода нитрогрупп с d(Na-ONO) порядка 2,3–2,8 Å и атом кислорода гидроксогруппы комплексного аниона [Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]⁻с длиной связей 2,1–2,5 Å.

В комплексном анионе [Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]⁻ иридий имеет октаэдрическое окружение из атомов азота 2,2'-дипиридила и 3 нитро групп, а также атома кислорода гидроксо группы. Нитролиганды в комплексном анионе расположены на одной грани, что согласуется с результатами, полученными с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹⁵N. Длины связей (Ir-N) в случае дипиридила составляют порядка 2,06 Å, а в случае нитролигандов они варьируются от 2,01 до 2,05 Å. Длины связей Ir-O находятся в диапазоне 2,04–2,05 Å. Координационный полиэдр атома иридия существенно искажен - отклонение от прямых углов достигает 12°.



Рисунок 30. А) Строение комплексного аниона [Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]⁻ в структуре соли Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]·2H₂O. Тепловые эллипсоиды для атомов даны в 50% масштабе. Атомы водорода не показаны для наглядности. Б) Фрагмент структуры соли Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]·2H₂O. Показано окружение катиона натрия (Na1) атомами кислорода нитро- и гидроксогрупп. Атомы водорода не показаны для наглядности.

получения Далее было решено рассмотреть по аналогии возможность смешаннолигандных нитрокомплексов иридия в случае другого N,N-донорного гетероциклического лиганда - фенантролина.

3.5.2. Синтез и исследование [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃] (2)

Синтез проводили аналогично описанному для соединения с дипиридилом (реакция 9). В результате реакции образовывался светло-желтый осадок, хорошо растворимый в воде при добавлении щелочей. Далее полученное вещество было охарактеризовано методами электроспрей масс-спектрометрии, РФА, ЯМР на ядрах ¹Н, ИК-спектроскопии, а также CHN-анализом (Таблица 4).

По данным масс-спектрометрии в спектре щелочного водно-этанольном раствора продукта реакции были обнаружены сигналы, относящиеся к аниону гидроксонитрокомплекса иридия [Ir(phen)(OH)(NO₂)₃]⁻, среди них сам анион с молярной массой равной 528 г/моль и его аддукт с молекулой воды {[Ir(phen)(OH)(NO₂)₃](H₂O)}⁻ (546 г/моль) (Рисунок 31А).



Рисунок 31. А) Масс-спектр [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃] в водно-этанольном растворе NaOH. Б) Спектр ЯМР ¹H [Ir(D₂O)(phen)(NO₂)₃] в растворе CD₃OD + NaOD и структура комплекса [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃], (C(Ir) = 0,1 M)

По данным ЯМР спектроскопии на ядрах ¹Н, в растворе соединения в смеси CD₃OD + NaOD были обнаружены 4 сигнала с равной интегральной интенсивностью. По расщеплению тонкой структуры сигналы (два дублета, синглет и квадруплет) они были отнесены к протонам координированного 1,10-фенатролина (Рисунок 31Б). При этом данные ИК-спектроскопии (Таблица 7, **Приложение 11**) указывали на наличие в спектре препарата полос поглощения,

относящихся к валентным колебаниям С-Н в области 3000-3150 см⁻¹, а также колебаниям связей С=С и С=N на 1600 см⁻¹ от органического лиганда и колебаний нитролигандов комплекса.

$$[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3] + phen = [Ir(H_2O)(phen)(NO_2)_3] + 2H_2O$$
(9)

Таким образом, по данным приведенных выше методов полученное вещество действительно является искомым комплексом [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃], однако, как и в случае комплекса с дипиридилом мы столкнулись с проблемой низкого выхода целевого продукта, в данном случае при соотношении Ir:phen в реакционной смеси равном 1:1 выход продукта не превышал 20%. При этом, использование избытка фенантролина, вместо стехиометрических количеств, позволило существенно повысить массу твердого продукта, образующегося после кипячения раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с 1,10-фенатролином, но не привело к повышению выхода искомого соединения. Основываясь на нескольких методах анализа, было установлено, что полученный осадок представляет смесь различных форм комплексов иридия – «**Продукт A**». Поэтому дальнейшие усилия были направлены на исследование этого продукта.

По данным масс-спектрометрии раствора **Продукта A** в 0,1 М растворе NaOH было установлено, что в негативной моде спектра на ряду с целевыми сигналами аддуктов [Ir(phen)(OH)(NO₂)₃]⁻, {[Ir(phen)(OH)(NO₂)₃](H₂O)}⁻, [Ir(phen)(NO₃)(NO₂)₃]⁻ при 528, 546 и 573 г/моль соответственно, присутствовал интенсивный сигнал, соответствующий форме [Ir(phen)(NO₂)₄]⁻ (557 г/моль) (Рисунок 32А). Кроме того, в позитивной моде масс-спектров были обнаружены сигналы, соответствующие свободному фенантролину в виде [(phen)₂Na]⁺, и [(phen)₃Na]⁺ при 383 и 563 г/моль соответственно. Наличие подобных аддуктов было неожиданно, так как получаемый нами осадок **Продукта A**, предварительно, тщательно отмывался от избытка фенантролина.

Исследование **Продукта A** методом ЯМР спектроскопии на ядрах ¹Н показало наличие сразу двух сопоставимых по интегральной интенсивности наборов сигналов (дублет-дублетсинглет-триплет), а также присутствие ряда менее интенсивных сигналов с аналогичной картиной расщепления. Все эти наборы соответствуют различным вариантам молекул фенантролина, находящихся в составе комплексов иридия (Рисунок 32Б). Также стоит отметить, что данные CHN-анализа **Продукта A** указывают на высокое содержание углерода в образце, даже в случае многократных перекристаллизаций препаратов (Таблица 4), в то время как по данным РФА для перекристаллизованных препаратов **Продукта A**, напротив, фенантролин не был обнаружен в свободном виде. Исходя из этого можно предположить, что фенантролин находился в составе соединений, полученных в ходе кипячения, однако не только в виде лигандов, но и как катион фенантролиния. Такое двойственное состояние фенантролина может быть объяснено близкими значениями pK_{a1} *гран-*[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]- 3,93 и pK_b 1,10-фенатролина - 4,86, вследствие чего, в растворе возможно существование одновременно депротонированных форм тринитротриаквакомплекса иридия и протонированного фенантролина. Таким образом, возможно образование солей с катионом фенатролиния, например, – (phenH)[Ir(phen)OH(NO₂)₃], или (phenH)[Ir(phen)(NO₂)₄]. В таком случае при подщелачивании раствора, как в случае массспектрометрии, фенантролин будет депротонироваться и уходить в раствор, вследствие чего и были зарегистрированы сигналы аддуктов фенантролина.

Также важно рассмотреть причины появления сигналов комплекса [Ir(phen)(NO₂)₄]⁻ в масс-спектрах продукта. Как отмечалось ранее, в некоторых случаях при кипячении [Ir(NO₂)₆]³⁻ с H⁺, кроме тринитротриакваформы может образовываться некоторое количество [Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻. Преполагается, что *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻ аналогично *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] вступает в реакцию с фенатролином с образованием [Ir(phen)(NO₂)₄]⁻. И в виду меньшей растворимости получаемой соли в конечном **Продукте А** концентрация [Ir(phen)(NO₂)₄]⁻ может достигать сопоставимых с [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃] значений, что было продемонстрировано данными масс-спектрометрии.



Рисунок 32. А) Масс-спектр **Продукта** А в щелочном растворе $EtOH/H_2O$, Б) Спектр ЯМР ¹Н Продукта А в растворе $CD_3OD + NaOD$, (C(Ir) = 0,1 M)

При перекристаллизации щелочных водно-спиртовых растворов **Продукта A** нам удалось выделить монокристаллы соли Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O). Полученное соединение кристаллизовалось в виде светло-желтых призматических кристаллов, которые были успешно изучены методом рентгеноструктурного анализа.

По данным структурного анализа соединение Na[Ir(phen)(NO₂)4](phen)(H₂O) кристаллизуется в триклинной P-1 ячейке с 2 формульными единицами (Pucyhok 33, **Приложение 1, 12**). Структура построена из комплексных анионов [Ir(phen)(NO₂)4]⁻ и катионов натрия и обладает островным мотивом, где 2 аниона [Ir(phen)(NO₂)4]⁻ связаны друг с другом через 2 катиона Na⁺, связывание анионов с натрием происходит через атомы кислорода двух нитрогрупп комплексного аниона, причем кислород одной нитрогруппы связан только с одним натрием d(Na-O) = 2,34 Å, а второй с двумя, длины этих связей составляют d(Na-O) = 2,51 Å и 2,42 Å. В структуре атомы Na эквивалентны, а их координационная сфера имеет геометрию искаженного октаэдра: кроме трех нитрогрупп сферу натрия дополняют бидентатный фенантролин и молекула воды.



Рисунок 33. А) Строение комплексного аниона [Ir(phen)(NO₂)₄]⁻ в структуре соли Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O). Тепловые эллипсоиды для атомов даны в 50% масштабе. Атомы водорода не показаны. Б) Фрагмент структуры соли Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O).

Координационная сфера иридия так же имеет геометрию октаэдра. Атом иридия связан с четырьмя лигандами NO₂⁻, причем, длины связей Ir-N в случае нитрогрупп, связанных с катионами натрия порядка 2,04–2,06 Å, в то время как с оставшимися двумя нитрогруппами связи существенно длиннее и составляют 2,15 Å. Также атом иридия связан с бидентатным фенантролином, в данном случае d(Ir-N) около 2,08–2,09 Å. В отличие от аниона

[Ir(bpy)(NO₂)₃(OH)]⁻ в структуре Na[Ir(bpy)(NO₂)₃(OH)]·2H₂O в данном случае отклонения от прямых углов в геометрии октаэдра иридия не превышают 4,3°.

Суммируя вышеперечисленное, все можно сделать вывод, что В случае нитроаквакомплексов иридия процесс замещения N, N-донорные аквалигандов на гетероциклические соединения достаточно легко осуществляется в слабокислых водных растворах. Однако, сам процесс сильно зависит от множества факторов, таких как соотношение форм нитроаквакомплексов иридия в исходном растворе АНК, рН реакционного раствора, концентрации различных ионов в нем и т.д. Например, в виду близости значений констант кислотности АНК иридия и основности дииминовых соединений на ряду с ожидаемым образованием соединений виды [Ir(H₂O)(L)(NO₂)₃], где L – гетероциклическое соединение, родственных им гидроксонитрокомплексов возможно появление различных вида [Ir(L)(OH)(NO₂)₃]⁻ для которых в качестве противоионов могут выступать как катионы щелочных металлов, так и протонированные формы гетероциклических дииминов. Кроме того, в случае нитроаквакомплекса иридия вида *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻ замещение аквалигандов на N,Nдонорные лиганды приводит к образованию плохо растворимых соединений, которые могут селективно осаждаться из раствора, как это было показано в случае экспериментов с 1,10фенатролином.

Близкий состав и схожесть поведения таких побочных продуктов приводит к заметным затруднениям при разделении получаемых смесей продуктов. Таким образом, получение [Ir(H₂O)(L)(NO₂)₃] соединений, где L – гетероциклический N-донорный лиганд, требует подбора оптимальных условий для проведения эксперимента в целях уменьшения вероятности прохождения побочных процессов.

3.5.3. Синтез и исследование [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] (3)

Еще одним способом модификации аквакомплексов переходных металлов является реакция ацилирования под действием ангидридов соответствующих кислот. Согласно данным, представленным в книге Девиса и др. [147] при взаимодействии аквакомплексов переходных металлов с уксусным ангидридом, происходит координация уксусной кислоты без разрыва связи М-О. Например, в случае $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ при взаимодействии с уксусным ангидридом происходит образование соединения $[Ni(AcOH)_6]^{2+}$. По аналогии, для комплекса *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] ожидалось, что обработка уксусным ангидридом приведет к замещению трех аквалигандов с образованием соединения *гран*-[Ir(AcOH)₃(NO₂)₃].

Взаимодействие *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с уксусным ангидридом проходит очень быстро и сопровождается изменением цвета раствора с бледно-желтого на темно-коричневый. При выдерживании такого раствора без перемешивания начинают выпадать темно-оранжевые кристаллы соединения следующего состава [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂]. Таким образом, на ряду с ацилированием происходит превращение одного из нитролигандов в нитрозо группу (**10**).

rpah-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + 3AcOAc \rightarrow [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] + 3AcOH + H₂O (10)

По данным рентгеноструктурного анализа комплекс кристаллизуется в ромбической Pnma ячейке (Z=4) (**Приложение 1, 13**). За исключением самого молекулярного комплекса [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] в ячейке не наблюдается ни заряженных частиц, ни молекул растворителя. Молекулы [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] в структуре расположены на зеркальных плоскостях и независимой частью в структуре является только фрагмент [Ir(NO)(AcOH)(AcO)(NO₂)] (Рисунок 34).



Рисунок 34. А) Строение комплекса [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂]. Тепловые эллипсоиды для атомов даны в 50% масштабе. Атомы водорода не поазаны для наглядности. Б) Элементарная ячейка для структуры комплекса [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂].

Координационная сфера иридия представлена искаженным октаэдром. Наибольшее искажение достигается в случае углов N1-Ir-O1 и O1-Ir-O2, составляющих 97,3 и 83,7° соответственно. Угол Ir-N1-O3 центрального атома с нитрозо группой составляет 170,2°. Длины связей Ir-O1 и Ir-O2 равны 2,07 и 1,95 Å, при этом более короткая связь находится в *транс*-позиции к NO лиганду. Длина связи Ir-O1 в 2,07 Å является типичной для связи атома иридия с

ацетатлигандом и встречается в ряде соединений [148–151]. В то же время вторая связь уже намного короче и, по всей видимости, относится не к отрицательно заряженному ацетату, а координированной уксусной кислоте. Длины связей атома иридия с нитролигандам составляют 2,06 Å, в то время как длина связи иридия с нитрозо группой значительно короче -1,78 Å, длина связи N1-O3 в нитрозогруппе составляет 1,14 Å. Наблюдаемые для {Ir-NO} фрагмента параметры не демонстрируют сильного отклонения в сравнении с установленными для (PPh4)[Ir(NO)Cl5], другого структурно охарактеризованного нитрозокомплекса иридия [152].

Рентгенофазовый анализ свежеприготовленного порошка нитрозокомплекса хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа (Рисунок 35А). Отсутствие ЭПР сигнала для свежеосажденного препарата указывает на то, что иридий в данном соединении находится в степени окисления 3+, а NO группа – в виде положительно заряженного лиганда NO⁺. Для сравнения, в случае [Ir(NO)Cl₅]⁻, считается, что имеет место катион нитрозония. По данным ИК-спектроскопии в спектре соединения обнаружены колебания, соответствующие нитрит- и ацетатлигандам (Таблица 8), также виден сигнал при 1980 см⁻¹, относящийся к нитрозо группе. Положение данной полосы очень близко к наблюдаемому для [Ir(NO)Cl₅]⁻.



Рисунок 35. А) Дифрактограмма свежеприготовленного [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] в сравнении с теоретической (пунктирная линия). Б) ИК-спектры а) свежеприготовленного порошка [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂], б) выдержанного в течение недели в эксикаторе над КОН и в) ИК-спектр для порошка *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].

Интересно отметить, что исходный сухой препарат *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] не растворим в уксусном ангидриде, однако при добавлении минимального количества воды полученный густой сироп АНК начинает смешиваться с ангидридом. На прохождение реакции оказывает сильное

влияние влажность воздуха. Так при проведении экспериментов в летнее время, при средней влажности воздуха более 50%, для прохождения реакции оказывается достаточным влаги, сохранившейся в высушенном порошке *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. В зимнее время, при средней влажности воздуха менее 30%, порошок *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] уже не растворяется в уксусном ангидриде и требуется добавление небольшого количества воды. При этом избыток воды также крайне негативно сказывается на реакции, так как сам уксусный ангидрид и получаемый нитрокомплекс гидролизуются под воздействием влаги. Подобные особенности синтеза приводят к тому, что выход вещества является нестабильным и обычно не превышает 30–40 %.

Таблица 8. Валентные колебания связей в комплексе [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂], значения указаны в см⁻¹.

v(NO)	$\nu(NO_2)$	v(C=O)	ν(C-O)	δ (C-H)
1983	1325, 1429	1697	1219	1300

Комплекс [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] плохо растворим в этилацетате. В твердом виде соединение обладает сильным запахом уксусной кислоты и гигроскопично. В течение суток на воздухе полученные оранжевые кристаллы [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] теряют свою окраску, а при более длительном стоянии на воздухе порошок вещества превращается в густой светложелтый сироп. Деградация наблюдается при хранении препаратов лаже $[Ir(NO)(AcOH)(AcO)_2(NO_2)_2]$ в эксикаторе над КОН, однако, значительно более медленная. По данным ИК-спектроскопии видно, что в спектре препарата после 1,5 недель в эксикаторе исчезает не только полоса поглощения, относящаяся к нитрозо группе, но и соответствующие органическим лигандам. Конечный спектр вещества похож на спектр порошка АНК, по всей видимости, этот нитрозокомплекс иридия гидролизуется на воздухе до rpah-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].

3.5.4. Синтез и исследование К4[Ir2(µ-OH)2(µ-CO3)(NO2)6] (4)

Как уже была сказано ранее, наши попытки синтезировать мономерные нитрогидроксокомплексы иридия с катионами щелочных и щелочноземельных металлов претерпели неудачу, так как получаемые осадки оказывались рентгеноаморфными. Однако при нейтрализации растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] карбонатом калия нам удалось выделить пригодный для рентгеноструктурного анализа продукт, состава K₄[Ir₂(μ -OH)₂(μ -CO₃)(NO₂)₆] (**Приложение 1, 14**).

Данное соединение кристаллизуется в орторомбической Pnma ячейке с четырьмя формульными единицами в составе. В ячейке комплексные анионы расположены внутри и на гранях ячейки в то время, как катионы калия находятся в серединах ребер и граней, и частично расположены в пространстве ячейки. Комплексный анион может быть представлен как продукт конденсации двух молекул гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. При этом иридиевые центры связаны с помощью двух мостиковых гидроксолигандов и одного µ²-карбонат аниона (Рисунок 36). В литературе ранее не было описано соединений иридия или родия с подобным сочетанием мостиковых лигандов, но имеется два близких примера для Co(III). В работе Ама и др. [153] представлены соединения состава [Co₂(L)₂(µ-CO₃)(µ-OH)₂], где в качестве L выступают Nметиламинодиацетат или 1,4,7-триазациклононан. Геометрия фрагмента {Ir(µ-OH)₂(µ-CO₃)Ir} в составе полученного комплекса повторяет строение указанных димерных комплексов кобальта. Подобное строение ведет к сильному искажению углов октаэдра, наибольшее отклонение наблюдаются для угла O2-Ir-O3, относящегося к мостиковым гидроксолигандам (81,8°), и для углов O3-Ir-N3 и O2-Ir-N2, которые составляют порядка 174°. Остальные углы искажены в заметно меньшей степени. Длины связей Ir-O находятся в диапазоне 2,04–2,07 Å, что является типичным значением для связей иридия с мостиковыми кислородами. Длины связей Ir-N распределены в диапазоне 1,95-1,98 Å, что является близким к наблюдаемому для структуры $Na_3[Ir(NO_2)_6][23].$

Полученный порошок соединения K₄[Ir₂(μ -OH)₂(μ -CO₃)(NO₂)₆] также представляет собой бледно-желтое вещество, хорошо растворимое в воде, нерастворимое в спирте, эфире, ацетоне и этилацетате. При этом выход получаемого соединения не превышает 20%, а по данным рентгенофазового анализа в образующемся при испарении раствора порошке имеются рефлексы других фаз, не относящихся к карбонату калия (**Приложение 15**), что говорит о возможности наличия и других продуктов конденсации гидроксонитрокомплексов иридия в растворе.

Для подтверждения этого предположения был подготовлен аналогичный карбонатный раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(¹⁵NO₂)₃] (обогащение ¹⁵N около 23%). В ЯМР спектре этого раствора видно, что после добавления карбоната калия наблюдается только одна интенсивная полоса при 39,5 м.д. (малое время накопления сигнала), которая, может быть отнесена к депротонированной форме комплекса *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (Рисунок 37А), а при более длительном выдерживании растворов происходит появление большого количества новых, интенсивных сигналов, которые могут быть связаны с замещением аквалигандов на карбонат-анионы и с образованием продуктов конденсации АНК. В масс-спектре раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃ сразу после добавления карбоната калия, в области 420-500 m/z, были зарегистрированы сигналы, относящиеся к различным аддуктам *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с гидрокарбонат и гидроксид-анионами (Рисунок 37.,

Приложение 16), в то время как через сутки хранения такого раствора при комнатной температуре в спектре наблюдалось появление новых сигналов, отнесение которых к определенной форме иридия выполнить не удалось, как и в случае ЯМР спектроскопии.



Рисунок 36. А) Геометрия комплексного аниона [Ir₂(µ-OH)₂(µ²-CO₃)(NO₂)₉]⁴⁻. Тепловые эллипсоиды для атомов даны в 50% масштабе. Б) Упаковка структуры



Рисунок 37. A) ¹⁵N ЯМР спектры карбонатного раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(¹⁵NO₂)₃] через а) час и б) сутки после приготовления. Б) Электроспрей масс-спектры аналогичных карбонатных растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], черным цветом выделены аддукты, относящиеся к производным *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. C(Ir) = 0,25 M, C(K⁺) = 1,0 M.

88

3.5.5. Синтез и исследование Ва_{0,5}К4[Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉]·3H₂O (5) и K₅Rb_{0,5}[Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0.5}·2,5H₂O (6)

Дальнейшее исследование карбонатных растворов АНК позволило нам установить еще один продукт конденсации нитроаквакомплексов иридия в щелочной среде. Так в одном из растворов были обнаружены единичные кристаллы отличной от основной массы формы, которые по данным рентгеноструктурного анализа соответствовали не димерному комплексу иридия, а тримерному нитрогидроксокомплексу иридия с μ^3 -О и μ^2 -ОН мостиковыми лигандами.

По данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что соединение имеет состав $K_4M_{0.5}[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]$ ·3H₂O, где M исходя из электронейтральности является двухзарядным тяжелым катионом (Приложение 2, 17). Установлено, что кристаллизация тримерного комплекса происходит в P2₁/n ячейке (Z=4), в которой комплексные анионы расположены вдоль одной из главных диагоналей, а оставшееся место по углам занимают катионы калия и молекулы воды. Катионы металла М расположены на серединах ребер вдоль оси *а* и серединах граней, параллельных плоскости *cb* (Рисунок 38А). Комплексный анион может быть представлен как структура, образованная при слиянии трех молекул *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], объединенных по ребру, состоящему из аквалигандов (Рисунок 38Б). При этом в случае двух молекул воды произошло образование мостиковых μ^2 -гидроксо лигандов, а по одной - μ^3 оксолиганда, на что указывает короткое расстояние контакта (µ³-O-M) равное 2,74 Å. Таким образом, получаемый каркас комплекса представляет собой искаженный куб без одной вершины. Расстояния между атомами иридия находятся в диапазоне 3,16–3,20 Å, а длины связей (Ir- μ^2 -O) и (Ir-µ³-O) составляют порядка 2,08 Å и 2,05–2,08 Å соответственно. Наиболее короткие связи относятся к атому иридия Ir1. Искажение кубического каркаса в максимуме достигает 12°. При этом грани Ir2-O23-Ir3-O123 и Ir3-O13-Ir1-O123 практически идентичны друг другу как с точки зрения длин сторон, так и углов, а в то время, как грань Ir1-O12-Ir2-O123 уже отличается от них.

Интересной особенностью структуры является то, что два комплексных аниона [Ir₃(μ^3 -O)(μ^2 -OH)₃(NO₂)₉] располагаются вокруг одного катиона М, таким образом, что атом O123, а также нитролиганды оказываются направленными на катион, формируя сферу вокруг него (Рисунок 39А). При этом расстояния между катионом M²⁺ и атомами кислорода нитролигандов находятся в диапазоне 2,8–3,3 Å, а M-O123 контакт оказывается наиболее коротким – 2,74 Å. Наблюдаемая остаточная электронная плотность Q-пика позволяет предположить, что в данном случае в качестве катиона M выступает Ba²⁺. Присутствие в растворах очень небольших примесей бария может быть связано с применяемой нами методикой переработки иридия, включающей спекание черни иридия с избытком пероксида бария [36].



Рисунок 38. А) Упаковка ячейка для $Ba_{0,5}K_4[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]$ ·3H₂O комплекса. Б) Строение комплексного аниона $[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]^{5-}$ в структуре соли $Ba_{0.5}K_4[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]$ ·3H₂O. Тепловые эллипсоиды для атомов даны в 50% масштабе. Атомы



Рисунок 39. А) Фрагмент структуры Ва_{0,5}K₄[Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉]·3H₂O, часть лигандов комплексных анионов, а также атомы кислорода в нитролигандах удалены для наглядности. Б) Упаковка соединения K₅Rb_{0.5}[Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0.5}·2,5H₂O.

В связи с этим, далее были предприняты попытки повторной кристаллизации этого комплексного аниона посредством подбора оптимального катиона для извлечения этой формы из раствора. Для этого были использованы аналогичные карбонатные растворы *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] к которым добавляли соли нитратов щелочных и щелочноземельных металлов. Для экспериментов были использованы нитратные соли 4 тяжелых металлов: рубидия, цезия, стронция и бария. Основываясь на стехиометрическом соотношении металлов в составе уже

полученного соединения K₄M_{0.5}[Ir₃(μ^3 -O)(μ^2 -OH)₃(NO₂)₉] для экспериментов было использовано аналогичное мольное соотношение K:M:Ir, где M = Rb⁺, Cs⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, равное 4:0,5:3. В результате исследований было установлено, что в случае стронция и цезия кристаллизация интересующего нас тримерного комплекса не происходила вплоть до выпадения осадков карбонатов соответствующих металлов. В случае синтеза с применением бария мы столкнулись с трудностью, заключающейся в крайне малой растворимости образующегося карбоната бария и как следствие невозможности получения интересующего нас продукта реакции в заметных количествах. Кроме того, во всех трех случаях преимущественно наблюдалось образование димерного комплекса иридия с катионами калия, вследствие чего не удалось обнаружить кристаллов интересующего нас тримерного комплекса. В то же время, в случае рубидия нам также удалось выделить единичные кристаллы, включающие тримерный комплекс иридия с составом K₅Rb_{0.5}[Ir₃(μ^3 -O)(μ^2 -OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0.5}·2,5H₂O.

В этом случае кристаллизация соли комплексного аниона [Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉]⁵⁻ происходила в моноклинной C2/с ячейке (Z=8) (Рисунок 39Б, **Приложение 2**, **18**).

Геометрия комплексного аниона аналогична ранее описанному примеру, однако наблюдается еще большое искажение {Ir₃O₄} ввиду меньшего размера катиона рубидия, который аналогично барию зажат между двумя молекулами комплекса. Кроме того, в состав структуры также входит нитрат-анион и кристаллизационная вода, надежная локализация которой оказалась затруднена.

Строение каркаса { Ir_3O_4 }, наблюдаемое для солей с рубидием и барием ранее было описано для двух структур, в основе которых лежит комплексный анион Na[$Ir_3(\mu^3-OH)(\mu^2-OH)_3(Cp^*)_3$](TFA)₃, где TFA - трифторацетилацетонат [154]. Однако в этом случае получаемый кубический каркас оказывается более вытянутым вследствие влияния пентаметилциклопентадиенильных лигандов. Кроме того, несмотря на похожее размещение комплексного аниона около катиона натрия, в данном случае наличие координированного к катиону натрия трифторацетилацетоната не позволяет образовывать шубу из комплексных анионов, как это было в случае полученных нами соединений.

3.5.6. Синтез (H3O)x+2[Ir2(H2O)(µ²-NO2)3(NO2)3(NO3)2](NO3)x·CB[8]2CB[10] (7)

Так как из нейтральных и щелочных растворов АНК нам не удалось выделить кристаллов мономерных нитроаква- и гидроксонитроаквакомплексов иридия, то было решено рассмотреть возможность получения этих соединений из сильно кислых растворов. Азотная кислота является удобным растворителем, позволяющим использовать различные макроциклические кавитанды,

включая кукурбитурилы при этом высушенные препараты *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] так же могут быть легко растворены в этой кислоте.

Было установлено, что в случае применения кукурбит[n]урилов, где n=6, 8 не приводит к кристаллизации иридийсодержащих соединений. Однако применение смеси кукурбит[n]урилов, где n=8, 10, приводит к образованию бесцветных гигроскопичных кристаллов, хорошо растворимых в азотной кислоте. По данным рентгеноструктурного анализа получаемые кристаллы относятся к соединению $(H_3O)_{x+2}[Ir_2(H_2O)(\mu^2-NO_2)_3(NO_2)_3(NO_3)_2](NO_3)_x \cdot CB[8]_2CB[10]$ (Рисунок 40А, Б, **Приложение 2, 19**).

Полученное соединение кристаллизуется в триклинной P-1 ячейке (Z=2). Комплексный анион можно представить, как продукт конденсации двух молекул *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] по акваи нитролигандам. При этом в составе октаэдрического окружения одного из атомов иридия находятся два терминальных нитролиганда, а у в случае второго атома иридия уже только один. В обоих случаях нитро и нитритолиганды расположены в виде одной из граней октаэдров, образующих димерный комплекс. В отличие от щелочных растворов АНК в случае кристаллизации из растворов концентрированной азотной кислоты в качестве мостиковых лигандов выступили нитритолиганды. Также в составе комплекса присутствуют два терминальных нитратолиганда, которые скорее всего вошли в состав соединения вследствие замещения аквалигандов. Таким образом предполагаемую схему образования соединения [Ir₂(μ -NO₂)₃Ir(H₂O)(NO₃)₂(NO₂)₃]² можно представить как процесс взаимодействия терминальных нитро и аквалигандов в составе молекул *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с последующим замещением оставшихся аквалигандов на нитрат-анионы (Рисунок 40В).

Расстояние между атомами Ir-Ir составляет порядка 3,43 Å. Связи Ir-O для мостиковых нитритолигандов находятся в диапазоне 2,07–2,09 Å, а в случае Ir-O связей для нитрат-анионов эта величина составляет порядка 2,06 Å. При этом длины связей Ir-N как в случае терминальных нитролигандов, так и мостиковых нитритолигандов примерно равны 2,0 Å. Наличие трех мостиковых лигандов приводит к искажению координационной сферы атомов иридия, в большей степени это выражено для центра Ir1, окружение которого включает более объёмные нитратолиганды, отклонение от прямых углов октаэдра в этом случае достигает 9°.



Рисунок 40. А) Упаковка структуры соединения (H₃O)_{x+2}[Ir₂(H₂O)(µ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂](NO₃)_x·CB[8]₂CB[10], красным цветом отмечены кукурбит[n]урилы, синим – комплексный анион. Б) Структура комплексного аниона [Ir₂(H₂O)(µ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂]²⁻, Тепловые эллипсоиды для атомов даны в 50% масштабе. атомы водорода не показаны для наглядности. В) Предполагаемая схема превращения *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в [Ir₂(H₂O)₃(µ-NO₂)₃(NO₂)₃] и затем [Ir₂(H₂O)(µ-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂]²⁻.

Наличие в растворе одновременно восьмого и десятого кукурбитурила способствовало тому, что в структуре соединения они образуют огромный фрагмент из двух кукурбит[8]урилов, вложенных с двух сторон в кукурбит[10]урил. Данный фрагмент занимает практически все свободное пространство ячейки в то время, как димерный комплексный анион расположен только по краям ячейки, а единственный оставшийся в составе этого аниона аквалиганд оказывается плотно зажат в щели между кавитандами (Рисунок 40А). Объемность вложенной структуры кукурбитурилов способствуют тому, что в состав ячейки также входит большое количество нитрат-анионов, катионов гидроксония и молекул воды, надежная локализация которых оказывается крайне затруднительна. Более того, детальный анализ массивов, собранных в ходе рентгеноструктурных исследований отобранных кристаллов показал наличие ряда доменов с очень близкими параметрами элементарных ячеек. К этому, скорее всего, приводит варьирование количества молекул кристаллизационной воды и нитрат-анионов, входящих в состав соединения.

93

Анализ данных, представленных в структурных базах, показывает, что в случае иридия на данный момент нет структурно охарактеризованных примеров комплексных соединений, где нитритолиганды выступают в роли мостиковых лигандов, более того в целом для платиновых металлов нами не было обнаружено примеров структурно охарактеризованных соединений, включающих сразу три мостиковых нитритолигандов. С другой стороны, как для рутения [155,156] так и палладия [157,158] существует несколько примеров с двумя мостиковыми нитритолигандами.

Исследования соединения (H₃O)_{x+2}[Ir₂(H₂O)(µ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂](NO₃)_x·CB[8]₂CB[10] ограничелись результатами рентгеноструктурного анализа, что было связно с сильной гигроскопичности данного соединения, а также очень хорошей растворимостью в азотной кислоте, что не позволяло промыть препараты от избытка кукурбит[n]урилов. Поэтому нам не удалось подготовить образцы соединения, пригодные для изучения методом РФА или спектральными методами анализа.

Резюмируя полученные данные, можно сделать вывод, что мономерные нитроаквакомплексы иридия не склонны к формированию упорядоченных кристаллических структур, пригодных для исследования рентгенофазовыми и рентгеноструктурными методами ситуация наблюдается анализа, аналогичная И В случае моноядерных гидроксонитроаквакомплексов иридия, которые хоть и могут легко образовывать твердые осадки, при этом оказываются не пригодными для исследования рентгеноструктурными методами анализа. В то же время продукты конденсации АНК иридия как в сильно кислой, так и щелочной среде позволяют успешно применять эти методы.

Кроме того, было показано, что нитроаквакомплексы иридия, в частности, *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] могут выступать как удобная платформа для синтеза новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III), причем на ряду с замещением аквалигандов возможна модификация и нитролигандов, что было показано нами на примере синтеза нитрозокомплекса иридия(III) [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂].

3.6. Исследование *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве предшественника для гомо- и гетерогенных катализаторов окисления воды

3.6.1. Изучение *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве гомогенного катализатора окисления воды

Аквакомплекс [Ir(H₂O)₃Cp*] и родственные ему соединения, содержащие фрагмент {IrCp*} обладают высокой активностью в каталитической реакции окисления воды с образованием кислорода. Как следствие, соединения этого типа были подробно изучены в качестве гомогенных катализаторов в модельных системах окисления воды в присутствии жертвенных реагентов, таких как соли Ce(IV) или периодат натрия [64,68,90,159]. Сходство свойств *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] и [Ir(H₂O)₃Cp*] побудило нас провести аналогичные исследования для тринитротриаквакомплекса иридия.

Для тестирования *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] были использованы растворы **АНК_HNO**₃, полученные из (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] (0,3 М HNO₃, 120 °C 1 ч), в качестве жертвенного реагента использовали периодат натрия. Для каталитических экспериментов была применена ячейка, снабженная дифференциальным манометром (см. Экспериментальная часть, раздел 2.3).

Было установлено, что при добавлении периодата натрия практически бесцветный раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (C(Ir) = 40 μ M) быстро приобретал коричневый оттенок, при этом начиналось активное образование пузырьков бесцветного газа, который по данным хроматографического и масс-спектрометрического анализов является кислородом. По завершении выделения газа реакционный раствор опять изменял свою окраску, становясь сине-зеленым (Рисунок 41). Изменение цвета раствора происходило каждый раз после добавления новой порции периодата, с той поправкой, что вместо коричневого цвета при повторном добавлении NaIO₄, цвет раствора в ходе выделения кислорода уже становился грязно-фиолетовым. По этом по завершении реакции раствор каждый раз окрашивался в насыщенный сине-зеленый цвет.

Спектры электронного поглощения растворов в ходе каталитической реакции (Рисунок 42) показали, что сразу после добавления периодата натрия происходило быстрое появление полосы поглощения с максимумом в области 410–420 нм. Эта полоса постепенно нарастала в течение первых 10 минут после добавления периодата натрия, процесс сопровождался активным образованием пузырьков кислорода. При изменении окраски раствора с коричневой на синезеленую в электронных спектрах наблюдалось резкое повышение фона вместе с исчезновением полосы поглощения в области 410–420 нм и появлением новой широкой полосы с максимумом на 600 нм. Конечный спектр раствора после прекращения реакции практически не изменялся даже спустя 12 часов после завершения реакции. Появление подобных «синей» также было

описано для комплексов с пентаметилциклопентадиенилом (см. раздел 1.5.3.) и его связывают с образованием оксокомплексов иридия(IV), в том числе димерных комплексов с оксолигандами (Рисунок 8). Добавление небольшого количества гидразин-гидрата к полученному синему раствору приводит к восстановлению бледно-желтой окраски раствора, при этом спектр такого раствора также оказывается практически идентичен исходному спектру *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].



Рисунок 41. А) Раствор *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] сразу после добавления первой порции периодата натрия, Б) раствор после прекращения выделения кислорода, В) тот же раствор после добавления новой порции NaIO₄. Начальные условия: C(Ir) = 40 µM, C(IO₄) = 0,15 M, V = 10 мл, T = 25 °C.



Рисунок 42. УФ-ВИД спектры раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] после добавления 20 µмоль NaIO₄. Точка ноль соответствует исходному раствору до добавления периодата, временная шкала указана в минутах. Длина оптического пути в растворе = 0,1 мм. C(Ir)=0,004 М.

Исследование кривых выделения кислорода показало, что на начальном этапе скорость этого процесса существенно ниже, чем при повторном добавлении периодата натрия к смеси

(Рисунок 43А, Б, эксперименты 1 и 2). Кроме того, в случае первого эксперимента, наблюдался выход по кислороду около 90%, а при последующих экспериментах это значение уже приближалось к 100%. При этом катализатор проявляет хорошую стабильность в каталитическом процессе, ни длительные прерывания экспериментов, ни продолжительное тестирование не приводили к заметному падению скорости реакции выделения кислорода. Однако, невозможность отделения гомогенного катализатора от реакционного раствора, способствовала тому, что после нескольких последовательных циклов из смеси начинал выпадать осадок йодата натрия, что делало затруднительным дальнейшее тестирование катализатора. Максимальная достигнутая скорость выделения кислорода, в данных условиях, составила 8 μ моль/мин, что соответствует выделению 20 молекул кислорода в минуту на один атоме иридия (TOF = 20). Данное значение на один порядок уступает показателям, определенным для [Ir(H₂O)₃Cp*]²⁺ комплекса (Таблица 10, №14).



Рисунок 43. А) Величины скорости генерации кислорода в каталитических экспериментах для катализатора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Б) Экспериментальные кривые выделения кислорода для катализатора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Начальные условия: C(Ir) = 40µM, V = 10ml, T = 25°C, для каждого эксперимента использовали по 300 мг NaIO₄.

В случае использования более концентрированных растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] (C(Ir)>0,01 M) после добавления избытка периодата натрия и прекращения выделения кислорода можно было обнаружить выпадение мелкодисперсного сине-зеленого осадка, плохо растворимого в воде. Исследование полученного порошка методом РФЭС показало наличие

энергий связи, относящихся как к иридию, так и к йоду. В области уровня *Ir4f* можно выделить ассиметричный дублет с максимумами при 63,1 и 66,1 эВ (**Приложение 20**). Подобная асимметрия чаще всего приписывается к рутилоподобному оксиду иридия [109,116], однако, в данном случае, значения энергий связи электронов уровней *Ir4f_{7/2}* и *Ir4f_{5/2}* слишком велики для того чтобы они соответствовали оксиду иридия(IV) или IrO_x. Также по данным РФЭС, несмотря на тщательное промывание полученного препарата водой, в спектре наблюдались интенсивные полосы, соответствующие периодат-аниону, а содержание йода в образце в два раза превышало содержание иридия. Таким образом, данный осадок был отнесен к некоему оксокомплексу иридия, с йод содержащими лигандами.

Резюмируя полученные данные можно заключить, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] проявляет каталитические свойства в реакции окисления воды в присутствии периодата натрия, однако активность этого соединения значительно уступает наблюдаемой для гомогенного катализатора [Ir(H₂O)₃Cp*]²⁺. Поэтому, несмотря на неплохую стабильность *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в данном каталитическом процессе, это соединение не представляет большого интереса в качестве гомогенного катализатора окисления воды и дальнейшие наши усилия были направлены на применение данного АНК в качестве предшественника иридия для гетерогенных катализаторов.

3.6.2. Приготовление и исследование фотокатализаторов окисления воды, где в качестве предшественника иридия применен *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]

Исследование термических свойств *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] показало, что это соединение может быть преобразовано в достаточно мягких условиях термической обработки в частицы металлического иридия или оксида иридия. Кроме того, нитроаквакомплексы обладают хорошей растворимостью в воде и ряде органических растворителей, что, в сумме, делает *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] удобным в качестве предшественника для приготовления гетерогенных катализаторов и других иридийсодержащих материалов.

Для того чтобы проиллюстрировать возможность применения тринитротриакваиридия в качестве такого рода предшественника, была приготовлена серия гетерогенных катализаторов, для реакции окисления воды, в том числе, фотокаталитического окисления под действием видимого света. Для этого был подобран полупроводник с узкой запрещенной зоной в области видимого света. В качестве такого носителя выступил графитоподобный нитрид углерода (*g*-C₃N₄). Данный материал активно используется для создания фоточувствительных каталитических систем, что связано не только с оптимальной шириной запрещенной зоны, но и с хорошей стабильностью этого материала по отношению к возможным агрессивным условиям каталитического процесса [160]. Графитоподобный нитрид углерода представляет собой

полимер на основе гептазиновых фрагментов, получаемый при термолизе различных органических соединений. Запрещенная зона для *g*-C₃N₄ находится в области 2,7–2,9 эВ [161], что соответствует длинам волн в 460–430 нм. Применяемый в данной работе графитоподобный нитрид углерода был получен термическим разложением меламин-цианурового комплекса согласно методике, представленной в работе [130]. Площадь поверхности получаемого *g*-C₃N₄ составляет 200 м²/г.

Для нанесения иридия на g-C₃N₄ использовали метод пропитки, а в качестве предшественника выступали свежеприготовленные растворы *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] – **АНК_HNO**₃ (120°C, 1 ч). Полученные после процедуры пропитки и высушивания материалы (пре-катализаторы) далее в работе будут обозначены как [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]_x/g-C₃N₄, где x – массовое содержание иридия в диапазоне от 0,005 до 0,5 масс.%. Пре-катализаторы [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]_x/g-C₃N₄ подвергли прокаливанию на воздухе при 200 или 400°C, или в токе H₂ при температуре в 400°C с целью изучить влияния различных условий термической обработки на свойства получаемых катализаторов. Эти материалы далее в работе будут обозначены как Ir_x/g-C₃N₄ air 200, Ir_x/g-C₃N₄ air 400, Ir_x/g-C₃N₄ H₂ соответственно.

Для изучения спектральных характеристик и морфологии получаемых материалов были использованы образцы с высоким содержанием иридия (0,25 масс%), так как при меньшем содержании металла не удавалось зафиксировать каких-либо изменений относительно чистого *g*-C₃N₄.

Полученные образцы были изучены методом рентгенофазового анализа (Рисунок 44). Установлено, что нанесение *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] и дальнейшие процедуры термической обработки не приводят к существенным изменениям в структуре носителя *g*-C₃N₄. Для всех образцов регистрировались рефлексы при 13°, 28° и 57°, соответствующие плоскостям (210), (002) и (004) *g*-C₃N₄. Для не прокалённого образца [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]_{0,25}/*g*-C₃N₄, а также для материала Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_200, полученного прокаливанием на воздухе, не было обнаружено заметных рефлексов, относящихся к металлическому иридию или его оксиду. На дифрактограмме материала, обработанного на воздухе (Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400), наблюдался широкий рефлекс около 35°, относящийся к плоскости (101) IrO₂. В то же время, восстановление [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]_{0,25}/*g*-C₃N₄ в атмосфере водорода привело к образованию частиц металлического иридия, на что указывают характерные рефлексы на 41° и 47°, относящиеся к плоскостям (111) и (200) ГЦК-решетки Ir на дифрактограмме Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_H₂.

ИК-спектры полученных катализаторов также не демонстрировали заметных отличий в сравнении со спектром чистого *g*-C₃N₄ (Приложение 21). Обнаруженные полосы поглощения в

диапазоне 1800–900 см⁻¹ были отнесены к валентным колебаниям связей C=N и C-N, а полоса при 800 см⁻¹ к колебаниям связей триазинового кольца.



Рисунок 44. А) Рентгенограммы образцов Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_H₂ (a), Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400 (б), Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_200 (в), *g*-C₃N₄ (г). Пунктирными линиями отмечены положения рефлексов, соответствующих *g*-C₃N₄ (оранжевый, плоскости 210, 002 и 004), IrO₂ (синий, плоскость 101) и металлическому иридию (черный, плоскость 111 и 200). Б) Спектры РФЭС области уровня *Ir*4*f* для образцов Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_H₂ (a), Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400 (б), Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_200 (в).

На спектре диффузного отражения для катализатора $Ir_{0,25}/g-C_3N_4_air_400$ было обнаружено увеличение поглощения в сравнении с исходным *g*-C₃N₄ (**Приложение 22**). Для определения изменения ширины запрещенной зоны использовали построение в координатах графика Tayца [162]. Расчёты показали уменьшение ширины запрещенной зоны для $Ir_{0,25}/g-C_3N_4_air_400$ до 2,71 эВ. Между тем, для других образцов (прокаленных на воздухе при 200 °C и в водороде при 400 °C) ширина запрещенной зоны осталась практически неизменной в сравнении с *g*-C₃N₄. Этот эффект может быть связан с более сильным взаимодействием частиц IrO_x с полупроводником в случае $Ir_{0,25}/g-C_3N_4_air_400$.

По данным РФЭС, для образцов, прокаленных на воздухе при 200 и 400°С ($Ir_{0,25}/g$ -C₃N_{4_air_200 и $Ir_{0,25}/g$ -C₃N_{4_air_400}) спектры области Ir4f показали только один дублет Ir4f_{7/2}-Ir4f_{5/2} с максимум энергии связи для Ir4f_{7/2} при 62,3 эВ (Рисунок 44Б). Данное значение соответствует иридию в окисленном состоянии и чаще всего приписывается именно аморфному IrO_x, который представляет наибольший интерес с точки зрения каталитической активности} получаемых материалов [108,163]. В случае $Ir_{0,25}/g$ -C₃N₄_H₂, спектр уровня *Ir4f* аппроксимировался двумя дублетами с энергиями связей уровня *Ir4f*_{7/2} равными 60,2 и 62,1 эВ. Данные значения относятся к металлическому Ir^0 и иридию в окисленном состоянии соответственно, при этом доля металлических частиц по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии составляла порядка 70 ат.%. Касательно структуры поверхности нитрида углерода, было установлено, что она не подвергается заметному изменению в ходе прокаливания катализаторов. Энергии связи, обнаруженные в спектрах нитрида углерода (в областях C1s и N1s), полностью коррелируют с характеристиками исходного материала (Таблица 9).

Образец	C1s		N1s				Ir4f _{7/2}	
	C-N=C	C=C	C-N=C	(C)3-N	N-H	-	Ir ⁰	Ir ³⁺
Ir _{0.25} /g-C ₃ N ₄ _air_200	288,1	285,0	398,5	399,9	400,9	404,3	_	62,3
Ir0.25/g-C3N4_air_400	288,1	285,0	398,6	400,0	401,0	404,3	_	62,3
Ir0.25/g-C3N4_H2	288,1	284,9	398,6	400,0	401,0	404,3	60,2	62,1

Таблица 9. Энергии связей уровней C1s, N1s, Ir4f_{7/2} полученные из результатов РФЭС анализа изучаемых материалов. Спектры откалиброваны по C1s линии с энергией связи 288,1 эВ.

Морфология катализаторов Ir_{0,25}/g-C₃N₄_H₂, Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_400 и 200 была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Структура носителя g-C₃N₄ в полученных материалах аналогична чистому g-C₃N₄ (Рисунок 45). На микрофотографиях хорошо различимы фрагменты с межплоскостными расстояниями в 3,25 Å, что соответствует плоскости (002) g-C₃N₄, рефлекс от которой был обнаружен на дифрактограммах катализаторов. Для образца, обработанного при 200°С, можно отметить, что частицы носителя g-C₃N₄ изрешечены каналами, которые на микрофотографиях видны как более темные границы и полосы (Рисунок 45А,**Приложение 23**). Высокотемпературная обработка, как в случае восстановительной, так и окислительной атмосферы прокаливания, приводила к частичной деградации носителя катализаторов, на микрофотографиях хорошо видно появление неровных краев у частиц нитрида углерода (Рисунок 45Б,В). Несмотря на частичное выгорание материала, потеря массы образцов не превышала нескольких массовых процентов.



Рисунок 45. Микрофотографии образцов А) Ir0,25/g-C3N4_air_200, Б) Ir0,25/g-C3N4_air_400 и В) Ir0,25/g-C3N4 H2.

На микрофотографиях ПЭМ-ВР катализатора Ir_{0,25}/g-C₃N₄ air 200 не наблюдали частиц оксида иридия, однако анализ образца с применением малоугловой кольцевой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM) показал, что атомы иридия преимущественно локализовались на поверхности вышеупомянутых каналов, а также на границах частиц g-C₃N₄ (Рисунок 46А,Б). Прокаливание при температуре в 400°С приводит к агрегации частиц иридия. Для образца Ir_{0,25}/g-C₃N₄ air 400, в соответствии с результатами РФА и РФЭС, ожидалось появление частиц оксида иридия, однако, на ПЭМ изображениях, в основном, были обнаружены наночастицы металлического иридия (Рисунок 46В) и только на НААDF-STEM микрофотографиях были зафиксированы частицы размером порядка 2-3 нм с межплоскостными расстояниями в 2,55Å, соответствующими плоскости (101) IrO₂ (Приложение 24). Подобное расхождение результатов рентгеновских методов исследований и микроскопии, по всей видимости, может быть объяснено легким восстановлением наночастиц IrO2 под воздействием электронного пучка. Подобный эффект, ранее, был описан в ряде работ [96,97]. В случае Ir_{0,25}/g-C₃N₄ H₂, на ПЭМ-ВР микрофотографиях, были обнаружены наночастицы, металлического иридия, их размер также находился в диапазоне 2-3 нм (Рисунок 46Г). Наблюдаемые межплоскостные расстояния в этих частицах составили 1,95 и 2,21 Å, что хорошо согласуется с плоскостями (200) и (111) для Ir^0 .



Рисунок 46. А) HAADF-STEM микрофотография для Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_200 Б) ЭДС картирование атомов Ir для Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_200 В) ПЭМ-ВР микрофотография для Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_200 В) ПЭМ-ВР микрофотография для Ir_{0,25}/g-C₃N₄_AIR_{0,25}/g-C₃N₄_AIR₀,25/g-C₃N₄,25/g-C₃

Таким образом, было показано, что при использовании *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве предшественника иридия для приготовления гетерогенных катализаторов, выбор атмосферы и температуры термической обработки пре-катализаторов позволяет регулировать как химическое состояние иридия на поверхности носителя, так и размер получаемых частиц.

3.6.3. Тестирование полученных Ir/g-C₃N₄ катализаторов окисления воды

Полученные катализаторы были испытаны в реакции окисления воды до кислорода с применением NaIO₄ в качестве жертвенного реагента. Измерение каталитической активности образцов проводили в темноте и при облучении видимым светом, для чего использовали светодиодный источник света с максимумом излучения при 411 нм. Эксперименты проводили при температуре 25 °C, для поддержания этой температуры реакционная ячейка была соединена с термостатом. Для того, чтобы показать, что выделение кислорода возможно только при одновременном присутствии в реакторе воды, жертвенного агента и катализатора были проведены холостые эксперименты с данными компонентами по отдельности. Ни водные

растворы периодата натрия, ни водные суспензии Ir/g-C₃N₄ катализаторов не демонстрировали какого-либо выделения кислорода в темноте или под облучением лампой синего света, в то время как при сочетании этих компонентов наблюдалась генерация кислорода.

В условиях естественного освещения или в темноте катализатор $Ir/g-C_3N_4_air_400$ в присутствии водного раствора NaIO₄ демонстрировал умеренную скорость выделения O₂, сравнимую с результатами, полученными для гетерогенных катализаторов на основе IrO₂ (Таблица 10,№ 1, 6). В то же время, при облучении суспензий катализаторов в водном растворе NaIO₄ светодиодным источником (411 нм, 90 мВт/см²) наблюдалось заметное ускорение процесса генерации кислорода (Рисунок 47). В таких условиях стехиометрическое количество кислорода по полуреакциям (11–12) для наиболее активных фотокатализаторов выделялось в течение 1,5 ч при концентрации NaIO₄ 0,2 М. Для фотокатализатора Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_400 наблюдалось двадцатикратное ускорение при облучении смеси, по сравнению с темновым процессом (Таблица 10,№ 1, 3).



Рисунок 47. Сравнение кинетических кривых для образца Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400 в реакции окисления воды с облучением и без него. На вставленном рисунке представлен аналогичный график, но с масштабом, выбранным относительно кривой для эксперимента без облучения.

Таким образом, в ходе каталитического процесса, происходящего под облучением светодиодным источником, вклад темновой реакции не превышает 10%.

No.	Образец	Ir, μM	λ, нм	Жертвенный реагент	W(O ₂), µмоль∙мин ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	КЭ,%	Лит.
1	Ir _{0.25} /g-C ₃ N ₄ _air_400	35	-	NaIO ₄ , 0,07 M	0,9	3	-	
2	Ir _{0.25} /g-C ₃ N ₄ _air_400	35	411	NaIO ₄ , 0,2 M	69,4	98	17,8	
3	Ir _{0.25} /g-C ₃ N ₄ _air_400	35	411	NaIO ₄ , 0,07 M	20	57,5	5,1	Эта работа
4	Ir _{0.005} /g-C ₃ N ₄ _air_400	6.5	411	NaIO4, 0,2 M	12,6	967	3,2	1
5	<i>g</i> -C ₃ N ₄	0	411	NaIO ₄	0	0	0	
6	IrO ₂	165	> 400	$Na_2S_2O_8$	0,96	-	0,19	[99]
7	Ir@IrO _x (OH) _y	290	> 420	$Na_2S_2O_8$	-	124	-	[97]
8	IrO2/TiO2 NF-10L	6.8	> 420	$Na_2S_2O_8$	-	32	-	[164]
9	Zn-Allr HTlc	5	-	NaIO4, 0,1 M	-	113	-	[72]
10	IrO2 NPs	4.3	-	NaIO ₄ , 0,01 M	-	26	-	[76]
11	[Ir(H ₂ O)(bpm)Cp*] ²⁺	5	-	NaIO4, 0,05 M	-	312	-	[82]
12	1-Me	100	> 350	$Na_2S_2O_8$	-	0,15	6	[70]
13	[Ir3(OAc)6(H2O)3] ⁺	1.2	-	NaIO ₄ , 0,01 M	-	16	-	[76]
14	[Ir(H ₂ O) ₃ Cp*]NO ₃	5	-	NaIO4, 0,04 M		444		[83]
15	[Ir(pic)NO ₃ Cp*]	5	-	NaIO ₄ , 0,04 M	-	458	-	[71]
16	Cp*Ir(k-2-N,O)Cl	5	-	CAN	-	287	-	[81]
17	[Ir(NHC)Cl ₂ Cp*]	10	-	NaIO ₄ , 0,25 M	-	18	-	[91]

Таблица 10. Сравнение активности в реакции окисления воды для гетерогенных (№1-9) и гомогенных (№10-16) катализаторов, содержащих иридий, описанных в литературе, и катализаторов Ir_x/g-C₃N₄ air 400, полученных в настоящей работе.

 $IO_4^{+}+2H^{+}+2e^{-} = IO_3^{-}+H_2O$ (11) $H_2O + 2h^{+} = 2H^{+}+\frac{1}{2}O_2$ (12)

Максимальная активность, среди всех полученных материалов, наблюдалась для фотокатализаторов Ir/g-C₃N_{4_air_400}, прокаливание которых проводили на воздухе при температуре 400 °C. Наибольшая скорость выделения кислорода находилась на уровне 70 μ моль·мин⁻¹ и была зарегистрирована для катализаторов с содержанием иридия 0,25 и 0,5 масс. % (Рисунок 48А). В пересчете на один атом иридия эти величины соответствуют 98 и 55 превращений в минуту на одном центре иридия (TOF - turnover frequency) (Рисунок 48Б), что сравнимо (по порядку) с наилучшими результатами, достигнутыми для гетерогенных катализаторов (Таблица 10). Рассчитанная квантовая эффективность генерации кислорода катализаторами Ir/g-C₃N_{4_air_400} достигает 18%. Этот результат является одним из самых высоких значений, достигнутых на сегодняшний день, для фотокаталитических систем, выделяющих O₂ под действием света видимой области (Таблица 11).



Рисунок 48. А) Скорость выделения кислорода из водного раствора NaIO₄ при облучении видимым светом (411 нм, 25°С) для трех серий катализаторов. Б) Значения TOF, рассчитанные для серий фотокатализаторов Ir/g-C₃N₄_air_400 и Ir/g-C₃N₄_H₂.

Серия катализаторов, прокаленных в водороде при 400 °С, проявила меньшую активность в реакции окисления воды, при этом, как и в случае серии $Ir/g-C_3N_4_air_400$, наблюдались схожие значения скорости реакции для катализаторов с 0,25 и 0,5 масс.%. Наименьшую эффективность в каталитическом процессе показала серия $Ir/g-C_3N_4_air_200$, полученная нагреванием пре-катализаторов при 200 °С на воздухе. Величины ТОГ для этой серии оказались сопоставимы с наблюдаемыми для катализаторов $Ir/g-C_3N_4_air_400$ без облучения синим светом (Таблица 10, №1).

Так же, можно отметить, что скорость фотоиндуцированной генерации O₂ для всех серий катализаторов постепенно возрастает с увеличением концентрации иридия примерно до 0,25 масс. % металла, а затем эта величина остается на практически неизменном уровне (Рисунок 48А). Подобный характер зависимости активности катализаторов от концентрации иридия может быть связан с ограничением каталитического процесса диффузией жертвенного реагента к активным центрам катализатора. Кроме того, увеличение концентрации иридия на поверхности полупроводника может приводить к усилению рекомбинации фотосгенерированных электронно-дырочных пар в полупроводнике [165].

No.	Образец	λ, нм	Жертвенный реагент	W(O ₂), µмоль мин ⁻¹	КЭ,%	Лит.
1	Ir0.25/g-C3N4_air_400	411	NaIO ₄	69,4	17,8	Эта
2	<i>g</i> -C ₃ N ₄	411	NaIO ₄	0	0	работа
3	BiVO ₄	> 420	NaIO ₃	0,95	18,3	[166]
4	Bi4TaO8Br	> 420	AgNO ₃	0,63	22,3	[167]
5	[Ru(bda)L ₂]	> 400	$Na_2S_2O_8$	0,83	17,1	[168]
6	CoO _x -TiO ₂	УΦ	NaIO ₃	0,79	15,5	[169]
7	TiO ₂ /SrTiO ₃	УΦ	AgNO ₃	1,72	35,4	[170]
8	Au/CoO _x /BiVO ₄	> 420	$K_3[Fe(CN)_6]$	0,53	10,3	[171]
9	Pt/RuO ₂ /WO ₃	> 420	NaIO ₃	0,68	14,4	[172]
10	MoO3–Bi4TaO8Cl	> 420	AgNO ₃	0,47	25	[173]
11	Fe ₂ O ₃ -NS	> 420	$Na_2S_2O_8$		13	[174]
12	(Zn/Cr)LDH	> 400	AgNO ₃		15,2	[175]

Таблица 11. Характеристики фотокатализаторов окисления воды до кислорода с наилучшими значениями квантовой эффективности (КЭ).

Несмотря на то, что при уменьшении содержания иридия в катализаторах $Ir_x/g-C_3N_4$ происходило снижение удельной скорости генерации кислорода, активность катализаторов в пересчете на один атом иридия значительно увеличивается (увеличение TOF). Так для катализатора $Ir_{0,005}/g-C_3N_4$ _air_400 величина TOF достигла 967 мин⁻¹, что превосходит все известные на сегодняшний день показатели для гетерогенных иридийсодержащих катализаторов окисления воды, и находится на уровне с наилучшими гомогенными системами.

Концентрация NaIO₄ также напрямую влияет на скорость реакции. Эта тенденция хорошо видна по характеру кривых выделения кислорода, плавно затухающих в конце реакции (Рисунок 47). Например, для наиболее активного $Ir_{0.25}/g$ -C₃N₄_air_400 образца уменьшение исходной концентрации NaIO₄ с 0,2 M до 0,07 M приводило к уменьшению скорости реакции с 70 до 20 µмоль·мин⁻¹. В целом, это обычная ситуация, описанная в ряде работ, где периодат использовался в качестве жертвенного реагента [69,72,91]. В этом контексте интересно отметить, что темновая активность катализаторов Ir/g-C₃N₄ не имеет такой зависимости от концентрации NaIO₄ и демонстрирует почти линейную динамику накопления кислорода (Рисунок 47). По всей видимости, механизм темновой реакции лимитируется не диффузией жертвенного реагента, а скоростью каталитических процессов на частицах иридия, например, отщеплением молекул кислорода от активного центра (Рисунок 9).

Согласно литературным данным, периодат-ион выступает в каталитической реакции окисления воды только в качестве акцептора электронов, тем самым дополняя цикл переноса электронов (см. раздел 1.5.1). Данный факт был нами проверен посредством проведения

каталитического эксперимента с использованием в качестве растворителя тяжелой воды, обогащенной по атомам ¹⁸O (98% ¹⁸O). По данным масс-спектрометрии, доля ¹⁸O₂ в газовой смеси, образующейся в ходе фотокаталитической реакции окисления воды, линейно возрастала, сопровождаясь уменьшением количества образующегося ¹⁶O₂ (Рисунок 49А). В этом эксперименте важно учитывать, что несмотря на наличие обмена атомов кислорода между периодат-анионом и водой скорость этого процесса в нейтральных растворах является наименьшей среди всех соединений I^{+7} [176]. Верхний предел константы скорости первого порядка оценивается примерно в 20 мин⁻¹, что сравнимо с продолжительностью проводимого нами эксперимента с H_2^{18} O. Исходя из этого, наблюдаемый нами линейный рост парциального давления ¹⁸O₂ показывает, что молекулы кислорода, образующиеся в реакции, преимущественно возникали в результате окисления воды, а не периодат-аниона (Рисунок 49Б). Таким образом, можно считать, что основным источником атомов ¹⁸O действительно являлась вода, а не периодат ион.

На ряду с активностью катализаторов, важным параметром является их стабильность в условиях реакционной среды. Устойчивость образцов $Ir/g-C_3N_4$ была проверена в экспериментах с многократным добавлением периодата в реакционную смесь. Хроматографический анализ газообразных продуктов реакции не выявил наличие СО и CO₂. Данный факт свидетельствует о том, что в ходе реакции не происходило окисление носителя *g*-C₃N₄. Также эксперименты показали, что полученные нами катализаторы сохраняли способность количественно выделять O₂ во время циклирования, однако скорость реакции при этом постепенно снижалась (Рисунок 50А). Особенно, это было заметно для серии $Ir_x/g-C_3N_4$ _air_200, для которой уже во втором цикле скорость реакции могла снижаться в два раза, а реакционный раствор приобретал заметный бледно-голубой оттенок.

В случае промывания гетерогенных катализаторов после каждого цикла, было обнаружено более быстрое снижение скорости выделения кислорода в сравнение с результатами без промывания. Это указывает на вымывание иридия с поверхности носителя в раствор в ходе реакции (Рисунок 50Б). В электронных спектрах реакционных растворов (после отделения катализатора) была обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом при 600 нм. Образование аналогичных растворов «иридиевой сини» было описано для гомогенных катализаторов окисления воды [69,74,76,87,88] и его связывают с формированием оксокомплексов Ir(IV). Появление полосы поглощения около 600 нм, наблюдалось и для раствора *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] после добавления периодата натрия (см. раздел **3.6.1**).


Рисунок 49. А) Динамика реакции выделения кислорода, содержащего изотопы ¹⁶О и ¹⁸О, для катализатора Ir0.25/g-C3N4_air_400. Точки сделаны на 15, 60 и 120 мин. Б) Схематическое изображение каталитического процесса, происходящего на Ir/g-C3N4 катализаторах.

Как реакционный раствор, так и отработанные катализаторы изменяют свою окраску на серо-голубую после реакции. В спектре диффузного отражения для отработанного катализатора $Ir_{0,25}/g-C_3N_4_air_400$ появляется широкая полоса с максимум около 600 нм (Рисунок 51), при этом, ширина запрещенной зоны (2,76 эВ) практически идентична значению, найденному для исходного материала $g-C_3N_4$.

Таким образом, переход иридия в раствор при длительной работе катализаторов $Ir/g-C_3N_4$ можно объяснить несколькими причинам. Во-первых, генерацией активных форм кислорода в ходе работы катализаторов, вызывающей растворение иридия. Во-вторых, сильной комплексообразующей способностью периодат- и иодат-анионов по отношению к катионам переходных металлов, что дополнительно облегчает выщелачивание иридия. Однако, несмотря на это, перешедшие в раствор частицы иридия остаются активными в реакции окисления воды, что подтверждается различием кривых реакции в случае опытов с промыванием катализаторов и без него (Рисунок 50Б).

109



Рисунок 50. А) Тестирование стабильности катализатора Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400 в реакции окисления воды (без промывания катализатора). Б) Изменение скорости выделения кислорода

в ходе испытаний на стабильность. Круглые точки – эксперимент без промывания катализатора, ромбы –с промыванием катализатора после каждого цикла. В) Тестирование стабильности для катализатора Ir_{0,25}/g-C₃N₄_H₂ (промывание катализатора после каждого цикла). Г) Изменение скорости выделения кислорода в ходе циклирования катализатора Ir_{0,25}/g-C₃N₄ H₂.

В случае экспериментов без промывания катализаторов, после первоначального падения активности наблюдалась стабилизация скорости реакции, что можно объяснить появлением равновесия между активными частицами в растворе и на поверхности полупроводника. Таким образом, в ходе работы катализаторов $Ir/g-C_3N_4$ можно предположить, по крайней мере, три различных состояния иридия, вносящих вклад в общую активность в реакции окисления воды до

110

кислорода: 1) частицы IrO_x , нанесенные *g*-C₃N₄, 2) частицы или кластеры выщелоченного IrO_x в растворе, 3) комплексы иридия, образующиеся при растворении частицы IrO_x . Следует отметить, что подобные многокомпонентные системы не являются уникальным случаем и могут быть сравнимы с «коктейльными» каталитическими системами Pd, участвующими в реакциях кросс-сочетания [177,178]. В таких системах наночастицы Pd, а также его кластеры и комплексные соединения сосуществуют и одновременно участвуют в процессе, каждый оказывая свое влияние на результирующую активность системы.



Рисунок 51. А) Спектры диффузного отражения для катализатора Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400 a) до и б) после циклирования в каталитической реакции, спектры, построены в координатах Кубелки-Мунка. Б) Графики Таука для тех же образцов.

Исследование отработанного Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_400 катализатора методом РФЭС не показало существенных изменений в химической природе иридия на поверхности носителя, за исключением сильного падения интенсивности наблюдаемых сигналов, что коррелирует с предположением о выщелачивании иридия с поверхности. Кроме того, наблюдалось интенсивное загрязнение поверхности носителя йодат и периодат-ионами.

Было установлено, что прокаленные в атмосфере водорода катализаторы $Ir/g-C_3N_4_H_2$ демонстрируют большую устойчивость к дезактивации в условиях каталитической реакции по сравнению с образцами, прокаленными на воздухе (Рисунок 50В,Г). При этом, по данным РФЭС, после циклирования, иридий на поверхности катализатора $Ir_{0,25}/g-C_3N_4_H_2$ из металлических частиц, покрытых оксидной пленкой, преобразуется в оксид иридия со структурой рутила и аморфный оксид иридия (Рисунок 52).



Рисунок 52. Спектры РФЭС области *Ir4f* для образца Ir_{0,25}/g-C₃N₄_H₂ A) до циклирования в реакции окисления воды, Б) после проведения каталитической реакции.

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что химическое состояние иридия в катализаторах $Ir/g-C_3N_4$ определяет их активность и стабильность в реакции окисления воды. Наибольшая фотокаталитическая активность, достигнутая в случае серии $Ir_x/g-C_3N_4_air_400$, связана с образованием активных наночастиц аморфного оксида иридия. При этом, меньшая активность, в случае катализаторов $Ir_x/g-C_3N_4_H_2$, может быть объяснена тем, что иридий в них представлен в виде частиц металлического иридия, покрытых оксидной пленкой.

В то же время, наличие металлического иридия способствует большей стабильности катализаторов Ir_x/g -C₃N₄_H₂, в сравнении с серией, прокаленной при 400 °C на воздухе, так как в отличие от IrO_x , растворяющегося в ходе реакции, наночастицы Ir^0 окисляются до оксида иридия со структурой рутила, который, хоть, и менее активен в реакции окисления воды, но, как следствие, проявляет большую устойчивость в этом процессе.

Слабая активность фотокатализаторов Ir_x/g-C₃N_{4_air_200, несмотря на наличие аморфного оксида иридия на поверхности носителя, объясняется малой стабильностью этой системы ввиду атомного диспергирования иридия на носителе, что приводит к быстрому вымыванию иридия с носителя.}

Заключение

В ходе данной исследовательской работы были систематически изучены процессы акватации солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где M = K, Na, NH_4^+ . Показано, что независимо от условий акватации гексанитроиридат-аниона данный процесс является ступенчатым и приводит к образованию *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Установлено, что в случае солей $M_3[Ir(NO_2)_6]$, где M = Na, K, для прохождения акватации гексанитроиридат-аниона необходимо наличие кислой среды реакционного раствора, а для (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] процесс возможен как в кислой, так и нейтральной средах. При акватации в воде на ряду с последовательным образованием комплексов вида [Ir(H₂O)_{3-n}(NO₂)_{6-n}]³⁻ⁿ, где n = 1-3, имеет место конденсация мономерных нитроаквакомплексов иридия. В результате этих исследований подобраны условия для экспрессного синтеза соединения *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с выходом > 95 %.

Нитроаквакомплексы иридия несклонны к образованию пригодных для исследования рентгеноструктурным методом анализа твердых образцов, однако полная или частичная замена аквалигандов позволяет выделять соединения, наследующие геометрию исходных нитроаквакомплексов. Таким образом, используя нитроаквакомплексы иридия в качестве стартовой платформы, возможно получать разнообразные смешаннолигандные нитрокомплексы иридия. Переход к сильно кислым или щелочным средам способствует конденсации АНК.

Практическая применимость растворов *сран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве предшественников для приготовления гетерогенных катализаторов была продемонстрирована на примере приготовления фотокатализаторов окисления воды Ir/g-C₃N₄. Было показано, что термолабильность лигандов (H₂O, NO₂⁻) позволяет точно регулировать как химическую природу получаемых иридиевых частиц, так и их размер, за счет изменения температуры и атмосферы реакционной среды. Полученные таким образом фотокатализаторы Ir/g-C₃N₄, демонстрируют перспективные скорости реакции и активность в пересчете на один атом иридия.

При длительном функционировании катализаторов наблюдается вымывание иридия в водную фазу, что в большей степени выражено для серии, прокаленной при 200 °C на воздухе. По всей видимости, это связано со слишком сильным диспергированием иридия на поверхности носителя. Для образцов, прокаленных при 400 °C, наблюдается снижение активности, которое не приводит к полной дезактивации катализаторов, что можно объяснить равновесием между растворимыми и закрепленными формами иридия.

Результаты работы опубликованы в виде 3 статей [179-181] в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Выводы

- Гидролиз солей М₃[Ir(NO₂)₆], где M = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, в температурном диапазоне 100-140 °C приводит к последовательному замещению нитролигандов с образованием растворов нитроаквакомплексов [Ir(H₂O)_n(NO₂)_{6-n}]ⁿ⁻³ (n = 1−3). Состав продуктов гидролиза зависит от природы катиона, температуры, продолжительности нагревания и кислотности среды.
- 2. При длительном нагревании растворов или суспензий солей М₃[Ir(NO₂)₆] доминирующей формой в гидролизатах является молекулярный комплекс *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Ввиду протекания параллельных процессов, в растворах могут присутствовать полиядерные нитроаквакомплексы иридия и продукты координации кислотных остатков к нитроаквакомплексам иридия.
- 3. Оптимальным экспрессным методом приготовления растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], не содержащих катионы щелочных металлов, является гидротермальное растворение соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в разбавленном растворе азотной кислоты в течение 1 часа при температуре 120°С. Данный процесс, приводящий к образованию растворов с долей формы *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] > 95%, промотирован конпропорционированием выделяющейся азотистой кислоты с катионами аммония.
- 4. Сильное *транс*-влияние нитролигандов способствует лабилизации координированных молекул воды в *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Превращение *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с образованием смешаннолигандных нитрокомплексов иридия (III) возможно, как за счет замены лабильных аквалигандов, так и за счет модификации нитролигандов. В сильнокислой и сильнощелочной средах протекает конденсация *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с образованием полиядерных комплексов иридия.
- 5. Термическое разложение гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в окислительной атмосфере приводит к образованию частиц IrO₂, а в восстановительной металлического иридия. В случае растворов гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], приготовленных по оптимизированной методике, отсутствие примесей других элементов позволяет использовать их в качестве удобного предшественника при получении гетерогенных катализаторов и других иридийсодержащих материалов.
- 6. Гетерогенные каталитические системы Ir/g-C₃N₄, приготовленные с использованием *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве иридийсодержащего предшественника, демонстрируют высокую активность в реакции окисления воды. В пересчете на один атом иридия активность катализаторов Ir/g-C₃N₄ значительно превосходит наблюдаемую для известных гетерогенных катализаторов и сопоставима с наиболее эффективными гомогенными катализаторами, описанными в литературе.

Библиографический список

- 1. Rao C.R.M., Reddi G.S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2000. Vol. 19. № 9. P. 565–586.
- 2. Jeyaraj M., Gurunathan S., Qasim M., Kang M.-H., Kim J.-H. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles // Nanomaterials. 2019. Vol. 9. № 12. 1719.
- 3. Ken T. Rhodium Catalysis in Organic Synthesis: Methods and Reactions. John Wiley & Sons, Inc, 2019. 688 p.
- 4. Saldan I., Semenyuk Y., Marchuk I., Reshetnyak O. Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles // J. Mater. Sci. 2015. Vol. 50. № 6. P. 2337–2354.
- 5. Jang H., Lee J. Iridium oxide fabrication and application: A review // Journal of Energy Chemistry. 2020. Vol. 46. P. 152–172.
- Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Yu., Zherikova K.V., Basova T.V., Morozova N.B. Volatile Iridium and Platinum MOCVD Precursors: Chemistry, Thermal Properties, Materials and Prospects for Their Application in Medicine // Coatings. 2021. Vol. 11. № 1. 78.
- 7. Ogo S., Kabe R., Hayashi H., Harada R., Fukuzumi S. Mechanistic investigation of CO₂ hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step // Dalton Trans. 2006. № 39. P. 4657-4663.
- 8. Fujita K. Development and Application of New Iridium Catalysts for Efficient Dehydrogenative Reactions of Organic Molecules // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. Vol. 92, № 2. P. 344–351.
- 9. Cho S.J., Lee J., Lee Y.S., Kim D.P. Characterization of iridium catalyst for decomposition of hydrazine hydrate for hydrogen generation // Catal. Letters. 2006. Vol. 109. № 3–4. P. 181–186.
- 10. Singh S.K., Xu Q. Bimetallic nickel-iridium nanocatalysts for hydrogen generation by decomposition of hydrous hydrazine // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. № 35. P. 6545-6547.
- 11. Soares Neto T.G., Cobo A.J.G., Cruz G.M. Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster // Appl. Catal. A Gen. 2003. Vol. 250. № 2. P. 331–340.
- 12. He L., Huang Y., Liu X.Y., Li L., Wang A., Wang X., Mou C.Y., Zhang T. Structural and catalytic properties of supported Ni-Ir alloy catalysts for H₂ generation via hydrous hydrazine decomposition // Appl. Catal. B. 2014. Vol. 147. P. 779–788.
- Hu Y.-X., Xia X., He W.-Z., Tang Z.-J., Lv Y.-L., Li X., Zhang D.-Y. Recent developments in benzothiazole-based iridium(III) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent emitters // Org Electron. 2019. Vol. 66. P. 126–135.
- Wu J., Williams G.R., Niu S., Yang Y., Li Y., Zhang X., Zhu L.-M. Biomineralized Bimetallic Oxide Nanotheranostics for Multimodal Imaging-Guided Combination Therapy // Theranostics. 2020. Vol. 10. № 2. P. 841–855.
- 15. He L., Tan C., Cao Q., Mao Z. Application of Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes in Cancer Treatment // Prog. Chem. 2018. Vol. 30. № 10. P. 1548–1556.
- Lin W., Zhu Y.X., Wu N.Z., Xie Y.C., Murwani I., Kemnitz E. Total oxidation of methane at low temperature over Pd/TiO₂/Al₂O₃: Effects of the support and residual chlorine ions // Appl Catal B. 2004. Vol. 50. № 1. P. 59–66.

- Wenderich K., Klaassen A., Siretanu I., Mugele F., Mul G. Sorption-determined deposition of platinum on well-defined platelike platelike WO₃ // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. № 46. P. 12476–12479.
- Karhu H., Kalantar A., Väyrynen I.J., Salmi T., Murzin D.Y. XPS analysis of chlorine residues in supported Pt and Pd catalysts with low metal loading // Appl. Catal. A Gen. 2003. Vol. 247. № 2. P. 283–294.
- Oran U., Uner D. Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts // Appl. Catal. B. 2004. Vol. 54. N

 № 3. P. 183–191.
- 20. Salasc S., Perrichon V., Primet M., Chevrier M., Mathis F., Moral N. Magnetic study of the interaction of hydrogen with a Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalyst: Influence of the presence of chlorine // Catal. Today. 1999. Vol. 50. № 2. P. 227–235.
- Oakton E., Lebedev D., Povia M., Abbott D.F., Fabbri E., Fedorov A., Nachtegaal M., Copéret C., Schmidt T.J. IrO₂-TiO₂: A High-Surface-Area, Active, and Stable Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction // ACS Catal. 2017. Vol. 7. № 4. P. 2346–2352.
- 22. Громилов С.А., Байдина, И. А., Алексеев В.И., Венедиктов, А. Б., Храненко С.П. Кристаллическая структура аммонийно-натриевых гексанитритов иридия(III) и родия(III) // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 3. С. 682–684.
- 23. Громилов С.А., Алексеев В.И., Байдина И.А., Храненко С.П. Кристаллические структуры натриевых гексанитритов родия(III), иридия(III) и кобальта(III) // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37. № 3. С. 615–620.
- 24. Венедиктов А.Б., Федотов М.А., Коренев С.В., Беляев А.В. Исследование Процессов Нитрования Гексахлорокомплексов Иридия Методом ЯМР ¹⁵N // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 4. С. 556–560.
- 25. Makotchenko E.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Baidina I.A., Korol'kov I.V., Sheludyakova L.A., Korenev S.V. Double complex salts [Au(En)₂][Ir(NO₂)₆]·nH₂O (n=0, 2), [Au(En)₂][Ir(NO₂)₆]_x[Rh(NO₂)₆]_{1-x}·nH₂O (x = 0,25, 0,5, 0,75): Synthesis, structure, thermal properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. № 1. P. 12–21.
- Rybinskaya A.A., Shusharina E.A., Plyusnin P.E., Shubin Y. V., Korenev S. V., Gromilov S.A. Crystal structure of [Pd(NH₃)₄]₃[Ir(NO₂)₆]₂·H₂O // J. Struct. Chem. 2011. Vol. 52. № 4. P. 816– 819.
- 27. Qinghai S., Bats J.W., Schmittel M. Two closely related iridium(III) complexes as colorimetric and fluorometric chemodosimeters for nitrite in aqueous solution operating along different modes of action // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. № 21. P. 10531–10533.
- 28. Коренев, С.В., Венедиктов А.Б., Малкова В.И. Федотов.М.А. Синтез и свойства тринитротриаквокомплекса иридия(III) и его производных // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 696–698.
- Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Filatov E., Tkachev S., Baidina I., Komarov V., Slavinskaya E., Stadnichenko A., Gerasimov E. Tetraalkylammonium Salts of Platinum Nitrato Complexes: Isolation, Structure, and Relevance to the Preparation of PtO_x/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. № 9. P. 6075–6087.
- 30. Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Plyusnin P., Shayapov V., Baidina I., Komarov V., Bukhtiyarov A., Gerasimov E. Tetranitratopalladate(II) Salts with Tetraalkylammonium Cations:

Structural Aspects, Reactivity, and Applicability toward Palladium Deposition for Catalytic Applications // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. № 5. P. 2983–2995.

- 31. Gibbs Wolc. Untersuchungen über die Platinmetalle // J. Prakt. Chem.. 1864. Vol. 91. № 1. P. 171–178.
- 32. Leidie L. Sur les azotites doubles de l'iridium // Compt. rend. 1902. Vol. 134. P. 1582-1584.
- Ferrari A., Colla C. Iridionitriri di ammonio, potassio, rubidio, cesio, tallio e bario // Gazz. Chim. Ital. 1933. Vol. 63. P. 507–513.
- 34. Муравейская Г.С., Черняев И.И., Сорокина В.Ф. Реакция нитрования коплексных хлоридов иридия // Журн. неорг. химии. 1963. Т. 8. № 3. С. 578–582.
- 35. Korenev S. V., Gromilov S.A., Venediktov A.B. Synthesis and x-ray diffraction study of rhodium and iridium hexanitrite plumbates // J. Struct. Chem. 1994. Vol. 35. № 1. P. 129–130.
- 36. Черняев И.И., Бабаев А.В., Головня В.А., Звягинцев О.Е., Назарова Л.А. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Москва, 1964. 340 с.
- 37. Муравейская Г.С., Черняев И.И., Сорокина В.Ф. О тринитротрихлороиридите калия K₃Ir(NO₂)₃Cl₃ // Журн. неорг. химии. 1963. Т. 8. № 3. С. 583–588.
- Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F., Kwong R., Tsyba I., Bortz M., Mui B., Bau R., Thompson M.E. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. № 7. P. 1704–1711.
- 39. Amouri H., Guyard-Duhayon C., Vaissermann J., Rager M.N. (η⁵ -Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium and -iridium Complexes with Weakly and Strongly Coordinating Anions: Isolation and First X-ray Molecular Structures of the Tris(solvent) Complexes [(C₅Me₅)M(acetone)₂(H₂O)][BF₄]₂ (M = Rh, Ir) // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. № 6. P. 1397–1403.
- 40. Schmid B., Garces F.O., Watts R.J. Synthesis and characterizations of cyclometalated iridium(III) solvento complexes // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. № 1. P. 9–14.
- 41. McDaniel N.D., Coughlin F.J., Tinker L.L., Bernhard S. Cyclometalated iridium(III) aquo complexes: Efficient and tunable catalysts for the homogeneous oxidation of water // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. № 1. P. 210–217.
- 42. Ogo S., Makihara N., Watanabe Y. pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Water-Soluble Carbonyl Compounds with [Cp*Ir^{III}(H₂O)₃]²⁺ (Cp* = η⁵-C₅Me₅) as a Catalyst Precursor and HCOONa as a Hydrogen Donor in Water // Organometallics. 1999. Vol. 18. № 26. P. 5470–5474.
- 43. Nonoyama M. Benzo[h]quinolin-10-yl-N Iridium(III) Complexes // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. Vol. 47, № 3. P. 767–768.
- 44. Беляев А.В. Окисление гексанитрородиата натрия сильными окислителями // Журн. неорг. химии. 1967. Т. 12, № 4. С. 1097–1099.
- 45. Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Федотов М.А., Храненко С.П. Комплексные нитриты родия(III) в водных растворах // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 5. С. 690–699.
- 46. Лапкин В.В., Шубочкина Е.Ф., Шубочкин Л.К. Оксо-нитрокомплексы платины и особенности их получения // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 7. С. 955–961.
- 47. Шубочкин Л.К., Нефедов В.И., Шубочкина Е.Ф., Голубничая М.А., Сорокина Л.Д. О синтезе нитратокомплексов иридия и родия // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. № 10. С. 3260–3263.

- 48. Муравейская Г.С., Орлова В.С., Евстафьева О.Н. Изучение взаимодействия K₂Pt(NO₂)₄ с H₂SO₄ и синтез сульфатов платины // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 6. С. 1030–1035.
- 49. Кукушкин Ю.Н., Стефанова О.В. Кинетика взаимодействия нитрокомплексов платины, палладия, родия и кобальта с сульфаминовой кислотой // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. № 12. С. 3375–3377.
- 50. Belyaev A. V., Emel'yanov V.A., Khranenko S.P., Fedotov M.A. NMR study of reactions between Pd, Ru, and Rh nitrite complexes with sulfamic acid // Russ. J. Coord. Chem. 2001. Vol. 27. № 3. P. 184–194.
- 51. Dadci L., Elias H., Frey U., Hörnig A., Koelle U., Merbach A.E., Paulus H., Schneider J.S. π-Arene Aqua Complexes of Cobalt, Rhodium, Iridium, and Ruthenium: Preparation, Structure, and Kinetics of Water Exchange and Water Substitution // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34. № 1. P. 306– 315.
- 52. Cusanelli A., Frey U., Richens D.T., Merbach A.E. The *Slowest* Water Exchange at a Homoleptic Mononuclear Metal Center: Variable-Temperature and Variable-Pressure ¹⁷O NMR Study on [Ir(H₂O)₆]³⁺ // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. № 22. P. 5265–5271.
- Laurenczy G., Rapaport I., Zbinden D., Merbach A.E. Variable-pressure oxygen-17 NMR study of water exchange on hexaaquarhodium(III) // Magn. Reson. Chem. 1991. Vol. 29. № 13. P. S45– S51.
- 54. Silvia E.Castillo-Blum, A. Geoffrey Sykes H.G. Substitution inertness of [Ir(H₂O)₆]³⁺ // Polyhedron. 1987. Vol. 6. № 1. P. 101–103.
- 55. Желиговская Н.Н., Логинов С.В., Попов Л.В., Спицын В.И. О цис-влиянии в комплексных соединениях двухвалентной платины // Изв. АН СССР, сер. хим. 1974. С. 1411–1413.
- 56. Кукушкин Ю.Н., Стефанова О.В. Кислотные свойства акванитритных комплексов платины(II), палладия(II) и родия(III) // Коорд. химия. 1979. Т. 5. С. 1379–1382.
- 57. Tatarchuk V. V., Druzhinina I.A., Korda T.M., Tatarchuk A.N. Kinetics of rhodium extraction from nitric acid solutions with a mixture of dihexyl sulfide and alkylanilinium nitrate // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. № 12. P. 1977–1981.
- King R.B., Bhattacharyya N.K. Catalytic reactions of formate. A nitrite-promoted rhodium (III) catalyst for hydrogen generation from formic acid in aqueous solution // Inorganica Chim. Acta. 1995. Vol. 237. № 1–2. P. 65–69.
- 59. King R.B., Bhattacharyya N.K., Smith H.D., Wiemers K.D. Noble metal-catalyzed homogeneous and heterogeneous processes in treating simulated nuclear waste media with formic acid // J. Mol. Catal. A Chem. 1996. Vol. 107. № 1–3. P. 145–152.
- 60. King R.B. Homogeneous transition metal catalysis: from the water gas shift reaction to nuclear waste vitrification // J. Organomet. Chem. 1999. Vol. 586. № 1. P. 2–17.
- 61. King R.B., Bhattacharyya N.K., Smith H.D., Wiemers K.D. Noble Metal-Catalyzed Homogeneous and Heterogeneous Processes in Treating Simulated Nucleat Waste Media with Formic Acid // 8th International Symposium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Balatonfured, 1995. P. 2–12.
- Bickford D.F., Diemer R.B., Iverson D.C. Redox control of electric melters with complex feed compositions II. Preliminary limits for radioactive waste melters // J. Non. Cryst. Solids. 1986. Vol. 84. № 1–3. P. 285–291.

- 63. Abura T., Ogo S., Watanabe Y., Fukuzumi S. Isolation and Crystal Structure of a Water-Soluble Iridium Hydride: A Robust and Highly Active Catalyst for Acid-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Carbonyl Compounds in Acidic Media // J. Am. Chem. Soc. 2003. № 125. P. 4149–4154.
- 64. Blakemore J.D., Schley N.D., Balcells D., Hull J.F., Olack G.W., Incarvito C.D., Eisenstein O., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Half-Sandwich Iridium Complexes for Homogeneous Water-Oxidation Catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. № 45. P. 16017–16029.
- 65. Hetterscheid D.G.H., Reek J.N.H. Me₂–NHC based robust Ir catalyst for efficient water oxidation // Chem. Comm.. 2011. Vol. 47. № 9. P. 2712-2714.
- 66. Junge H., Marquet N., Kammer A., Denurra S., Bauer M., Wohlrab S., Gärtner F., Pohl M.-M., Spannenberg A., Gladiali S., Beller M. Water Oxidation with Molecularly Defined Iridium Complexes: Insights into Homogeneous versus Heterogeneous Catalysis // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. № 40. P. 12749–12758.
- 67. Savini A., Belanzoni P., Bellachioma G., Zuccaccia C., Zuccaccia D., Macchioni A. Activity and degradation pathways of pentamethyl-cyclopentadienyl-iridium catalysts for water oxidation // Green Chem. 2011. Vol. 13. № 12. P. 3360-3374.
- Rodriguez G.M., Zaccaria F., van Dijk S., Zuccaccia C., Macchioni A. Substituent Effects on the Activity of Cp*Ir(pyridine-carboxylate) Water Oxidation Catalysts: Which Ligand Fragments Remain Coordinated to the Active Ir Centers? // Organometallics. 2021. Vol. 40. № 20. P. 3445– 3453.
- 69. Hintermair U., Sheehan S.W., Parent A.R., Ess D.H., Richens D.T., Vaccaro P.H., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Precursor Transformation during Molecular Oxidation Catalysis with Organometallic Iridium Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. № 29. P. 10837–10851.
- 70. Corbucci I., Zaccaria F., Heath R., Gatto G., Zuccaccia C., Albrecht M., Macchioni A. Iridium Water Oxidation Catalysts Based on Pyridine-Carbene Alkyl-Substituted Ligands // ChemCatChem. 2019. Vol. 11. № 21. P. 5353–5361.
- 71. Menendez Rodriguez G., Bucci A., Hutchinson R., Bellachioma G., Zuccaccia C., Giovagnoli S., Idriss H., Macchioni A. Extremely Active, Tunable, and pH-Responsive Iridium Water Oxidation Catalysts // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2. № 1. P. 105–110.
- 72. Fagiolari L., Scafuri A., Costantino F., Vivani R., Nocchetti M., Macchioni A. A Ternary Zn-Al-Ir Hydrotalcite-Like Compound Exhibiting High Efficiency and Recyclability as a Water Oxidation Catalyst // Chempluschem. 2016. Vol. 81. № 10. P. 1060–1063.
- Ramadan W., Feldhoff A., Bahnemann D. Assessing the photocatalytic oxygen evolution reaction of BiFeO₃ loaded with IrO₂ nanoparticles as cocatalyst // Sol. Energy Mater Sol. Cells. 2021. Vol. 232. 111349.
- 74. Volpe A., Tubaro C., Natali M., Sartorel A., Brudvig G.W., Bonchio M. Light-Driven Water Oxidation with the Ir-blue Catalyst and the Ru(bpy)₃²⁺/S₂O₈²⁻ Cycle: Photogeneration of Active Dimers, Electron-Transfer Kinetics, and Light Synchronization for Oxygen Evolution with High Quantum Efficiency // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. № 24. P. 16537–16545.
- 75. Parent A.R., Brewster T.P., de Wolf W., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Sodium Periodate as a Primary Oxidant for Water-Oxidation Catalysts // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. № 11. P. 6147–6152.
- 76. Parent A.R., Blakemore J.D., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Wilkinson's iridium acetate trimer as a water-oxidation catalyst // Chem. Comm. 2011. Vol. 47. № 42. P. 11745-11747.

- 77. Grotjahn D.B., Brown D.B., Martin J.K., Marelius D.C., Abadjian M.-C., Tran H.N., Kalyuzhny G., Vecchio K.S., Specht Z.G., Cortes-Llamas S.A., Miranda-Soto V., van Niekerk C., Moore C.E., Rheingold A.L. Evolution of Iridium-Based Molecular Catalysts during Water Oxidation with Ceric Ammonium Nitrate // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. № 47. P. 19024–19027.
- 78. Bucci A., Menendez Rodriguez G., Bellachioma G., Zuccaccia C., Poater A., Cavallo L., Macchioni A. An Alternative Reaction Pathway for Iridium-Catalyzed Water Oxidation Driven by Cerium Ammonium Nitrate (CAN) // ACS Catal. 2016. Vol. 6. № 7. P. 4559–4563.
- 79. Mills A., Hazafy D., Elouali S., O'Rourke C. Periodate An alternative oxidant for testing potential water oxidation catalysts // J. Mater. Chem. A Mater. 2016. Vol. 4. № 8. P. 2863–2872.
- 80. Graeupner J., Hintermair U., Huang D.L., Thomsen J.M., Takase M., Campos J., Hashmi S.M., Elimelech M., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Probing the viability of oxo-coupling pathways in iridium-catalyzed oxygen evolution // Organometallics. 2013. Vol. 32. № 19. P. 5384–5390.
- 81. Bucci A., Savini A., Rocchigiani L., Zuccaccia C., Rizzato S., Albinati A., Llobet A., MacChioni A. Organometallic iridium catalysts based on pyridinecarboxylate ligands for the oxidative splitting of water // Organometallics. 2012. Vol. 31. № 23. P. 8071–8074.
- Lewandowska-Andralojc A., Polyansky D.E., Wang C.-H., Wang W.-H., Himeda Y., Fujita E. Efficient water oxidation with organometallic iridium complexes as precatalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. № 24. P. 11976-11987.
- 83. Menendez Rodriguez G., Gatto G., Zuccaccia C., Macchioni A. Benchmarking Water Oxidation Catalysts Based on Iridium Complexes: Clues and Doubts on the Nature of Active Species // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. № 22. P. 4503–4509.
- 84. Zuccaccia C., Bellachioma G., Bolaño S., Rocchigiani L., Savini A., MacChioni A. An NMR study of the oxidative degradation of Cp*Ir catalysts for water oxidation: Evidence for a preliminary attack on the quaternary carbon atom of the -C-CH₃ moiety // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 2. № 9. P. 1462–1468.
- 85. Hintermair U., Hashmi S.M., Elimelech M., Crabtree R.H. Particle Formation during Oxidation Catalysis with Cp* Iridium Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. № 23. P. 9785–9795.
- 86. Sinha S.B., Shopov D.Y., Sharninghausen L.S., Stein C.J., Mercado B.Q., Balcells D., Pedersen T.B., Reiher M., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Redox Activity of Oxo-Bridged Iridium Dimers in an N,O-Donor Environment: Characterization of Remarkably Stable Ir(IV,V) Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. № 28. P. 9672–9683.
- 87. Hu G., Troiano J.L., Tayvah U.T., Sharninghausen L.S., Sinha S.B., Shopov D.Y., Mercado B.Q., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Accessing Molecular Dimeric Ir Water Oxidation Catalysts from Coordination Precursors // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. № 18. P. 14349–14356.
- 88. Hu G., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Organometallic complexes as preferred precursors to form molecular Ir(pyalk) coordination complexes for catalysis of oxygen evolution // Inorganica Chim. Acta., 2021. Vol. 526. 120507.
- 89. Shopov D.Y., Rudshteyn B., Campos J., Vinyard D.J., Batista V.S., Brudvig G.W., Crabtree R.H. A full set of iridium(IV) pyridine-alkoxide stereoisomers: highly geometry-dependent redox properties // Chem. Sci. 2017. Vol. 8. № 2. P. 1642–1652.
- 90. Sackville E. v., Marken F., Hintermair U. Electrochemical and Kinetic Insights into Molecular Water Oxidation Catalysts Derived from Cp*Ir(pyridine-alkoxide) Complexes // ChemCatChem. 2018. Vol. 10. № 19. P. 4280–4291.

- 91. Codolà Z., M. S. Cardoso J., Royo B., Costas M., Lloret-Fillol J. Highly Effective Water Oxidation Catalysis with Iridium Complexes through the use of NaIO₄ // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. № 22. P. 7203–7213.
- 92. Castillo-Blum S.E., Richens D.T., Sykes A.G. Oxidation of hexaaquairidium(III) and related studies: preparation and properties of iridium(III), iridium(IV), and iridium(V) dimers as aqua ions // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. № 5. P. 954–960.
- 93. Sharninghausen L.S., Sinha S.B., Shopov D.Y., Choi B., Mercado B.Q., Roy X., Balcells D., Brudvig G.W., Crabtree R.H. High Oxidation State Iridium Mono-μ-oxo Dimers Related to Water Oxidation Catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. № 49. P. 15917–15926.
- Tan X., Shen J., Semagina N., Secanell M. Decoupling structure-sensitive deactivation mechanisms of Ir/IrO_x electrocatalysts toward oxygen evolution reaction // J. Catal. 2019. Vol. 371. P. 57–70.
- 95. Nong H.N., Gan L., Willinger E., Teschner D., Strasser P. IrO_x core-shell nanocatalysts for costand energy-efficient electrochemical water splitting // Chem. Sci. 2014. Vol. 5. № 8. P. 2955– 2963.
- 96. Massué C., Huang X., Tarasov A., Ranjan C., Cap S., Schlögl R. Microwave-Assisted Synthesis of Stable and Highly Active Ir Oxohydroxides for Electrochemical Oxidation of Water // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. № 9. P. 1958–1968.
- 97. Li J., Pan Z., Zhou K. Enhanced photocatalytic oxygen evolution activity by formation of Ir@IrO_x(OH)_y core–shell heterostructure // Nanotechnology. 2018. Vol. 29. № 40. 405705.
- 98. Zhao Y., Hernandez-Pagan E.A., Vargas-Barbosa N.M., Dysart J.L., Mallouk T.E. A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity // J. Phys. Chem. Lett. 2011. Vol. 2. № 5. P. 402–406.
- 99. Frame F.A., Townsend T.K., Chamousis R.L., Sabio E.M., Dittrich T., Browning N.D., Osterloh F.E. Photocatalytic Water Oxidation with Nonsensitized IrO₂ Nanocrystals under Visible and UV Light // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. № 19. P. 7264–7267.
- 100. da Silva G.C., Fernandes M.R., Ticianelli E.A. Activity and Stability of Pt/IrO₂ Bifunctional Materials as Catalysts for the Oxygen Evolution/Reduction Reactions // ACS Catal. 2018. Vol. 8. № 3. P. 2081–2092.
- 101. Hamaloğlu K.Ö., Babacan Tosun R., Kayı H., Akkaş Kavaklı P., Kavaklı C., Tuncel A. Monodisperse-porous cerium oxide microspheres carrying iridium oxide nanoparticles as a heterogeneous catalyst for water oxidation // Appl. Surf. Sci. 2021. Vol. 547. 149219.
- 102. Nam W.S., Kim E.Y., Han G.Y. Photocatalytic production of oxygen in a dual bed system using a reversible redox mediator on Ir-TiO₂ catalyst // Korean J. Chem. Eng. 2008. Vol. 25. № 6. P. 1355–1357.
- 103. Lin S., Huang H., Ma T., Zhang Y. Photocatalytic Oxygen Evolution from Water Splitting // Advanced Science. 2021. Vol. 8 № 1. P. 23–25.
- Yang X., Tian L., Zhao X., Tang H., Liu Q., Li G. Interfacial optimization of g-C₃N₄-based Z-scheme heterojunction toward synergistic enhancement of solar-driven photocatalytic oxygen evolution // Appl. Catal. B. 2019. Vol. 244. P. 240–249.
- 105. Yan H., Zhang X., Zhou S., Xie X., Luo Y., Yu Y. Synthesis of WO₃ nanoparticles for photocatalytic O₂ evolution by thermal decomposition of ammonium tungstate loading on g-C₃N₄ // J. Alloys Compd., 2011. Vol. 509. № 24. P. L232–L235.

- 106. Kiwi J., Grätzel M. Oxygen Evolution from Watervia Redox Catalysis // Angew. Chem. Int. Ed.. 1978. Vol. 17. № 11. P. 860–861.
- 107. Nabor G.S., Hapiot P., Neta P., Harriman A. Changes in the redox state of iridium oxide clusters and their relation to catalytic water oxidation. Radiolytic and electrochemical studies // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. № 2. P. 616–621.
- 108. Pfeifer V., Jones T.E., Velasco Vélez J.J., Massué C., Greiner M.T., Arrigo R., Teschner D., Girgsdies F., Scherzer M., Allan J., Hashagen M., Weinberg G., Piccinin S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. № 4. P. 2292–2296.
- 109. Pfeifer V., Jones T.E., Velasco Vélez J.J., Massué C., Arrigo R., Teschner D., Girgsdies F., Scherzer M., Greiner M.T., Allan J., Hashagen M., Weinberg G., Piccinin S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. The electronic structure of iridium and its oxides // Surf. Interface Anal. 2016. Vol. 48. № 5. P. 261–273.
- 110. Choi S., Park J., Kabiraz M.K., Hong Y., Kwon T., Kim T., Oh A., Baik H., Lee M., Paek S., Choi S., Lee K. Pt Dopant: Controlling the Ir Oxidation States toward Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media // Adv. Funct. Mater. 2020. Vol. 30. № 38. 2003935.
- 111. Zheng X., Qin M., Ma S., Chen Y., Ning H., Yang R., Mao S., Wang Y. Strong Oxide-Support Interaction over IrO₂/V₂O₅ for Efficient pH-Universal Water Splitting // Advanced Science. 2022. Vol. 9 № 11. 2104636.
- 112. Sun W., Wang Z., Zaman W.Q., Zhou Z., Cao L., Gong X.Q., Yang J. Effect of lattice strain on the electro-catalytic activity of IrO₂ for water splitting // Chem. Comm. 2018. Vol. 54. № 8. P. 996–999.
- 113. Chen J.Y., Chen Y.M., Sun Y., Lee J.F., Chen S.Y., Chen P.C., Wu P.W. Chemical bath deposition of IrO₂ films on ITO substrate // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. № 9. P. 14983–14990.
- Wang S., Lv H., Tang F., Sun Y., Ji W., Zhou W., Shen X., Zhang C. Defect engineering assisted support effect: IrO₂/N defective g-C₃N₄ composite as highly efficient anode catalyst in PEM water electrolysis // Chem. Eng. J. 2021. Vol. 419. 129455.
- 115. Minguzzi A., Locatelli C., Lugaresi O., Achilli E., Cappelletti G., Scavini M., Coduri M., Masala P., Sacchi B., Vertova A., Ghigna P., Rondinini S. Easy Accommodation of Different Oxidation States in Iridium Oxide Nanoparticles with Different Hydration Degree as Water Oxidation Electrocatalysts // ACS Catal. 2015. Vol. 5. № 9. P. 5104–5115.
- 116. Massué C., Pfeifer V., Huang X., Noack J., Tarasov A., Cap S., Schlögl R. High-Performance Supported Iridium Oxohydroxide Water Oxidation Electrocatalysts // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. № 9. P. 1943–1957.
- 117. Steegstra P., Ahlberg E. Involvement of nanoparticles in the electrodeposition of hydrous iridium oxide films // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 68. P. 206–213.
- 118. Audichon T., Guenot B., Baranton S., Cretin M., Lamy C., Coutanceau C. Preparation and characterization of supported Ru_xIr_(1-x)O₂ nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications // Appl. Catal. B. 2017. Vol. 200. P. 493– 502.
- 119. Bizzotto F., Quinson J., Schröder J., Zana A., Arenz M. Surfactant-free colloidal strategies for highly dispersed and active supported IrO₂ catalysts: Synthesis and performance evaluation for the oxygen evolution reaction // J. Catal. 2021. Vol. 401. P. 54–62.

- 120. Osman J.R., Crayston J.A., Pratt A., Richens D.T. Sol-gel processing of IrO₂-TiO₂ mixed metal oxides based on a hexachloroiridate precursor // J. Solgel. Sci. Technol. 2007. Vol. 44. № 3. P. 219–225.
- 121. Wu Q., Xu D., Xue N., Liu T., Xiang M., Diao P. Photo-catalyzed surface hydrolysis of iridium(III) ions on semiconductors: a facile method for the preparation of semiconductor/IrO_x composite photoanodes toward oxygen evolution reaction // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. № 1. P. 145–154.
- 122. Xu D., Diao P., Jin T., Wu Q., Liu X., Guo X., Gong H., Li F., Xiang M., Ronghai Y. Iridium Oxide Nanoparticles and Iridium/Iridium Oxide Nanocomposites: Photochemical Fabrication and Application in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. № 30. P. 16738–16749.
- 123. Hoertz P.G., Kim Y.-I., Youngblood W.J., Mallouk T.E. Bidentate Dicarboxylate Capping Groups and Photosensitizers Control the Size of IrO₂ Nanoparticle Catalysts for Water Oxidation // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. № 24. P. 6845–6856.
- 124. Hidalgo-Acosta J.C., Scanlon M.D., Méndez M.A., Amstutz V., Vrubel H., Opallo M., Girault H.H. Boosting water oxidation layer-by-layer // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. № 13. P. 9295–9304.
- 125. Chandra D., Abe N., Takama D., Saito K., Yui T., Yagi M. Open Pore Architecture of an Ordered Mesoporous IrO₂ Thin Film for Highly Efficient Electrocatalytic Water Oxidation // ChemSusChem. 2015. Vol. 8. № 5. P. 795–799.
- 126. Blakemore J.D., Schley N.D., Olack G.W., Incarvito C.D., Brudvig G.W., Crabtree R.H. Anodic deposition of a robust iridium-based water-oxidation catalyst from organometallic precursors // Chem. Sci. 2011. Vol. 2. № 1. P. 94–98.
- 127. Blakemore J.D., Schley N.D., Kushner-Lenhoff M.N., Winter A.M., D'Souza F., Crabtree R.H., Brudvig G.W. Comparison of amorphous iridium water-oxidation electrocatalysts prepared from soluble precursors // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. № 14. P. 7749–7763.
- 128. Sheehan S.W., Thomsen J.M., Hintermair U., Crabtree R.H., Brudvig G.W., Schmuttenmaer C.A. A molecular catalyst for water oxidation that binds to metal oxide surfaces // Nat. Commun. Nature, 2015. Vol. 6. P. 1–9.
- 129. Bardelang D., Udachin K.A., Leek D.M., Margeson J.C., Chan G., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Cucurbit[n]urils (n = 5-8): A Comprehensive Solid State Study // Cryst. Growth Des. 2011. Vol. 11. № 12. P. 5598–5614.
- 130. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Highly efficient hydrogen production under visible light over g-C₃N₄-based photocatalysts with low platinum content // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 445. 136721.
- Makuła P., Pacia M., Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. № 23. P. 6814–6817.
- 132. Netzsch Proteus Thermal Analysis: 4.8.1. Bayern, Germany: Netzsch-Gerätebau., 2005.
- 133. Strohalm M., Hassman M., Košata B., Kodíček M. *mMass* data miner: an open source alternative for mass spectrometric data analysis // Rapid Commun. Mass-Spectr. 2008. Vol. 22. № 6. P. 905– 908.
- 134. Sheldrick G.M. *SHELXT* Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. A Found. Adv. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3–8.

- 135. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3–8.
- Dolomanov O. V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. № 2. P. 339–341.
- 137. Bruker AXS Inc. Bruker. SADABS. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
- 138. Bruker APEX3 software suite (APEX3 v.2019.1-0, SADABS v.2016/2, SAINT v.8.40a), Bruker Nonius (2003–2004), Bruker AXS (2005–2018), Bruker Nano (2019). Madison, WI, USA.
- 139. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. № 12. P. 4709–4714.
- 140. Fairley N., Fernandez V., Richard-Plouet M., Guillot-Deudon C., Walton J., Smith E., Flahaut D., Greiner M., Biesinger M., Tougaard S., Morgan D., Baltrusaitis J. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy // App. Surf. Sci. Adv. 2021. Vol. 5. 100112.
- 141. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2009. 408 p.
- 142. Fedotov M.A. Nuclear magnetic resonance in inorganic and coordination chemistry. FIZMATLIT, 2009. 384 p.
- 143. Privalov V.I., Lapkin V.V., Tarasov V.P., Buslaev Yu.A. Structure and Hydrolysis of Heterovalent polynuclear Oxonitrocomplexes of Pt^{II,IV} in Aqueous Solutions by ¹⁹⁵Pt and ¹⁵N NMR Spectroscopy // Mendeleev Comm. 1991. Vol. 1. № 2. P. 59–61.
- 144. Privalov V.I., Lapkin V. V., Tarasov V.P., Buslaev Y.A. ¹⁹⁵Pt, ¹⁵N NMR spectroscopy of aqueous solutions of mixed valent oxonitrocomplexes, Pt(II,IV): K₅[(NO₂)₃Pt^{IV}(μ-O)₃Pt₃^{II}(NO₂)₆] and // Appl. Magn. Reson. 1990. Vol. 1. № 3. P. 445–455.
- Shipsey, K.; Werner E.A. CXXXII.—The Purification of Acetone by Means of Sodium Iodide. // J. Chem. Soc. Trans. 1913. Vol. 103. P. 1255–1257.
- 146. Yusenko K. V., Zvereva V. V., Martynova S.A., Asanov I.P., La Fontaine C., Roudenko O., Gubanov A.I., Plyusnin P.E., Korenev S. V., Asanova T.I. Insight into the thermal decomposition of ammonium hexahalogenoiridates(IV) and hexachloroiridate(III) // Phys. Chem. Chem. Phys.. 2020. Vol. 22. № 40. P. 22923–22934.
- 147. Davies J., Hockensmith C., Kukushkin Yu., Kukushkin V. Synthetic Coordination Chemistry: Principles And Practice. World Scientific, 1996. 472 p.
- 148. Albayer M., Dutton J.L. Reactions of Trivalent Iodine Reagents with Classic Iridium and Rhodium Complexes // Aust. J. Chem. 2017. Vol. 70. № 11. 1180.
- 149. Rubashkin S.B., Chu W.-Y., Goldberg K.I. Lowering the Barrier to C–H Activation at Ir^{III} through Pincer Ligand Design // Organometallics. 2021. Vol. 40. № 9. P. 1296–1302.
- 150. Ito J., Kaneda T., Nishiyama H. Intermolecular C-H Bond Activation of Alkanes and Arenes by NCN Pincer Iridium(III) Acetate Complexes Containing Bis(oxazolinyl)phenyl Ligands // Organometallics. 2012. Vol. 31. № 12. P. 4442–4449.
- 151. Bischof S.M., Ess D.H., Meier S.K., Oxgaard J., Nielsen R.J., Bhalla G., Goddard W.A., Periana R.A. Benzene C-H Bond Activation in Carboxylic Acids Catalyzed by O-Donor Iridium(III) Complexes: An Experimental and Density Functional Study // Organometallics. 2010. Vol. 29, Nº 4. P. 742–756.

- 152. Escola N., Bikiel D.E., Baggio R., di Salvo F., Doctorovich F. NO⁺, NO⁺, NO⁻! Nitrosyl siblings from [IrCl₅(NO)]⁻ // Inorg. Chim. Acta. 2011. Vol. 374. № 1. P. 528–539.
- 153. Ama T., Yonemura T., Yoshimura T. Preparation, characterization, and structures of dinuclear cobalt(III) complexes triply bridged by two μ-hydroxo and one μ-carbonato // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2008. Vol. 81. № 10. P. 1296–1298.
- 154. DuChane C.M., Merola J.S. Hexafluoroacetylacetonate (hfac) as ligand for pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) rhodium and iridium complexes: Some surprising results, including an Ir₃Na₁O₄ cubane structure // J. Organomet. Chem. 2020. Vol. 929. 121552.
- 155. Kostin G.A., Mikhailov A.A., Kuratieva N. V., Pischur D.P., Zharkov D.O., Grin I.R. Influence of pyridine-like ligands on the structure, photochemical and biological properties of nitro-nitrosyl ruthenium complexes // New Journal of Chemistry. 2017. Vol. 41. № 15. P. 7758–7765.
- 156. Kostin G.A., Vorobyev V., Mikhailov A.A., Kuratieva N. V. Ruthenium nitrosyl complexes [RuNOL₂(NO₂)₂OH] with ethyl isonicotinate and pyrazine: Synthesis, structure and formation of metastable linkage isomers // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1193. P. 334–341.
- 157. Gao X., Gong G., Zhang Z., Du G., Cao Y., Zhao G. A novel cyclopalladated ferrocene derivative: Synthesis, single crystal structure and evaluation of in vitro antitumor activity // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1200. 127077.
- 158. Zhao G., Yang Q.-C., Mak T.C.W. Cyclic Ether Induced Asymmetric Cyclopalladation: Synthesis and Structural Characterization of Enantiopure Bis(μ-acetato)-Bridged Dimers of Planar Chiral Cyclopalladated Ferrocenylimines and Their Derivatives // Organometallics. 1999. Vol. 18. № 18. P. 3623–3636.
- Corbucci I., Ellingwood K., Fagiolari L., Zuccaccia C., Elisei F., Gentili P.L., Macchioni A. Photocatalytic water oxidation mediated by iridium complexes // Catal Today. 2017. Vol. 290. P. 10–18.
- Wen J., Xie J., Chen X., Li X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 391. P. 72–123.
- 161. Ishaq T., Yousaf M., Bhatti I.A., Batool A., Asghar M.A., Mohsin M., Ahmad M. A perspective on possible amendments in semiconductors for enhanced photocatalytic hydrogen generation by water splitting // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. № 79. P. 39036–39057.
- 162. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi B. 1966. Vol. 15. № 2. P. 627–637.
- 163. Özer E., Pawolek Z., Kühl S., Nong H., Paul B., Selve S., Spöri C., Bernitzky C., Strasser P. Metallic Iridium Thin-Films as Model Catalysts for the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction (OER)—Morphology and Activity // Surfaces. 2018. Vol. 1. № 1. P. 151–164.
- 164. Ryu W.-H., Lee Y.W., Nam Y.S., Youn D.-Y., Park C.B., Kim I.-D. Crystalline IrO₂-decorated TiO₂ nanofiber scaffolds for robust and sustainable solar water oxidation // J. Mater. Chem. A Mater. 2014. Vol. 2. № 16. P. 5610-5615.
- 165. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Prog. Solid. State Ch. 2004. Vol. 32. № 1–2. P. 33–177.
- 166. Li P., Chen X., He H., Zhou X., Zhou Y., Zou Z. Polyhedral 30-Faceted BiVO₄ Microcrystals Predominantly Enclosed by High-Index Planes Promoting Photocatalytic Water-Splitting Activity // Advanced Materials. 2018. Vol. 30. № 1. 1703119.

- 167. Tao X., Zhao Y., Mu L., Wang S., Li R., Li C. Bismuth Tantalum Oxyhalogen: A Promising Candidate Photocatalyst for Solar Water Splitting // Adv. Energy Mater. 2018. Vol. 8 № 1. 1701392.
- 168. Wang L., Duan L., Tong L., Sun L. Visible light-driven water oxidation catalyzed by mononuclear ruthenium complexes // J. Catal. 2013. Vol. 306. P. 129–132.
- 169. Liu L., Ji Z., Zou W., Gu X., Deng Y., Gao F., Tang C., Dong L. In Situ Loading Transition Metal Oxide Clusters on TiO₂ Nanosheets As Co-catalysts for Exceptional High Photoactivity // ACS Catal. 2013. Vol. 3 № 9. P. 2052–2061.
- 170. Han T., Chen Y., Tian G., Zhou W., Xiao Y., Li J., Fu H. Hydrogenated TiO₂/SrTiO₃ porous microspheres with tunable band structure for solar-light photocatalytic H₂ and O₂ evolution // Sci. China Mater. 2016. Vol. 59. № 12. P. 1003–1016.
- 171. Qi Y., Zhao Y., Gao Y., Li D., Li Z., Zhang F., Li C. Redox-Based Visible-Light-Driven Z-Scheme Overall Water Splitting with Apparent Quantum Efficiency Exceeding 10% // Joule. 2018. Vol. 2. № 11. P. 2393–2402.
- 172. Ma S.S.K., Maeda K., Abe R., Domen K. Visible-light-driven nonsacrificial water oxidation over tungsten trioxide powder modified with two different cocatalysts // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. № 8. P. 8390.
- 173. Tao X., Gao Y., Wang S., Wang X., Liu Y., Zhao Y., Fan F., Dupuis M., Li R., Li C. Interfacial Charge Modulation: An Efficient Strategy for Boosting Spatial Charge Separation on Semiconductor Photocatalysts // Adv. Energy Mater. 2019. Vol. 9. № 13. P. 1803951.
- 174. Wang Z., Yang B., Zhao X., Chen Y., Wei D., Zhang L., Su X. Facile synthesis of ultrathin γ-Fe₂O₃ magnetic nanosheets rich in oxygen vacancies and their photocatalytic activity for water oxidation // Appl. Surf. Sci. 2022. Vol. 578. 151999.
- 175. Silva C.G., Bouizi Y., Fornés V., García H. Layered Double Hydroxides as Highly Efficient Photocatalysts for Visible Light Oxygen Generation from Water // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. № 38. P. 13833–13839.
- 176. Pecht I., Luz Z. Oxygen Exchange between Periodate and Water Studied by ¹⁷O Nuclear Magnetic Resonance // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. № 18. P. 4068–4072.
- 177. Polynski M.V, Ananikov V.P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of "Cocktail"-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents: research-article // ACS Catal. 2019. Vol. 9. № 5. P. 3991–4005.
- 178. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a "Cocktail" of Catalysts // Organometallics. 2012. Vol. 31. № 5. P. 1595–1604.
- 179. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korolkov I., Sheven D., Berdyugin S., Korenev S. New heteroleptic iridium(III) nitro complexes derived from *fac*-[Ir(NO₂)₃(H₂O)₃] // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1182. P. 100–108.
- 180. Топчиян П.А., Васильченко Д.Б., Ткачев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Шевень Д.Г., Коренев С.В. Смешаннолигандные нитрокомплексы иридия(III) с фенантролином // ЖСХ. 2019. Т. 60. №.4. С. 666–672.
- 181. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Sheven D., Eltsov I., Asanov I., Sidorenko N., Saraev A., Gerasimov E., Kurenkova A., Kozlova E. Highly Active Visible Light-Promoted Ir/g-C₃N₄ Photocatalysts for the Water Oxidation Reaction Prepared from a Halogen-Free Iridium Precursor // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. Vol. 14. № 31. P. 35600–35612.

Приложения

Приложение 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $Na[Ir(bpy)(OH)(NO_2)_3]$ ·2H₂O, $Na[Ir(phen)(NO_2)_4](phen)(H_2O)$, $[Ir(NO)(AcOH)(AcO)_2(NO_2)_2]$, $K_4[Ir_2(\mu-OH)_2(\mu-CO_3)(NO_2)_6]$,

Номер	1	2	3	4
Стехиометрическая формула	C10H11.50IrN5NaO9	C24H18IrN8NaO9	C ₆ H ₉ IrN ₃ O ₁₁	CIr ₂ K ₄ N ₆ O ₁₇
Молекулярный вес	560,93	1555,31	492,37	908,87
Температура	150(2) K	296(2) K	150(2) K	150(2) K
Длина волны	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Сингония	триклинная	триклинная	ромбическая	ромбическая
Пространственная группа	P-1	P-1	Pnma	Pnma
	a = 10,9830(9) Å	a = 8,752(5) Å	a = 14,421(5) Å	a = 11,8331(5) Å
	b = 15,988(1) Å	b = 11,690(7) Å	b = 13,456(4) Å	b = 18,6648(7) Å
	c = 19,407(2) Å	c = 14,012(7) Å	c = 6,721(2) Å	c = 7,8040(3) Å
Параметры яченки	$\alpha = 83,752(2)^{\circ},$	$\alpha = 105,55(2)^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 74,442(2)^{\circ},$	$\beta = 91,99(2)^{\circ}$	$\beta = 90^{\circ}$	$\beta = 90^{\circ}$
	$\gamma = 81,495(2)^{\circ},$	$\gamma = 103,71(2)^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$
Объём, Å ³	3238,2(5)	1334,3(1)	1304,1(1)	1723,6(1)
Z	8	2	4	4
Плотность (расчетная)	2,301 г/см ³	1,936 г/см ³	2,508 г/см ³	3,502 г/см ³
Коэффициент поглощения	8,333 мм -1	5,089 мм ⁻¹	10,303 мм ⁻¹	16,495 мм ⁻¹
F(000)	2132	756	921	1653
	0,34 x 0,22 x 0,17	0,14 x 0,04 x 0,02	0,9 x 0,7 x 0,5	0,70 x 0,60 x
Размер кристалла	MM ³	MM ³	MM ³	0,30 мм ³
	от 1 75 по 33 25°	от 2 <i>4</i> 1 то 30 61°	от 6,68 до	от 4,36 до
Диапазон соора данных по о	01 1,75 до 55,25 ,	01 2,41 до 30,01 ,	63,04°,	55,78°,
Пиапарон индексор	$-16 \le h \le 16$	$-12 \le h \le 12$	$-21 \le h \le 21$	$-15 \le h \le 15$
h k l	$-24 \le k \le 24$	$-16 \le k \le 16$	$-19 \le k \le 19$	$-24 \le k \le 22$
11,K,1	$-28 \le l \le 29$	$-20 \le l \le 20$	$-9 \le l \le 9$	$-9 \le l \le 10$
Число измеренных рефлексов	86508	32147	25736	17425
Инсто независими у рефлексов	24860 [R(int) =	8118 [R(int) =	2246 [R(int) =	2118 [R(int) =
число независимых рефлексов	0,0983]	0,0493]	0,0351]	0,0326]
Метод уточнения		полноматричный	й МНК по F ²	
Число рефлексов / огр. / параметров	24860 / 0 / 955	8118 / 2 / 388	2246 / 0 / 109	2118 / 0 / 149
S-фактор по F ²	1,031	1,015	1,137	1,045
	$R_1 = 0,0380$	$R_1 = 0,0345$	$R_1 = 0,0480$	$R_1 = 0,0533$
R-фактор [I>2σ(I)]	$wR_2 = 0,1020$	$wR_2 = 0,0728$	$wR_2 = 0,1189$	$wR_2 = 0,1158$
D 1	$R_1 = 0,0457$	$R_1 = 0,0467$	$R_1 = 0,0492$	$R_1 = 0,0618$
к-фактор (все данные)	$wR_2 = 0,1048$	$wR_2 = 0,0764$	$wR_2 = 0,1200$	$wR_2 = 0,1214$
Макс. и мин. остаточной эл. Плотности, е/Å ³	6,287 и -4,214	1,847 и -0,782	10,72 и -2,90	4,57 и -4,47
CCDC, №	1867499	1869842	2213906	-

Приложение 2. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $K_4Ba_{0,5}[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]\cdot 3H_2O$, $K_5Rb_{0,5}[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9](NO_3)_{0,5}\cdot 2,5H_2O$, $(H_3O)_{x+2}[Ir_2(H_2O)(\mu^2-NO_2)_3(NO_2)_3(NO_3)_2](NO_3)_x\cdot CB[8]_2CB[10]$

Номер	5	6	7
Стехиометрическая формула	Ba0,5Ir3K4N9O25	Rb _{0,5} Ir ₃ K ₅ N _{9,5} O _{25,5}	C54H56Ir2N44O37
Молекулярный вес	1325,54	1345,40	2293,91
Температура	150(2) K	150(2) K	150(2) K
Длина волны	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	C2/c	P-1
	a = 12,3809(4) Å	a = 26,8073(5) Å	a = 18,267(3) Å
	b = 12,5630(3) Å	b = 10,9506(2) Å	b = 19,035 (3) Å
Π	c = 16,0427(5) Å	c = 19,1102 (3) Å	c = 21,646(4) Å
Параметры яченки	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 64,975(5)^{\circ}$
	$\beta = 91,43(1)^{\circ}$	$\beta = 105,914(1)^{\circ}$	$\beta = 79,441(6)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 63,730(5)^{\circ}$
Объём, Å ³	2494,5(1)	5394,9(2)	6115,5(2)
Z	4	8	2
Плотность (расчетная)	3,530 г/см ³	3,313 г/см ³	1,246 г/см ³
Коэффициент поглощения	17,474 мм ⁻¹	16,773 мм ⁻¹	2,232 мм ⁻¹
F(000)	2384	4871	2270
Размер кристалла	1,30 x 0,40 x 0,40 _{MM³}	1,00 х 0,70 х 0,70 мм ³	0,20 x 0,08 x 0,08 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 4,1 до 66,38°,	от 4,40 до 66,32°,	от 3,24 до 63,02°,
Писторон индомор	$-19 \le h \le 19$	$-41 \le h \le 29$	$-25 \le h \le 25$
диапазон индексов b k l	$-19 \le k \le 17$	$-16 \le k \le 16$	$-27 \le k \le 27$
11,K,1	$-24 \le 1 \le 16$	$-29 \le l \le 28$	$-29 \le l \le 29$
Число измеренных рефлексов	34800	37928	85975
Unono necesaria in permanan	9497 [R(int) =	10293 [R(int) =	34640 [R(int) =
число независимых рефлексов	0,0565]	0,0409]	0,0459]
Метод уточнения	П	олноматричный МНК по	F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	9497 / 0 / 166	10293 / 6 / 413	34640 / 0 / 1237
S-фактор по F ²	1,011	1,137	1,070
D descrop $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0482$	$R_1 = 0,0462$	$R_1 = 0,0613$
к-фактор [1~20(1)]	$wR_2 = 0,1191$	$wR_2 = 0,1258$	$wR_2 = 0,1605$
D darmon (nea naunu ia)	$R_1 = 0,0677$	$R_1 = 0,0600$	$R_1 = 0,0924$
к-фактор (все данные)	$wR_2 = 0,1314$	$wR_2 = 0,1356$	$wR_2 = 0,1860$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	6,65 и -13,50	7,40 и -4,14	6,80 и -3,72

Приложение 3. Фотографии стеклянного автоклава с реакционной смесью А) в начале эксперимента и Б) в момент растворения соли (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆].



Приложение 4. Внешний вид установки, используемой для проведения и записи каталитических экспериментов.



Приложение 5. Спектр ЯМР на ядрах ¹⁴N для раствора **АНК_H2O**. Малоинтенсивная широкая полоса в области 0-30 м.д. относится к нитроаквакомплексам иридия и в первую очередь к *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].



Приложение 6. Дифференциальные кривые pH-метрического и спектрофотометрического титрования комплекса *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] гидроксидом натрия. C(Ir) = 3.3·10⁻⁴ M.



Приложение 7. Исследование обмена аквалигандов в комплексе *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]. Изменение профиля координированной $H_2^{17}O$ в комплексе *гран*-[Ir(H₂O)₂(H₂¹⁷O)(NO₂)₃] в спектрах ЯМР на ядрах ¹⁷O.



Приложение 8. ИК-спектр комплекса [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃]





Приложение 9. ИК-спектр комплекса Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]

Приложение 10. Избранные длины связей в структуре соединения Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]·2H₂O.

Связь	Длина связи	Связь	Длина связи	Связь	Длина связи		
Ir1-N3AA	2,008(3)	Ir4-Na1	3,540(2)	Ir3-Na2	3,568(1)		
Ir1-N0BA	2,037(3)	Na1-O1AA	2,218(3)	Ir4-N5AA	2,025(3)		
Ir1-N0AA	2,048(3)	Nal-O18	2,290(4)	Ir4-N14	2,030(3)		
Ir1-O2	2,053(2)	Nal-O7	2,297(3)	Ir4-N9AA	2,051(3)		
Ir1-N6	2,059(3)	Na1-O2BA	2,336(4)	Ir4-O7	2,054(3)		
Ir1-N10	2,059(3)	Na1-O3BA	2,481(4)	Ir4-N6AA	2,059(3)		
Ir1-Na2	3,520(1)	Na1-O0BA	2,485(4)	Ir4-N1BA	2,063(3)		
Ir2-N8	2,020(3)	Na1-Na4	3,356(2)	Na3-O0AA	2,797(4)		
Ir2-O1AA	2,034(3)	Na2-O3	2,254(3)	Na4-O4BA	2,278(4)		
Ir2-N7	2,037(3)	Na2-O2	2,322(3)	Na4-O2BA	2,333(4)		
Ir2-N8AA	2,042(3)	Na2-O0AA	2,327(3)	Na4-O8BA	2,432(7)		
Ir2-N13	2,055(3)	Na2-O5AA	2,354(4)	Na4-O7	2,486(3)		
Ir2-N11	2,059(3)	Na2-O8AA	2,419(3)	Na4-O14	2,756(4)		
Ir2-Na1	3,500(2)	Na2-O6BA	2,439(4)	Na4-O10	2,830(4)		
Ir3-N5	2,024(3)	Na3-O7BA	2,375(7)	Ir3-N7AA	2,055(3)		
Ir3-O3	2,025(2)	Na3-O13	2,412(5)	Ir3-N18	2,066(3)		
Ir3-N2AA	2,034(3)	Na3-O4AA	2,415(4)	Na3-O18#1	2,601(4)		
Ir3-N4AA	2,040(3)	Na3-O5BA	2,472(6)	Na3-O5	2,712(4)		
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ¹ x v+1 z ² x v-1 z ³ -x -v+2 -z+1							

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.
N3AA-Ir1-N0BA	91,8(1)	O1AA-Na1-O18	111,0(1)	O1AA-Ir2-Na1	36,35(8)
N3AA-Ir1-N0AA	88,5(1)	O1AA-Na1-O7	166,4(1)	N7-Ir2-Na1	65,9(1)
N0BA-Ir1-N0AA	89,7(1)	O18-Na1-O7	80,4(1)	N8AA-Ir2-Na1	62,9(1)
N3AA-Ir1-O2	179,1(1)	O1AA-Na1-O2BA	81,8(1)	N13-Ir2-Na1	117,60(9)
N0BA-Ir1-O2	88,5(1)	O18-Na1-O2BA	164,7(1)	N11-Ir2-Na1	117,68(9)
N0AA-Ir1-O2	90,6(1)	O7-Na1-O2BA	88,2(1)	N5-Ir3-O3	178,5(1)
N3AA-Ir1-N6	92,3(1)	O1AA-Na1-O3BA	76,4(1)	N5-Ir3-N2AA	91,(1)
N0BA-Ir1-N6	94,7(1)	O18-Na1-O3BA	99,9(1)	O7BA-Na3-O4AA	149,4(3)
N0AA-Ir1-N6	175,5(1)	O7-Na1-O3BA	109,8(1)	O13-Na3-O4AA	107,7(2)
O2-Ir1-N6	88,51(1)	O2BA-Na1-O3BA	74,3(1)	O7BA-Na3-O5BA	72,4(3)
N3AA-Ir1-N10	88,9(1)	O1AA-Na1-O0BA	99,7(1)	O13-Na3-O5BA	75,2(2)
N0BA-Ir1-N10	173,9(1)	O18-Na1-O0BA	81,0(1)	O4AA-Na3-O5BA	82,3(2)
N0AA-Ir1-N10	96,4(1)	O7-Na1-O0BA	74,0(1)	O7BA-Na3-O18#1	99,3(3)
O2-Ir1-N10	90,9(1)	O2BA-Na1-O0BA	105,7(1)	O13-Na3-O18#1	77,1(1)
N6-Ir1-N10	79,2(1)	O3BA-Na1-O0BA	176,1(1)	N7-Ir2-N11	173,8(1)
N8-Ir2-O1AA	178,4(1)	O3-Na2-O2	176,3(1)	N8AA-Ir2-N11	96,5(1)
N8-Ir2-N7	90,0(1)	O3-Na2-O0AA	98,5(1)	N13-Ir2-N11	79,0(1)
O1AA-Ir2-N7	88,7(1)	O2-Na2-O0AA	82,4(1)	N8-Ir2-Na1	142,09(9)
N8-Ir2-N8AA	89,5(1)	O3-Na2-O5AA	77,2(1)	O0AA-Na2-O6BA	102,0(1)
O1AA-Ir2-N8AA	89,5(1)	O2-Na2-O5AA	101,6(1)	O5AA-Na2-O6BA	74,0(1)
N7-Ir2-N8AA	89,7(1)	O0AA-Na2-O5AA	174,6(1)	O8AA-Na2-O6BA	175,6(1)
N8-Ir2-N13	92,1(1)	O3-Na2-O8AA	107,6(1)	O7BA-Na3-O13	82,7(2)
O1AA-Ir2-N13	89,0(1)	O2-Na2-O8AA	76,1(1)	O1AA-Ir2-N11	92,1(1)
N7-Ir2-N13	94,8(1)	O0AA-Na2-O8AA	76,1(1)	O2-Na2-O6BA	99,8(1)
N8AA-Ir2-N13	175,1(1)	O5AA-Na2-O8AA	108,1(1)		
N8-Ir2-N11	89,3(1)	O3-Na2-O6BA	76,5(1)		
Операторы симмет	тии испол	калемие пла генеран	ии эквивале	HTHLIX ATOMOR.	
		взусмые для генераці	riri JADridaJIC		
x, y+1, z x, y-1, z	x,-y+2,	-Z+1			

Приложение 10. (Продолжение) Значения избранных углов в соединении Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]·2H₂O.

Приложение 11. ИК-спектр комплекса [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃]



Связь	Длина связи	Связь	Длина связи	Связь	Длина связи		
Ir(1)-N(3)	2,043(3)	Na(1)-O(3A)	2,422(4)	Ir(1)-N(1)	2,156(3)		
Ir(1)-N(2)	2,060(3)	Na(1)-N(32)	2,493(4)	Na(1)-O(1W)	2,306(5)		
Ir(1)-N(12)	2,083(3)	Na(1)-N(31)	2,508(4)	Na(1)-O(2A)	2,397(4)		
Ir(1)-N(11)	2,093(3)	$Na(1)-O(3A)^{1}$	2,512(4)				
Ir(1)-N(4)	2,153(3)	$Na(1)-Na(1)^{1}$	3,848(4)				
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ¹ -х+1,-у,-z							

Приложение 12. Избранные длины связей в структуре соединения Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O)

Приложение 12 (Продолжение) Избранные углы в структуре соединения Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O)

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.	
N3-Ir1-N2	92,30(13)	O1W-Na1-N32	162,2(2)	N3-Ir1-N1	89,65(14)	
N3-Ir1-N12	173,24(12)	O2A-Na1-N32	96,26(14)	N2-Ir1-N1	88,33(13)	
N2-Ir1-N12	94,35(13)	O3A-Na1-N32	88,56(12)	N12-Ir1-N1	89,31(13)	
N3-Ir1-N11	93,21(13)	O1W-Na1-N31	95,54(19)	N11-Ir1-N1	91,55(12)	
N2-Ir1-N11	174,49(12)	O2A-Na1-N31	102,53(14)	N4-Ir1-N1	179,41(11)	
N12-Ir1-N11	80,14(12)	O3A-Na1-N31	155,02(14)	O1W-Na1-O2A	87,23(16)	
N3-Ir1-N4	90,93(13)	N32-Na1-N31	66,68(12)	O1W-Na1-O3A	109,2(2)	
N2-Ir1-N4	91,75(13)	O1W-Na1-O3A ¹	98,62(15)	O2A-Na1-O3A	75,86(12)	
N12-Ir1-N4	90,09(12)	O2A-Na1-O3A ¹	153,19(12)	N32-Na1-Na1 ¹	86,56(11)	
N11-Ir1-N4	88,31(12)	O3A-Na1-O3A ¹	77,51(12)	N31-Na1-Na1 ¹	135,74(12)	
O2A-Na1-Na1 ¹	115,40(11)	N32-Na1-O3A ¹	86,12(13)	O3A ¹ -Na1-Na1 ¹	37,91(8)	
O3A-Na1-Na1 ¹	39,59(8)	N31-Na1-O3A ¹	102,90(13)	O1W-Na1-Na1 ¹	107,73(16)	
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:						
1 x, y+1, z 2 x, y-1, z 3 -x, -y+2, -z+1						

Связь	Длина связи/Å	Связь	Длина связи/Å	Связь	Длина связи/Å	
Ir1-O1 ¹	2,067(5)	O2A-C2A	1,22(1)	Ir1-N1	1,779(8)	
Ir1-O1	2,067(5)	O1A-C1A	1,26(1)	O1-C1A	1,274(8)	
Ir1-O2	1,951(8)	O5-N2	1,222(8)	O2-C2A	1,32(1)	
Ir1-N2	2,062(6)	N2-O4	1,208(9)	C2A-C2B	1,50(1)	
Ir1-N2 ¹	2,062(6)	O3-N1	1,13(1)	C1A-C1B	1,49(1)	
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ¹ +X,3/2-Y,+Z						

Приложение 13. Избранные длины связей в структуре соединения [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂]

Приложение 13. (Продолжение) Избранные углы в структуре соединения [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂]

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.	
01-Ir1-01 ¹	88,5(3)	N1-Ir1-N2 ¹	89,8(3)	N1-Ir1-O1	97,9(3)	
O2-Ir1-O1 ¹	83,5(2)	C1A-O1-Ir1 ¹	121,8(5)	N1-Ir1-O1 ¹	97,9(3)	
O2-Ir1-O1	83,5(2)	C2A-O2-Ir1	123,0(7)	N1-Ir1-O2	178,0(4)	
N2-Ir1-O1	171,9(2)	O5-N2-Ir1	117,5(5)	N1-Ir1-N2	89,8(3)	
N2 ¹ -Ir1-O1 ¹	171,9(2)	O4-N2-Ir1	118,7(5)	01A-C1A-O1	121,6(6)	
N2-Ir1-O1 ¹	87,9(2)	O4-N2-O5	123,7(7)	C1B-C1A-O1	117,7(7)	
N2 ¹ -Ir1-O1	87,9(2)	O3-N1-Ir1	170,2(1)	C1B-C1A-O1A	120,7(6)	
N2 ¹ -Ir1-O2	88,9(2)	O2A-C2A-O2	124,8(9)	N2 ¹ -Ir1-N2	94,7(3)	
N2-Ir1-O2	88,9(2)	C2B-C2A-O2	110,4(9)	C2B-C2A-O2A	124,8(9)	
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:						
$^{1}+X,3/2-Y,+Z$	± ·	• 1				

Приложение 14. Избранные длины связей в структуре соединения К₄[Ir₂(µ-OH)₂(µ-CO₃)(NO₂)₆]

Связь	Длина связи/Å	Связь	Длина связи/Å	Связь	Длина связи/Å		
Ir1-O3	2,079(8)	K3-O2B ⁴	2,970(15)	K1-O2B ²	2,861(14)		
Ir1-O2	2,073(8)	O3B-N3	1,240(14)	K2-O2B ³	3,32(2)		
Ir1-O1	2,043(11)	O3A-N3	1,254(14)	K3-O2B	2,970(15)		
Ir1-N3	1,978(10)	O1-C1 ⁴	1,330(14)	N1-04	1,195(18)		
Ir1-N2	1,983(13)	N2-O2A	1,255(19)	N1-01B1	1,36(5)		
Ir1-N1	1,958(14)	N2-O2B	1,20(2)	N1-O1B2	1,31(2)		
K1-O2B ¹ 2,861(14) O1A-C1 1,28(3)							
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: $1+X+Y-1+7\cdot {}^{2}1-X-1-Y-1-7\cdot {}^{3}-1/2+X+Y-3/2-7\cdot {}^{4}+X-1/2-Y+7$							

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.
O2-Ir1-O3-	81,8(4)	O3A-N3-Ir1	121,1(9)	O2B ³ -K3-O2B	125,9(5)
01-Ir1-03	89,8(5)	O3A-N3-O3B	118,4(11)	Ir1 ³ -O3-Ir1	96,3(5)
O1-Ir1-O2	87,8(5)	O2A-N2-Ir1	121,8(14)	Ir1 ³ -O2-Ir1	96,6(5)
N3-Ir1-O3	174,0(4)	O2B-N2-Ir1	119,5(12)	C1 ³ -O1-Ir1	130,3(10)
N3-Ir1-O2	93,6(4)	O2B-N2-O2A	118,3(16)	O3B-N3-Ir1	120,5(8)
N3-Ir1-O1	86,1(5)	O4-N1-Ir1	126,5(12)	K3-O2B-K2 ⁴	86,6(5)
N2-Ir1-O3	92,4(5)	O1B1-N1-Ir1	117,1(18)	N2-O2B-K1 ⁵	123,4(11)
N2-Ir1-O2	174,1(4)	01B1-N1-O4	104(2)	N2-O2B-K2 ⁴	82,3(15)
N2-Ir1-O1	91,0(7)	01B2-N1-Ir1	115,8(13)	N2-O2B-K3	124,3(13)
N2-Ir1-N3	92,0(5)	O1B2-N1-O4	114,0(15)	N1-Ir1-N2	89,6(8)
N1-Ir1-O3	90,7(5)	O1B2-N1-O1B1	59(2)	O2B ¹ -K1-O2B ²	180,0
N1-Ir1-O2	91,7(7)	O1-C1-O1 ³	121,2(18)	K2 ⁴ -O2B-K1 ⁵	90,1(5)
N1-Ir1-O1	179,2(6)	O1A-C1-O1 ³	119,2(9)	K3-O2B-K1 ⁵	111,0(5)
N1-Ir1-N3	93,4(5)	O1A-C1-O1 ³	119,2(9)		
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ¹ 1-X,1-Y,1-Z; ² +X,+Y,-1+Z; ³ +X,1/2-Y,+Z; ⁴ 1/2+X,+Y,3/2-Z; ⁵ +X,+Y,1+Z					

Приложение 14. (Продолжение) Избранные углы в структуре соединения К₄[Ir₂(µ-OH)₂(µ-CO₃)(NO₂)₆]

Приложение 15. Дифрактограмма порошка, выпавшего при стоянии раствора АНК с К₂CO₃. Пунктирной линией показана теоретическая дифрактограмма для K₄[Ir₂(µ-OH)₂(µ-CO₃)(NO₂)₆].



Приложение 16. Установленные продукты фрагментации в масс-спектрах карбонатных растворов АНК (негативная мода). В качестве ориентира в таблице указаны значение наиболее интенсивных линий в изотопном распределении каждого фрагмента.

Аддукт	m/z	Аддукт	m/z
${[Ir(NO_2)_3](KCO_3)}^-$	429	${[Ir(OH)(NO_2)_3](K_2CO_3)}^-$	485
${[Ir(H_2O)(NO_2)_3](KCO_3)}^-$	447	${[Ir(H_2O)(OH)(NO_2)_3](K_2CO_3)}^-$	503
${[Ir(H_2O)_2(NO_2)_3](KCO_3)}^-$	465		

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Ir1-O123	2,075(7)	O12A-N12	1,254(11)	Ir3-O23	2,075(7)
Ir1-O13	2,074(6)	O31B-N31	1,242(11)	Ir3-O13	2,082(7)
Ir1-O12	2,051(7)	O11B-N11	1,250(11)	Ir3-N32	1,995(9)
Ir1-N13	1,999(8)	O33B-N33	1,235(11)	Ir3-N31	1,992(9)
Ir1-N11	1,985(8)	O12B-N12	1,258(11)	Ir3-N33	1,991(8)
Ir1-N12	1,978(8)	O11A-N11	1,263(11)	O21A-N23	1,244(10)
Ir2-O123	2,082(7)	O21B-N21	1,221(11)	N31-O31A	1,242(12)
Ir2-O23	2,054(6)	O32B-N32	1,237(11)	N33-O33A	1,245(11)
Ir2-O12	2,084(7)	O23A-N21	1,246(13)	O23B-N23	1,252(11)
Ir2-N23	1,984(8)	O22A-N22	1,226(11)	N22-O22B	1,272(13)
Ir2-N22	1,998(9)	N32-O32A	1,281(13)	Ir3-O123	2,081(6)
Ir2-N21	2,019(9)	N13-O13A	1,248(11)	N13-O13B	1,246(11)

Приложение 17. Избранные длины связей в структуре соединения $K_4Ba_{0,5}[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]\cdot 3H_2O$

Приложение 17 (Продолжение) Избранные углы в структуре соединения $K_4Ba_{0.5}[Ir_3(\mu^3-O)(\mu^2-OH)_3(NO_2)_9]$ ·3H₂O

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.
O13-Ir1-O123	80,8(2)	N31-Ir3-O13	173,7(2)	N22-Ir2-O23	93,6(2)
O12-Ir1-O123	79,7(2)	N31-Ir3-N32	91,2(3)	N22-Ir2-O12	92,4(2)
O12-Ir1-O13	88,06(2)	N31-Ir3-N33	91,7(2)	N22-Ir2-N21	90,1(2)
N13-Ir1-O123	95,8(2)	N33-Ir3-O123	94,8(2)	N21-Ir2-O123	98,6(2)
N13-Ir1-O13	174,9(2)	N33-Ir3-O23	174,4(2)	N21-Ir2-O23	88,3(2)
N13-Ir1-O12	87,5(2)	N33-Ir3-O13	89,8(2)	N21-Ir2-O12	177,3(2)
N11-Ir1-O123	94,7(2)	Ir1-O123-Ir2	100,3(2)	O123-Ir3-O13	80,5(2)
N11-Ir1-O13	91,7(2)	Ir1-O123-Ir3	98,7(2)	O23-Ir3-O123	80,2(2)
N11-Ir1-O12	174,4(2)	Ir3-O123-Ir2	98,7(2)	O23-Ir3-O13	86,8(2)
N11-Ir1-N13	92,5(2)	Ir2-O23-Ir3	99,9(2)	N32-Ir3-O123	170,5(2)
N12-Ir1-O123	173,4(2)	Ir1-O13-Ir3	98,8(2)	N32-Ir3-O23	91,4(2)
N12-Ir1-O13	94,4(2)	Ir1-O12-Ir2	101,0(2)	N32-Ir3-O13	94,8(2)
N12-Ir1-O12	95,6(2)	O32B-N32-Ir3	126,2(5)	N32-Ir3-N33	93,4(2)
N12-Ir1-N13	88,6(2)	O32B-N32-O32A	117,4(6)	N31-Ir3-O123	93,2(2)
N12-Ir1-N11	90,0(2)	O32A-N32-Ir3	116,3(5)	N31-Ir3-O23	91,2(2)
O123-Ir2-O12	78,9(2)	O13A-N13-Ir1	121,7(5)	O12A-N12-Ir1	119,6(4)
O23-Ir2-O123	80,7(2)	O13B-N13-Ir1	119,1(5)	O12A-N12-O12B	118,2(6)
O23-Ir2-O12	90,5(2)	O13B-N13-O13A	119,1(6)	O12B-N12-Ir1	122,1(4)
N23-Ir2-O123	92,2(2)	O11B-N11-Ir1	119,9(4)	O33B-N33-Ir3	119,1(4)
N23-Ir2-O23	172,9(2)	O11B-N11-O11A	119,4(5)	O33B-N33-O33A	120,0(6)
N23-Ir2-O12	88,8(2)	O11A-N11-Ir1	120,6(4)	N22-Ir2-O123	169,4(2)
N23-Ir2-N22	93,5(2)	O31B-N31-Ir3	120,8(5)	O31A-N31-Ir3	119,9(5)
N23-Ir2-N21	92,1(2)	O31B-N31-O31A	119,3(6)	O33A-N33-Ir3	120,6(4)
O21B-N21-Ir2	119,8(5)	O22A-N22-Ir2	119,7(5)	021A-N23-Ir2	119,6(5)
O23A-N21-Ir2	123,8(5)	O22A-N22-O22B	118,0(6)	023B-N23-Ir2	122,3(5)
O23A-N21-O21B	116,3(6)	O22B-N22-Ir2	122,1(5)	O23B-N23-O21A	117,9(6)

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	
Ir1-Ir2	3,1656(4)	O33A-N33	1,239(12)	O23A-N23	1,236(10)	
Ir1-Ir3	3,1663(5)	O33A-K5A	3,06(3)	O23A-K5A ¹	2,654(13)	
Ir1-0123	2,082(5)	O12A-N12	1,230(10)	O13B-N13	1,238(10)	
Ir1-013	2,071(6)	O31B-N31	1,250(11)	O13A-N13	1,240(10)	
Ir1-012	2,061(6)	N31-O31A	1,222(12)	N23-K5A ¹	3,404(18)	
Ir1-N11	1,998(8)	N32-O32B	1,236(12)	O11B-K5A ²	3,37(2)	
Ir1-N13	2,003(8)	N32-O32A	1,227(13)	N33-O33B	1,236(12)	
Ir1-N12	2,013(7)	Ir3-N33	1,991(9)	N22-O22A	1,198(14)	
Ir2-Ir3	3,1612(4)	011A-N11	1,229(11)	O3-N4	1,02(3)	
Ir2-O23	2,073(6)	O11A-K5A ²	2,886(15)	N4-O4	1,29(2)	
Ir2-O123	2,080(6)	O32B-Ir4	1,537(12)	N4-O4 ³	1,29(2)	
Ir2-012	2,073(6)	O22B-N22	1,217(12)	K5A-O5	2,65(2)	
Ir2-N21	2,001(8)	O12B-N12	1,238(10)	Ir3-N32	2,013(8)	
Ir2-N23	2,000(8)	O12B-K5A ²	2,818(15)	N23-O23B	1,239(10)	
Ir2-N22	2,002(8)	N21-O21A	1,226(12)	Ir3-013	2,082(6)	
Ir3-O23	2,079(6)	N21-O21B	1,265(12)	Ir3-N31	1,985(8)	
Ir3-O123	2,075(6)	O32A-K5A	3,42(3)	N11-O11B	1,238(11)	
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ¹ +X,1+Y,+Z; ² +X,1-Y,1/2+Z; ³ 1-X,+Y,1/2-Z						

Приложение 18. Избранные длины связей в структуре соединения K₅Rb_{0,5}[Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0,5}·2,5H₂O

Приложение 18. (Продолжение) Избранные углы в структуре соединения K₅Rb_{0,5}[Ir₃(µ³-O)(µ²-OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0,5}·2,5H₂O

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.
Ir2-Ir1-Ir3	59,900(10)	Ir3-O123-Ir1	99,2(2)	O23-Ir3-Ir1	83,43(17)
O123-Ir1-Ir2	40,47(15)	Ir3-O123-Ir2	99,1(2)	O23-Ir3-Ir2	40,35(17)
O123-Ir1-Ir3	40,30(16)	Ir1-O13-Ir3	99,3(3)	O23-Ir3-O13	84,6(3)
O13-Ir1-Ir2	86,29(18)	Ir1-O12-Ir2	100,0(2)	O123-Ir3-Ir1	40,46(15)
O13-Ir1-Ir3	40,46(17)	N23-O23A-K5A ¹	117,4(10)	O123-Ir3-Ir2	40,53(15)
O13-Ir1-O123	80,5(2)	N33-O33A-K5A	124,8(8)	O123-Ir3-O23	80,1(2)
O12-Ir1-Ir2	40,17(15)	O31B-N31-Ir3	120,0(7)	O123-Ir3-O13	80,4(2)
O12-Ir1-Ir3	87,72(16)	O31A-N31-Ir3	122,5(7)	O13-Ir3-Ir1	40,21(18)
O12-Ir1-O123	80,6(2)	O31A-N31-O31B	117,5(9)	O13-Ir3-Ir2	86,23(18)
O12-Ir1-O13	90,7(2)	O32B-N32-Ir3	119,0(7)	N31-Ir3-Ir1	90,3(2)
N11-Ir1-Ir2	136,0(2)	O32A-N32-Ir3	122,0(7)	N31-Ir3-Ir2	133,9(2)
N11-Ir1-Ir3	89,5(2)	O32A-N32-O32B	118,9(9)	N31-Ir3-O23	173,4(3)
N11-Ir1-O123	95,6(3)	Ir2-Ir3-Ir1	60,039(10)	N31-Ir3-O123	93,8(3)
N11-Ir1-O13	88,9(3)	N11-O11A-K5A ²	94,2(10)	N31-Ir3-O13	92,0(3)
N11-Ir1-O12	176,2(3)	N12-O12B-K5A ²	139,3(7)	N31-Ir3-N32	90,1(3)
N11-Ir1-N13	92,8(3)	O21A-N21-Ir2	123,3(7)	N31-Ir3-N33	90,6(4)
N11-Ir1-N12	90,5(3)	O21A-N21-O21B	117,8(9)	N32-Ir3-Ir1	134,7(3)
N13-Ir1-Ir2	89,3(2)	O21B-N21-Ir2	118,9(7)	N32-Ir3-Ir2	136,0(2)
N13-Ir1-Ir3	134,9(2)	N32-O32A-K5A	128,6(10)	N32-Ir3-O23	95,8(3)
N13-Ir1-O123	94,7(3)	Ir1-N11-K5A ²	120,9(4)	N32-Ir3-O123	173,8(3)
N13-Ir1-O13	175,1(3)	011A-N11-Ir1	120,2(7)	N32-Ir3-O13	94,5(3)
N13-Ir1-O12	87,4(3)	011A-N11-011B	118,2(8)	N33-Ir3-Ir1	136,4(3)
N13-Ir1-N12	88,7(3)	O11A-N11-K5A ²	63,4(9)	N33-Ir3-Ir2	89,5(3)

Угол	град.	Угол	град.	Угол	град.	
N12-Ir1-Ir2	133,4(2)	O11B-N11-Ir1	121,6(7)	N33-Ir3-O23	92,6(3)	
N12-Ir1-Ir3	136,4(3)	O11B-N11-K5A ²	86,3(8)	N33-Ir3-O123	96,0(3)	
N12-Ir1-O123	172,8(3)	Ir2-N23-K5A ¹	129,1(4)	N33-Ir3-O13	175,7(3)	
N12-Ir1-O13	95,9(3)	O23A-N23-Ir2	122,8(6)	N33-Ir3-N32	88,9(4)	
N12-Ir1-O12	93,3(3)	O23A-N23-O23B	117,4(8)	O11A ⁴ -K5A-O32A	118,0(11)	
Ir3-Ir2-Ir1	60,061(10)	O23A-N23-K5A ¹	43,8(8)	O11A ⁴ -K5A-N11 ⁴	22,4(2)	
O23-Ir2-Ir1	83,53(17)	O23B-N23-Ir2	119,5(6)	O11A ⁴ -K5A-N23 ³	168,5(13)	
O23-Ir2-Ir3	40,48(17)	O23B-N23-K5A ¹	98,5(6)	O11A ⁴ -K5A-O11B ⁴	38,5(3)	
O23-Ir2-O123	80,1(2)	O13B-N13-Ir1	120,3(6)	O12B ⁴ -K5A-O33A	123,1(9)	
O23-Ir2-O12	86,9(2)	O13B-N13-O13A	118,4(8)	O12B ⁴ -K5A-O11A ⁴	64,4(3)	
O123-Ir2-Ir1	40,50(15)	O13A-N13-Ir1	121,2(6)	O12B ⁴ -K5A-O32A	127,0(8)	
O123-Ir2-Ir3	40,40(16)	N11-O11B-K5A ²	72,2(7)	O12B ⁴ -K5A-N11 ⁴	58,3(3)	
O12-Ir2-Ir1	39,88(15)	O33A-N33-Ir3	120,3(7)	O12B ⁴ -K5A-N23 ³	109,1(7)	
O12-Ir2-Ir3	87,65(16)	O33B-N33-Ir3	122,2(8)	O12B ⁴ -K5A-O11B ⁴	74,7(4)	
O12-Ir2-O123	80,3(2)	O33B-N33-O33A	117,4(10)	N11 ⁴ -K5A-O32A	140,1(11)	
N21-Ir2-Ir1	134,4(3)	O12A-N12-Ir1	118,6(6)	N11 ⁴ -K5A-N23 ³	146,3(12)	
N21-Ir2-Ir3	88,5(3)	O12A-N12-O12B	118,8(8)	N11 ⁴ -K5A-O11B ⁴	21,5(2)	
N21-Ir2-O23	92,9(3)	O12B-N12-Ir1	122,6(6)	N23 ³ -K5A-O32A	73,4(3)	
N21-Ir2-O123	94,0(3)	O22B-N22-Ir2	119,9(7)	O11B ⁴ -K5A-O32A	143,4(8)	
N21-Ir2-O12	174,3(3)	O22A-N22-Ir2	122,0(8)	N23-Ir2-N22	93,9(3)	
N21-Ir2-N22	92,9(4)	O22A-N22-O22B	117,8(10)	N22-Ir2-Ir1	132,6(3)	
N23-Ir2-Ir1	89,9(2)	O3-N4-O4	127,4(12)	N22-Ir2-Ir3	133,4(3)	
N23-Ir2-Ir3	132,7(2)	O23A ³ -K5A-O33A	108,5(9)	N22-Ir2-O23	93,0(3)	
N23-Ir2-O23	172,7(3)	O23A ³ -K5A-O11A ⁴	171,2(13)	N22-Ir2-O123	170,4(3)	
N23-Ir2-O123	92,8(3)	O23A ³ -K5A-O12B ⁴	113,4(6)	N22-Ir2-O12	92,8(3)	
N23-Ir2-O12	90,1(3)	O23A ³ -K5A-O32A	55,6(5)			
Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:						

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомон ¹+X,1+Y,+Z; ²+X,1-Y,1/2+Z; ³1-X,+Y,1/2-Z

Приложение 19. Избранные длины связей в структуре соединения (H₃O)_{x+2}[Ir₂(H₂O)(µ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂](NO₃)_x·CB[8]₂CB[10].

Связь	Длина связи	Связь	Длина связи	Связь	Длина связи
Ir1-O12	2,04(2)	O25-N15	1,31(3)	Ir2-N22	2,04(3)
Ir1-O13	2,05(2)	O11-N21	1,33(3)	Ir2-N23	2,00(3)
Ir1-O11	2,06(2)	O16B-N16	1,21(3)	O12-N12	1,32(3)
Ir1-N14	1,98(2)	O16A-N16	1,23(3)	O24-N14	1,33(3)
Ir1-N15	1,97(2)	O14-N14	1,19(3)	O13-N13	1,27(3)
Ir1-N16	2,01(2)	O15-N15	1,27(3)	O23A-N23	1,23(4)
Ir2-O24	2,07(2)	O12B-N12	1,21(3)	O21-N21	1,20(3)
Ir2-O25	2,04(2)	O13B-N13	1,33(3)	N22-O22B	1,19(4)
Ir2-O26	2,07(2)	O23B-N23	1,20(3)	N22-O22A	1,25(4)
Ir2-N21	1,96(2)	O12A-N12	1,26(3)	O13A-N13	1,17(3)

Угол	град,	Угол	град,	Угол	град,
O12-Ir1-O11	85,6(8)	N12-O12-Ir1	120,1(16)	O25-Ir2-O24	94,3(8)
O13-Ir1-O12	80,8(8)	N14-O24-Ir2	119,8(2)	O25-Ir2-O26	85,1(7)
013-Ir1-011	87,2(8)	N13-O13-Ir1	124,5(2)	N21-Ir2-O24	97,7(9)
N14-Ir1-O12	92,5(8)	N15-O25-Ir2	119,7(2)	N21-Ir2-O25	94,8(9)
N14-Ir1-O13	172,4(8)	N21-O11-Ir1	121,3(2)	N21-Ir2-O26	179,8(10)
N14-Ir1-O11	95,8(8)	O24-N14-Ir1	122,3(2)	N21-Ir2-N22	90,2(11)
N14-Ir1-N15	93,1(9)	O14-N14-Ir1	124,8(2)	N21-Ir2-N23	90,3(10)
N14-Ir1-N16	88,5(9)	O14-N14-O24	113(2)	N22-Ir2-O24	172,0(10)
N15-Ir1-O12	173,7(8)	O25-N15-Ir1	123,4(2)	N22-Ir2-O25	84,5(10)
N15-Ir1-O13	93,5(8)	O15-N15-Ir1	121,6(2)	O12A-N12-O12	115(2)
N15-Ir1-O11	96,6(9)	O15-N15-O25	115(2)	O11-N21-Ir2	120,9(18)
N15-Ir1-N16	86,8(9)	O16B-N16-Ir1	119,3(2)	O21-N21-Ir2	126(2)
N16-Ir1-O12	90,5(8)	O16A-N16-Ir1	119,5(16)	O21-N21-O11	113(2)
N16-Ir1-O13	88,0(8)	O16A-N16-O16B	121(2)	O22B-N22-Ir2	122(2)
N16-Ir1-O11	174,3(8)	O12B-N12-O12	121(2)	O22A-N22-Ir2	116(2)
O24-Ir2-O26	82,5(7)	012B-N12-012A	123(2)	O22A-N22-O22B	122(3)
013B-N13-013A	126(3)	012A-N12-012	115(2)	O13B-N13-O13	117(2)

Приложение 19. (Продолжение) Избранные углы в структуре соединения $(H_3O)_{x+2}[Ir_2(H_2O)(\mu^2 - NO_2)_3(NO_2)_3(NO_3)_2](NO_3)_x \cdot CB[8]_2CB[10]$

Приложение 20. Ir_{4f} спектр РФЭС для осадка, полученного после добавления к *гран* [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] избытка NaIO₄. Обозначениям «sat» соответствуют сателлиты $Ir_{4f_{7/2}}$ и $Ir_{4f_{5/2}}$.



С-H, N-H 400 °C air 400 °C H₂ 200 °C air g-C₃N₄ 3000 2500 2000 1500 1000 Волновые числа, см⁻¹

Приложение 21. ИК спектры для Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_400, Ir_{0,25}/g-C₃N₄_H₂, Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_200 и g-C₃N₄.

Приложение 22. А) Спектры СДО чистого носителя *g*-C₃N₄ и катализатора Ir_{0,25}/*g*-C₃N₄_air_400 В) Графики Таука для тех же материалов.



Приложение 23. Микрофотография образца Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_200, полученная с помощью ПЭМ-ВР.



Приложение 24. Микрофотография HAADF STEM образца Ir_{0,25}/g-C₃N₄_air_400. Наблюдаемые частицы в основном восстановлены до металлического иридия, стрелками выделены частицы, относящиеся к IrO₂.

