

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАГАЛОГЕНООСМАТОВ(IV) С ДМСО

О.В. Рудницкая, доцент, Е.К. Култышкина, доцент,
Е.В. Доброхотова, аспирант

Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия
e-mail: orudnitskaya@rambler.ru

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие $K_2[OsX_6]$, где $X=Cl, Br$ ($C_{Os} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$ моль/л) с ДМСО при комнатной температуре и нагревании. Установлено, что взаимодействие носит ступенчатый характер, сопровождается замещением галогенид-ионов на молекулы ДМСО и восстановлением осмия(IV) до осмия(III), а затем и до осмия(II). Определены промежуточные формы: $[Os^{IV}(dmso-O)Br_5]^-$ и $[Os^{III}(dmso-S)_2Br_4]^-$. При нагревании конечным продуктом взаимодействия в растворе является *cis, fac*- $[Os^{II}(dmso-S)_3(dmso-O)X_2]$, который при комнатной температуре медленно изомеризуется в *trans*- $[Os^{II}(dmso-S)_4X_2]$.

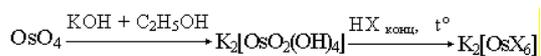
Ключевые слова: осмий, галогенокомплексы осмия(IV), диметилсульфоксидные комплексы осмия, спектрофотометрия.

Диметилсульфоксидные комплексы платиновых металлов являются катализаторами различных процессов, проявляют биологическую активность, служат прекурсорами при синтезе сложных соединений платиновых металлов заданного состава и свойств [1, 2]. Из этих соединений наименее изученными являются комплексы осмия [2]. Установление химизма взаимодействия галогенокомплексов осмия с ДМСО необходимо для выбора оптимальных условий синтеза диметилсульфоксидных комплексов. Однако сведения о поведении бромосоединений осмия в растворах ДМСО в литературе отсутствуют, а о поведении хлоросоединений – весьма ограничены [3].

Цель работы – выявление особенностей взаимодействия гексагалогеноосматов(IV) с ДМСО методом электронной абсорбционной спектроскопии, установление закономерностей комплексообразования и состава образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

Гексагалогеноосматы(IV) калия $K_2[OsX_6]$ ($X = Cl, Br$) синтезировали из тетраоксида осмия OsO_4 по схеме:



ДМСО производства ХИММЕД (Россия) квалификации «хч» использовали без дополнительной очистки.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре VARIAN CARY 50 в диапазоне длин волн 200 – 800 нм в кварцевых кюветах толщиной 0.1 или 1 см; $C_{Os} = n \cdot 10^{-2}$, $n \cdot 10^{-3}$ и $n \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрированные по осмию растворы при необходимости перед регистрацией спектров количественно разбавляли в 10 раз. Обработку полученных спектров проводили методом разложения на компоненты, основанном на аддитивности величины поглощения.

Необходимые для интерпретации экспериментальных данных параметры спектров растворов комплексов в ДМСО заимствовали из литературы [3 – 6] или измеряли для синтезированных нами по методикам [6, 7] соединений (табл. 1). Все представленные в табл. 1 соединения получены в индивидуальном состоянии, охарактеризованы химическим анализом и рядом физических методов (ИКС, ЭСП, ЯМР, РФА, масс-спектрометрия). Для большинства комплексов строение установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты и их обсуждение

Спектральные характеристики исходных комплексов. В ЭСП свежеприготовленного зеленовато-желтого раствора $K_2[OsCl_6]$ в ДМСО наблюдаются полосы с λ_{max} : 346 ($\epsilon = 11200$); 380 (8000); 420 (1200) нм, соответствующие поглощению $[OsCl_6]^{2-}$ -иона [3]. Спектр $K_2[OsBr_6]$ в ДМСО нами в литературе не найден. В ЭСП свежеприготовленного красно-бурого раствора $K_2[OsBr_6]$ в ДМСО присутствуют полосы с максимумами поглощения: 353 ($\epsilon = 1100$); 410 (6000); 425 (7400); 458 (12000); 501 (7700); 516пл (6000); 535пл (3900); 578 (1000) нм (рис.1, кривая 1). Максимумы полос поглощения и их интенсивность в спектре раствора $K_2[OsBr_6]$ в ДМСО близки со спектром раствора в ДМФА, а по сравнению со спектрами растворов в воде и НВг смещены на несколько нанометров в длинноволновую область и имеют большую интенсивность. Полосы в спектрах $[OsX_6]^{2-}$ -ионов являются полосами переноса заряда с атома галогена на *d*-орбитали атома металла.

Взаимодействие при комнатной температуре. Галогеноосматы(IV), особенно $[OsCl_6]^{2-}$ -ионы, кинетически инертные, и процессы внутрисферного замещения лигандов для этих комплексов происходят очень медленно. При взаимодействии с комплексом $[OsX_6]^{2-}$ координация ДМСО может сопровождаться понижением степени окисления центрального атома.

Таблица 1. Оптические характеристики диметилсульфоксидных комплексов осмия в ДМСО (получены для свежеприготовленных растворов)

Соединение	λ_{max} , нм (ϵ)	Примечание
$[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO}-\text{O})\text{Cl}_5]$	346 (8120) 370пл (6190)	[3]
$[\text{H}(\text{DMSO})_2]\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO}-\text{S})_2\text{Cl}_4]^*$	257 (1174) 300пл (757) 344 (6162) 374пл (2516) 410пл (666)	[4]
$\text{trans}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_4\text{Cl}_2]$	360 250 (2320) 265пл (1520) 357 (117)	[5] получены в настоящей работе
$\text{cis, fac}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\text{O})\text{Cl}_2]$	294 292 (1050)	[5] получены в настоящей работе
$[\text{H}(\text{DMSO})_2]\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO}-\text{S})_2\text{Br}_4]$	309пл (1170) 402пл (2200) 443пл (4820) 467 (6600) 537 (760)	[6]
$\text{trans}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_4\text{Br}_2]$	301пл 379 440пл	получены в настоящей работе
$\text{cis, fac}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\text{O})\text{Br}_2]$	304	получены в настоящей работе

Примечание: dmsO–O – ДМСО, координированный через атом кислорода; dmsO–S – ДМСО, координированный через атом серы; * ЭСП водного раствора.

Анализ спектральных характеристик диметилсульфоксидных комплексов осмия (табл. 1) показал, что и последовательное, и одновременное образование галогендиметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) и осмия(III) должно приводить к уменьшению интенсивности полос поглощения в спектрах, а образование диметилсульфоксидных комплексов осмия(II), очень слабо поглощающих в видимой области, к практически полному исчезновению полос в этой области.

Наблюдаемые изменения в ЭСП согласуются с ожидаемыми. Положение максимумов полос при 346 и 380 нм в спектре $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ во времени практически не меняется, полоса при 380 нм переходит в плечо, а соотношение их интенсивностей увеличивается от 1.4:1 для свежеприготовленного раствора до 2.1:1 для раствора, выдержанного в течение 20 месяцев. Интенсивность полосы поглощения при 346 нм раствора с концентрацией осмия $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л за 20 месяцев понижается на 75%. Увеличение концентрации осмия практически не влияет на характер изменения спектров, но время взаимодействия увеличивается. Вследствие перекрывания и наложения спектров хлордиметилсульфоксидных комплексов осмия и отсутствия изобестических точек однозначная идентификация образующихся в растворе форм осмия затруднена. Одна из поглощающих форм, без сомнения, $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -ион. Полного восстановления осмия до степени окисления +2 за 20

месяцев выдержки при комнатной температуре не происходит.

Взаимодействие $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ с ДМСО ($C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) приводит к уменьшению интенсивности всех полос поглощения в ЭСП (рис. 1) и постепенному обесцвечиванию раствора. Заметные различия в ЭСП бромдиметилсульфоксидных комплексов позволили разложить полученные спектральные кривые на составляющие компоненты. При комнатной температуре процесс протекает медленно, и его можно разделить на три этапа.

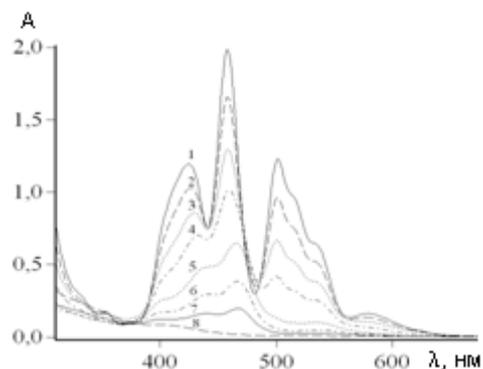


Рис. 1. Изменение ЭСП раствора $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ в ДМСО при комнатной температуре ($C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см): $\tau = 3$ мин (1); 4 дня (2); 8 дней (3); 13 дней (4); 23 дня (5); 38 дней (6); 2 мес. (7); 4,5 мес. (8).

На первом этапе, продолжающемся примерно 10 дней, в спектрах происходит умень-

шение интенсивности полос поглощения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионов, серия ЭСП проходит через несколько изобестических точек (рис. 1, кривые 1–3), что обычно свидетельствует о присутствии в растворе двух поглощающих форм. Однако тщательный анализ спектров показал наличие не менее трех форм, поглощающих в области 400–700 нм: в основном это $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ (рис. 2, кривая 2), $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$ -ионы (рис. 2, кривая 3) и небольшое количество третьей формы с $\lambda_{\text{max}} = 434, 492$ и 530 нм (рис. 2, кривая 4). Последний спектр, наиболее вероятно, соответствует поглощению комплекса $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO-O})\text{Br}_5]^-$ с координированным через атом кислорода ДМСО (близкие спектры имеют формы: $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{L})\text{Br}_5]^-$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 432, 485, 528$ нм) [8], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\lambda_{\text{max}} = 438, 493$ и 537 нм)). Присутствие более двух форм в растворе при сохранении изобестических точек в серии ЭСП можно, по нашему мнению, объяснить координацией ДМСО по разным центрам (через атомы серы и кислорода) [9].

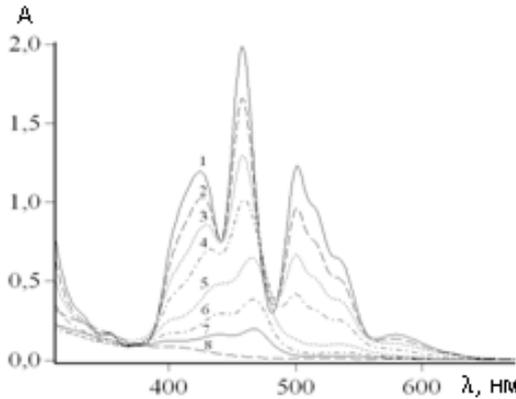
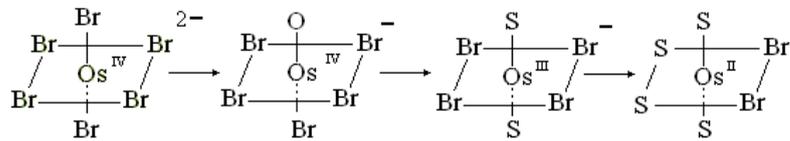


Рис. 2. ЭСП раствора $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ в ДМСО, выдержанного при комнатной температуре 8 дней (кривая 1) и его разложение на компоненты (кривые 2–4), $C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л: 2 – $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ (45%); 3 – $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$ (35%); 4 – другие формы (20%).

На втором этапе (рис. 1, кривые 4, 5) происходит дальнейшее уменьшение интенсивности



где $\text{O} = \text{dmsO-O}$ и $\text{S} = \text{dmsO-S}$.

Взаимодействие при нагревании. Значительно быстрее взаимодействие проходит при нагревании. ЭСП растворов, полученных в результате взаимодействия $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ с ДМСО при 115°C и 125°C , близки. Если $C_{\text{Os}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в ЭСП раствора при 125°C уже через 9 ч, а в растворе с $C_{\text{Os}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 5.5 ч исчезают полосы поглощения в видимой области. В отличие от комнатной температуры восстановление в растворе с концентрацией

полос поглощения, но изобестические точки отсутствуют. Анализ спектров показал, что на этом этапе в области 400–600 нм поглощают в основном ионы $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$, а также незначительное количество $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO-O})\text{Br}_5]^-$ -ионов, но суммарная их концентрация уменьшается, чем и объясняется отсутствие изобестических точек. Следовательно, в системе образуется одна или несколько новых химических форм осмия, практически не поглощающих в видимой области спектра. Такими формами могут быть бромодиметилсульфоксидные комплексы осмия(II). Второй этап завершается примерно через 25 дней полным восстановлением осмия(IV). Спектр 5 на рис. 1 в основном обусловлен поглощением комплексного иона $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$.

Третий этап характеризуется уменьшением интенсивности полос поглощения $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$ – ионов в результате их восстановления и незначительным ростом поглощения в области ниже 380 нм за счет увеличения содержания образующихся бромодиметилсульфоксидных комплексов осмия(II) (рис. 1, кривые 6–8). Конечный спектр (рис. 1, кривая 8) имеет плечо около 410 нм ($\epsilon = 500$); такой спектр не соответствует ни *cis, fac*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})\text{Br}_2]$, ни *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO-S})_4\text{Br}_2]$ (табл. 1). Наиболее вероятно, при комнатной температуре образуется *cis*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO-S})_4\text{Br}_2]$ [6], ЭСП которого неизвестен. Третий этап продолжается около 4 месяцев.

Как и в случае $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, взаимодействие $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ с ДМСО в растворах с концентрациями $1.7 \cdot 10^{-2}$, $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л проходит значительно медленней, чем в растворе с $C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Периоды полупревращения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ составляют, соответственно 5.5 мес., 42 и 7.5 дней.

Таким образом, в растворах ДМСО происходят одновременно замещение внутрисферных бромид-ионов на молекулы растворителя и восстановление осмия(IV) до осмия(III) и осмия(II), которые можно представить схемой:

осмия $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при нагревании происходит дольше, чем в растворах с $C_{\text{Os}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, однако наблюдаемый факт пока трудно поддается объяснению

Следует отметить, что во всех растворах $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области 330–450 нм (рис. 3а) и рост поглощения и формирование максимума в области 290–295 нм (рис. 3б), свидетельствующие об образовании в системе

cis, fac-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)Cl₂] (табл. 1). Следовательно, в указанных условиях происходит полное восстановление осмия(IV) до осмия(II).

На рис. 3 представлена серия спектров раствора K₂[OsCl₆] в ДМСО, который выдерживали при 125°C. Последняя стадия взаимодействия (рис. 3б)

характеризуется наличием изобестической точки, свидетельствующей о присутствии двух поглощающих форм, одна из которых *cis, fac*-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)Cl₂] (λ_{max} = 292 нм), вторая с λ_{max} = 343 нм, скорее всего, [Os^{III}(dmsO-S)₂Cl₄]⁻ (табл. 1).

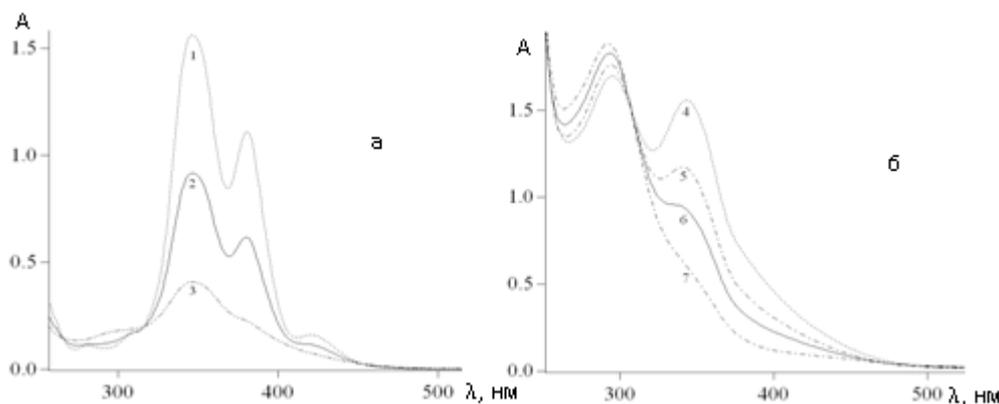
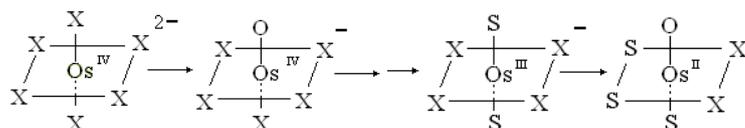


Рис. 3. Изменение ЭСП раствора K₂[OsCl₆] в ДМСО при 125°C, C_{Os} = 1.5·10⁻² моль/л; l = 0.1 см.
а) исследуемый раствор разбавлен в 10 раз; τ = 3 мин (1); 2 ч (2); 5 ч (3); б) τ = 8 ч (4); 9 ч (5); 10 ч (6); 14 ч (7).

Выдерживание при 115 °C растворов K₂[OsBr₆] в ДМСО с концентрациями осмия 1.5·10⁻², 1.5·10⁻³ и 1.5·10⁻⁴ моль/л приводит к исчезновению полос поглощения в области 400–600 нм через 45, 60 и 65 мин, соответственно. В ЭСП появляется полоса с максимумом при 305 нм, отнесенная к погло-

щению *cis, fac*-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)Br₂] (табл. 1).

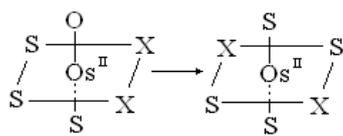
Таким образом, при нагревании растворов K₂[OsX₆] медленнее всего процесс комплексообразования и восстановления происходит в растворах с C_{Os} = 1.5·10⁻⁴ моль/л. Схематично его можно изобразить:



где X = Cl, Br; O = dmsO-O и S = dmsO-S.

Длительное выдерживание при комнатной температуре растворов образовавшихся комплексов *cis, fac*-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)X₂] (C_{Os} = 10⁻³ – 10⁻² моль/л), приводит к выделению в твердую фазу желтых кристаллов *trans*-

[Os^{II}(dmsO-S)₄X₂], идентифицированных по ИК–(ν(S=O) = 1081 см⁻¹) и электронным спектрам поглощения:



где X = Cl, Br; O = dmsO-O и S = dmsO-S.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кукушкин Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии // Коорд. химия. 1997. Т. 23. №3. С. 163-174.
2. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 4203-4242.
3. Рудницкая О.В., Бушлаева Т.М., Лялина М.М. Диметилсульфоксидные комплексы осмия(IV) // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 922-924.
4. Cebrin-Losantos B., Krokhin A.A., Stepanenko I.N., Eichinger R., Jakupec M.A., Arion V.B., Keppler B.K. Osmium NAMI-A analogues: Synthesis, structural and spectroscopic characterization, and antiproliferative properties // Inorg. Chem. 2007. V. 46 № 12. P. 5023-5033.
5. Alessio E., Serli B., Zangrando E., Calligaris M., Panina N.S. Geometrical and linkage isomers of [OsCl₂(dmsO)₄] – the complete picture // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 3160-3166.
6. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В. XXV Международная Чугаевская

конференция по координационной химии (Суздаль, Россия, 6-11 июля 2011). Тезисы докладов. Суздаль. 2011. С. 276.

7. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Коннов В.И., Костиков Ю.П. Комплексы рутения(II) и осмия(II) с диметилсульфоксидом // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 10. С. 1585-1589.

8. Müller H., Scheible H. Hydrolyse produkte von Hexabromoosmat(IV), OsBr_6^{2-} // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. В. 533. Р. 197-204.

9. Драго Р. Физические методы в химии. М: Мир, 1981. Т. 1. С.121–125.

INTERACTION OF POTASSIUM HEXAHALOGENOOSMATES(IV) WITH DMSO

O.V. Rudnitskaya[@], E.K. Kultyshkina, E.V. Dobrokhotova

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: orudnitskaya@rambler.ru*

*Interaction of $\text{K}_2 [\text{OsX}_6]$, where $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ($C_{\text{Os}} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) with DMSO has been studied by electronic absorption spectroscopy at room temperature and heating. It was established that interaction was accompanied by replacement of halide-ions in $[\text{OsX}_6]^{2-}$ with DMSO molecules and reduction of osmium(IV) to osmium(III), and then to osmium(II). The intermediate forms were defined: $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO}-\text{O})\text{Br}_5]$ and $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO}-\text{S})_2\text{Br}_4]$. The final product of the interaction in solution in case of heating was *cis, fac*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\text{O})\text{X}_2]$, which slowly isomerizes to *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_4\text{X}_2]$ at room temperature.*

Key words: *osmium, halogenocomplexes of osmium(IV), dimethylsulfoxide complexes of osmium, electronic spectroscopy.*