

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г.С.Коваленко

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

ИРИДИЯ (Ш)

(070 - неорганическая химия)

Автореферат

диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:
профессор, доктор химических наук
А.В.БАБАЕВА
кандидат химических наук
И.Б.БАРАНОВСКИЙ

Москва - 1970

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г.С.Коваленко

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

ИРИДИЯ (Ш)

(070 - неорганическая химия)

Автореферат

диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:
профессор, доктор химических наук
А.В.БАБАЕВА
кандидат химических наук
И.Б.БАРАНОВСКИЙ

Москва - 1970

Работа выполнена в лаборатории химии комплексных соединений платиновых металлов Института общей и неорганической химии АН СССР.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук В.А.ГОЛОВНЯ
кандидат химических наук И.В.ПРОКОФЬЕВА

Ведущее предприятие - Московский институт тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации Г.С.Коваленко, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

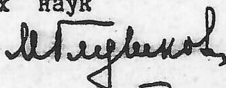
О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва".

Предварительно защита назначена на сентябрь-октябрь м-ц 1970 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР (Ленинский проспект, 31).

Автореферат разослан " " 1970 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук



М.А.ГЛУШКОВА

В последнее десятилетие химия комплексных соединений родия и иридия стала развиваться весьма интенсивно, так как многие соединения этих элементов в низших степенях окисления оказались хорошими катализаторами в органических синтезах. Однако аминные комплексы иридия (III), вследствие их инертности, до последнего времени были исследованы в значительно меньшей степени, чем аналогичные соединения других платиновых металлов. Поэтому получение новых данных в этой области представляет интерес.

Комплексные соединения иридия (III) являются, в известной мере, аналогами хорошо изученных соединений кобальта (III), поэтому исследование свойств соединений иридия (III) и поведения внутрисферных лигандов в них позволит выяснить закономерности изменения свойств в октаэдрических комплексах трехвалентных кобальта, родия и иридия.

Наиболее удобными объектами для изучения реакций замещения в аминных комплексах иридия (III) являются диацидодиэтилендиаминовые соединения, поскольку наличие в них двух циклов этилендиамина делает эти соединения устойчивыми, а в реакциях замещения участвуют лишь два ацидолиганда. Кроме того, наличие относительно простых этилендиаминовых циклов позволяет использовать различные спектральные методы для установления геометрической конфигурации (цис-, транс-) как исходных веществ, так и продуктов реакций.

Реакции замещения лигандов в комплексных соединениях кобальта (III) часто сопровождаются изомеризацией; обнаружено, что некоторые соединения родия (III) также изомеризуются. Соединения иридия (III) более устойчивы, поэтому можно ожидать, что в обычных условиях изомеризация комплексов иридия (III) не будет иметь места.

Целью настоящего исследования является изучение реакций замещения в изомерных диацидодиэтилендиаминовых соединениях иридия

(III) и взаимного влияния лигандов. Представляется интересным выяснить также условия, при которых наблюдалась бы изомеризация соединений иридия (III).

x

x

x

В настоящей работе разработан синтез дихлородиэтилендиамин-иридий(III) хлорида из гексахлороиридата калия и уксуснокислого этилендиамина и показано, что при проведении реакции в растворе, не содержащем большого избытка хлоридов щелочных металлов, образуются одновременно цис- и транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ с высокими выходами (45-50% и 35-40%, соответственно). Разделение полученных изомеров удалось осуществить, благодаря высокой растворимости транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ в воде; цис-изомер растворим значительно меньше.

Транс-дихлородиэтилендиаминный комплекс с соляной кислотой образует аддукт состава $[Iren_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \cdot HCl$, труднорастворимый в 5-6н HCl, что позволяет очищать его от примесей.

Поскольку изомерные дихлородиэтилендиаминные комплексы в дальнейшем были использованы для получения комплексов с другими кислотно-лигандами, то геометрическая конфигурация их устанавливалась рядом методов.

Так, для транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ в электронных спектрах поглощения водных растворов были найдены полосы с максимумами при 346 и 426 нм (коэффициенты экстинкции 44 и 7,5), а для цис-изомера при 290 и 390 нм (коэффициенты 165 и 18). Положение максимумов полос поглощения при более коротких длинах волн и большая интенсивность полос, как известно из литературы, характерны для цис-изомеров. Инфракрасный спектр цис-изомера, вследствие более

низкой симметрии молекулы, имеет более сложный вид, чем спектр транс-изомера. Так, в ИК-спектре транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ имеется по одной полосе при 1607 см^{-1} ($\delta(NH_2)$) и 829 см^{-1} , в то время как у цис-изомера имеется дублет 1588 и 1038 см^{-1} и дублет 804 и 817 см^{-1} . В областях $3000-3300\text{ см}^{-1}$ и $400-600\text{ см}^{-1}$ ИК-спектр цис-изомера также имеет более сложный характер. В длинноволновой области ($200-400\text{ см}^{-1}$) у цис-изомера полоса валентных колебаний $\nu(Ir-Cl)$ расщеплена на две компоненты (290 и 303 см^{-1}), в то время как в ИК-спектре транс-изомера имеется одна полоса при 327 см^{-1} .

Диффрактограмма монокристалла $[Iren_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \cdot HCl$ показала, что это соединение изоструктурно аналогичному комплексу кобальта (III), для которого полным рентгеноструктурным исследованием было доказано транс-строение. Параметры ячейки для комплекса кобальта (III): $a = 10,68$; $b = 7,89$; $c = 9,09\text{ \AA}$; $\beta = 110^{\circ}26'$; а для комплекса иридия (III): $a = 10,72$; $b = 7,74$; $c = 8,95\text{ \AA}$; $\beta = 112^{\circ}$. Полученные данные надежно подтверждают транс-конфигурацию одного из выделенных нами соединений.

Измерение молярных электропроводностей транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ ($\mu_{1000}^{25} = 111,6\text{ ом}^{-1}\text{см}^2$) и цис- $[Iren_2Cl_2]Cl$ ($\mu_{1000}^{25} = 110,2\text{ ом}^{-1}\text{см}^2$) показало, что в водном растворе эти соединения являются двухионными электролитами и во времени не гидратируются.

х х

х

Реакции замещения внутрисферного хлора в транс-дихлордиэтилендиамиридий (III) хлориде протекают с очень малой скоростью. Так, кипячение этого соединения с большим избытком бромада,

нитрита или роданида калия в течение 30 часов не приводит к замещению хлора. При кипячении с йодидом натрия в течение 10 часов лишь менее 5% исходного комплекса переходит в транс- $[Iren_2I_2]^+$. С тиомочевинной образуется только аддукт состава $[Iren_2Cl_2]Cl \cdot 3Thio$. Азотнокислым серебром внутрисферный хлор осаждается полностью при 105° лишь за 6 суток. Очень медленно протекает реакция с сульфитом натрия, причем было замечено, что эта реакция замедляется в темноте. Последнее обстоятельство позволило предположить, что реакции замещения хлора в транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ могут быть ускорены при облучении раствора реагирующих веществ ультрафиолетовой радиацией.

Действительно, если облучать раствор, содержащий транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ и бромид или йодид натрия, то при кипячении сравнительно быстро (в течение 8 часов) внутрисферный хлор замещается бромом, давая транс- $[Iren_2Br_2]Br$ с выходом 60%, или йодом, образуя транс- $[Iren_2I_2]I$ с выходом 55%. Обе реакции протекают через образование смешанных хлоробромо- и хлорйодокомплексов. Фотохимическая реакция транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ с сульфитом натрия протекает гораздо быстрее (за 2,5 часа) и приводит к образованию транс- $Na[Iren_2(SO_3)_2]$, причем промежуточный хлоросульфитокомплекс обнаружить не удается. При реакции с сульфитом натрия процесс замещения лигандов протекает и дальше и приводит к образованию соединения состава $Na_3Iren(SO_3)_4$; без облучения эта реакция не идет.

Если облучать водный раствор транс- $[Iren_2Cl_2]^+$, то образуется транс- $[Iren_2H_2OCl]^2+$, который удобен для синтеза других комплексных соединений иридия (III). Фотохимическая реакция между транс-дибромодиэтилендиамиридий (III) бромидом и

хлористым калием приводит к образованию лишь транс- $[Iren_2Cl_2Br]^+$; замещение второго атома брома в данном случае не происходит.

Электропроводность раствора транс- $Na[Iren_2(SO_3)_2]$ ($\mu_{1000}^{25} = 87 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$) указывает на то, что это соединение - двух-ионный электрелит, однако электропроводность раствора $Na_5Iren(SO_3)_4$ ($\mu_{1000}^{25} = 298 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$) не соответствует шестиинному электрелиту.

Транс-конфигурацию дибромо- и диiodокомплекса подтверждали путем сравнения с электронными и ИК-спектрами поглощения соединений такого же состава, выделенных при реакциях цис- $[Iren_2Cl_2]^+$ с бромидом и йодидом натрия (см. ниже), а также сравнением с ИК-спектрами цис- и транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$.

Так, продукт реакции бромида натрия с транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ имеет ИК-спектр очень близкий по характеру к ИК-спектру транс-дихлорокомплекса: одна полоса при 1597 см^{-1} , в то время как у продукта реакции с цис- $[Iren_2Cl_2]Cl$ аналогичного состава эта полоса расщеплена на две компоненты 1582 и 1625 см^{-1} и спектр более сложен в областях $3000-3300$; $1000-1200$ и $400-600 \text{ см}^{-1}$ и сходен со спектром цис- $[Iren_2Cl_2]Cl$. То же наблюдается и в ИК-спектрах диiodокомплексов, где в случае предполагаемого транс- $[Iren_2I_2]I$ наблюдается одна полоса при 1593 см^{-1} , а продукт реакции цис-дихлорокомплекса с йодидом натрия имеет в спектре расщепленную полосу 1570 и 1675 см^{-1} и спектр более сложен в других областях, что указывает на его цис-строение.

Электронные спектры растворов этих соединений обнаруживает те же закономерности, что и в случае дихлорокомплекса: так транс- $[Iren_2Br_2]Br$ имеет полосу поглощения с макси-

мумом при 367 нм (72), а цис-изомер при 308 нм (200); транс- $[Iren_2I_2]I$ имеет полосы с максимумами при 230 (52500), 282 (13750) и 396 нм (194), а цис- $[Iren_2I_2]I$ при 225(23400), 290 перегиб и 348 нм (560) (в скобках указаны коэффициенты экстинкции).

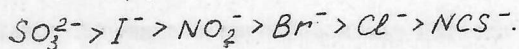
Отсутствие расщепления полосы валентных колебаний $\nu(S-O) - 957 \text{ см}^{-1}$ и полосы деформационных колебаний $\delta(NH_2) - 1592 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре $Na[Iren_2(SO_3)_2]$ также указывает на транс-конфигурацию этого соединения.

Таким образом, фотохимические реакции замещения хлора в транс- $[Iren_2Cl_2]^+$ протекают без изомеризации.

Если кипятить без облучения ультрафиолетовой радиацией транс- $[Iren_2ClI]^+$ с иодидом натрия, то сравнительно быстро хлор в этом комплексе количественно замещается йодом.

При действии избытка сульфита натрия на транс- $[Iren_2H_2OCl]^{2+}$ без облучения быстро образуется транс- $Na[Iren_2(SO_3)_2]$. Если соотношение реагентов взять равным 1 : 1, то получается смесь транс- $Na[Iren_2(SO_3)_2]$ и транс- $[Iren_2Cl_2]^+$. В обоих случаях не удается обнаружить образование транс- $[Iren_2SO_3Cl]$.

Указанные факты свидетельствуют о заметном транс-влиянии йода в комплексах иридия(III) и о сильном транс-влиянии сульфитогруппы. Используя и появившиеся в последнее время литературные данные, можно составить следующий ряд транс-влияния лигандов в комплексах иридия(III):



Транс-влияние лигандов следует учитывать при проведении фотохимических реакций замещения лигандов; несомненно, что обра-

зование транс- $\text{Na}[\text{Iren}_2(\text{SO}_3)_2]$ обусловлено сильным транс-влиянием сульфито-группы.

х

х

х

Реакции замещения хлора в цис- $[\text{Iren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ протекают с заметной скоростью при обычном кипячении. Взаимодействие с бромидом и йодидом натрия приводит к образованию, соответственно, цис-дибромо- и цис-дийодокомплексов, конфигурация которых была установлена спектральными методами (см. выше). Реакции замещения галогенов протекают через образование смешанных, в отношении ацидолигандов, комплексов. В частности, был выделен цис- $[\text{Iren}_2\text{ClI}]\text{I}$.

Замещение хлора в цис- $[\text{Iren}_2\text{Cl}_2]^+$ нитро- и родано- группой приводит лишь к образованию однозамещенных соединений. Значительно замедляется замещение второго атома хлора и в том случае, если первый атом замещен сульфито-группой.

Образующийся цис- $[\text{Iren}_2\text{SO}_3\text{Cl}]$, как и следовало ожидать, является неэлектролитом ($\mu_{2000}^{25} = 3,4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$). В ИК-спектре этого соединения найдена полоса поглощения сульфито-группы $\nu_s(\text{SO}) - 983$; $\delta_s(\text{OSO}) - 648$ и $\delta_e(\text{OSO}) - 520 \text{ см}^{-1}$; в области $1030-1100 \text{ см}^{-1}$ происходит наложение полос этилендиамина и сульфито-группы.

В ИК-спектре цис- $[\text{Iren}_2\text{NCSCl}]\text{Cl}$ в области валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ имеются две полосы 2117 и 2152 см^{-1} , что позволяет предположить наличие двух изомеров, в которых родано-группа координирована как через атом азота, так и через атом серы. Однако подтвердить это предположение разделением на изомеры пока не удалось.

Цис- $[Iren_2Cl_2]Cl$ быстро реагирует со щелочью, образуя цис- $[Iren_2(OH)_2]OH$, нейтрализация которого хлорной кислотой приводит к образованию цис- $[Iren_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$, которое было выделено из раствора. Это соединение очень удобно применять для синтеза других комплексов иридия (III) цис-конфигурации. При действии соляной кислоты диаквокомплекс вновь переходит в цис- $[Iren_2Cl_2]^+$.

Цис-диаквокомплекс является слабой двухосновной кислотой. Найденные значения констант кислотной диссоциации - $K_1 = (2,51 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$ и $K_2 = (1,67 \pm 0,18) \cdot 10^{-8}$.

При действии на цис- диаквокомплекс тиомочевины образуется цис- $[Iren_2(Thio)_2]^{3+}$, в то время как в цис- $[Iren_2Cl_2]^+$ тиомочевина не замечает хлор. Муравьиная кислота взаимодействует с цис-диаквокомплексом, образуя соединение с бидентатной формиато-группой во внутренней сфере. Комплекс был выделен в виде $[Iren_2HCOO]Br_2$.

В ИК-спектре этого соединения полосы поглощения карбонила в области $1700-2200 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют, что указывает на присутствие в комплексе именно формиато-группы. Электропроводность раствора этого соединения ($\mu_{1000}^{25} = 257,6 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$) соответствует трехионному электролиту.

Взаимодействие нитрита натрия и диаквокомплекса приводит к быстрому образованию цис- $[Iren_2(NO_2)_2]^+$. В ИК-спектре этого комплекса имеются полосы, относящиеся к симметричным $\nu_s(NO_2)$ - 1323 см^{-1} и асимметричным валентным колебаниям $\nu_{as}(NO_2)$ - 1391 и 1409 см^{-1} , а также к деформационным колебаниям $\delta(NO_2)$ - 829 и 837 см^{-1} . Расщепление полос указывает на цис-строение комплекса.

При действии сульфита натрия на диаквокомплекс получается $[Iren_2(SO_3Na)_2]^+$. Расщепление полосы валентных колебаний $\nu(SO)$ в ИК-спектре этого соединения на две компоненты 975 и 1005 cm^{-1} указывает на цис-строение этого комплекса. Сравнение электропроводности цис- $[Iren_2(SO_3Na)_2]ClO_4$ ($\mu_{1000}^{25} = 222 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$) с электропроводностью растворов транс- $Na[Iren_2(SO_3)_2]$ и $Na_5Iren(SO_3)_4$ (см. выше) позволяет заключить, что при транс-расположении сульфито-групп в комплексе иридия натрия не вовлекается во внутреннюю сферу комплекса, в то время как при цис-расположении сульфитогрупп лигандами служат группы SO_3Na^- , частично диссоциирующие в растворе.

Оксалато-группа, подобно формиато-группе, при взаимодействии с диаквокомплексом занимает во внутренней сфере комплекса два координационных места; что свидетельствует о цис-конфигурации этого комплекса.

х х

х

Реакция замещения хлора бромом в цис-дихлородифенантролиниридий (III) хлориде протекает в несколько раз медленнее, чем в аналогичном этилендиаминовом комплексе иридия (III), что обусловлено, по-видимому, стерическими препятствиями, связанными с большими размерами молекулы фенантрлина. Кроме того, сравнение численных силовых констант связи $Ir-Cl$ в цис-дихлородифенантролиновом и цис-дихлородиэтилендиаминовом комплексах показывает, что значение $K(Ir-Cl)$ в фенантролиновом соединении примерно на 25% выше, чем в этилендиаминовом. Это дает основание предположить, что хлор в фенантролиновом комплексе связан несколько прочнее. По-видимому, замедление реакций замещения хлора

в фенантролиновом комплексе иридия (III) обусловлено не только кинетическими, но и термодинамическими факторами.

x x
x

Если фотохимические реакции замещения в транс-изомерах и обычные реакции замещения лигандов в цис-изомерах не вызывают изменения геометрической конфигурации комплексов, то, как было найдено нами, облучение растворов цис- $[Iren_2Cl_2]^+$ ультрафиолетовой радиацией вызывает частичное превращение последнего в транс-изомер. Очевидно, из-за изомеризации ультрафиолетовую радиацию нельзя использовать для синтеза новых комплексов иридия (III) цис-конфигурации.

x x
x

Полярографическое изучение цис- и транс- $[Iren_2X_2]^+$ ($X = Cl^-, Br^-$) показало, что цис-изомеры полярографически не восстанавливаются. На полярограмме транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ имеется волна ($E_{1/2} = -1,29v$), происхождение которой пока неясно (возможно она обусловлена каталитическим восстановлением ионов водорода). Однако, если даже предположить, что транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ восстанавливается полярографически, то высокий потенциал полуволны по крайней мере позволяет исключить окислительно-восстановительные процессы при реакциях замещения лигандов в водных растворах.

x x
x

Сопоставление поведения этилендиаминовых комплексов трехвалентных кобальта, родия и иридия показывает, что в комплексах

этих элементов реакции замещения протекают через первоначальную акваатацию соединения, причем эта стадия наиболее медленная.

Реакции замещения в комплексных соединениях иридия (III) протекают во много раз медленнее, чем в соединениях родия(III) и кобальта(III), что объясняется большей прочностью связи металл-лиганд. Кроме того, эти реакции не сопровождаются окислительно-восстановительными процессами, которые часто сопутствуют процессам замещения лигандов в комплексах родия(III) и кобальта(III) и, как правило, ускоряют их.

В отличие от реакций замещения в комплексах кобальта(III) изомеризация в аминных комплексах иридия(III) не происходит.

Если цис- и транс-изомеры родия и кобальта реагируют при реакциях замещения с соизмеримыми скоростями, то в транс- $[Iren_2Cl_2]^+$ скорость замещения хлора во много раз меньше, чем в цис-изомере. Такая разница в скоростях замещения объясняется, по-видимому, лабильностью в цис- $[Iren_2Cl_2]^+$ хлора этилендиамином, аминогруппа которого находится в транс-положении к хлору. Кроме того, при цис-расположении, по-видимому, происходит ослабление связи атомов галогенов с центральным атомом, т.к. при реакциях цис- $[Iren_2Cl_2]^+$ с Br^- или I^- замещаются оба атома хлора, но при реакциях с NO_2^- или NCS^- второй атом хлора не замещается, хотя, например, соединение с двумя нитро-группами вполне устойчиво.

Некоторые лиганды проявляют заметное транс-влияние в этилендиаминовых комплексах иридия(III), причем ряд транс-влияния этих лигандов одинаков для комплексов иридия(III) и родия(III). Сульфито-группа обладает большим транс-влиянием и в комплексах кобальта(III), но от кобальта к иридию ее влияние снижается.

ВЫВОДЫ

1. Разработана метод одновременного синтеза и разделения цис- и транс- $[Iren_2Cl_2]Cl$ с высоким выходом.
2. Реакции замещения ацидолигандов в диацидодиэтилендиаминовых комплексах иридия(III) протекают с заметной скоростью лишь в цис-изомерах; транс-изомеры в обычных условиях реагируют чрезвычайно медленно.
3. При облучении растворов ультрафиолетовой радиацией реакции замещения лигандов в транс-диацидодиэтилендиаминовых комплексах иридия(III) значительно ускоряются.
4. Синтезированы и изучены следующие новые комплексные соединения иридия(III):
 - имеющие транс-конфигурацию: $[Iren_2X_2]^{n+}$ и $[Iren_2XCl]^{n+}$ ($X = Cl^-, Br^-$); $Na[Iren_2(SO_3)_2]$; $Na_5Iren(SO_3)_4$;
 - имеющие цис-конфигурацию:
 $[Iren_2X_2]^{n+}$ ($X = Br^-, I^-, NO_2^-, SO_3Na^-, Thio, H_2O, OH^-$);
 $[Iren_2XCl]^{n+}$ ($X = NO_2^-, NCS^-, I^-, SO_3^{2-}$);
 $[Iren_2HCOO]^{2+}$ и $[Iren_2C_2O_4]^+$.
5. Тиомочевина, соляная и бромистоводородная кислоты образуют с транс-диэтилендиаминовыми комплексами иридия аддукты состава:
 $[Iren_2Cl_2]Cl \cdot 3Thio$; $[Iren_2Cl_2](H_5O_2)Cl_2$ и
 $[Iren_2Br_2](H_5O_2)Br_2$.
6. Все реакции замещения лигандов в цис- и транс-комплексах протекают ступенчато, через образование смешанных, в отношении ацидолигандов, комплексов.
7. Наиболее медленной стадией реакций замещения является акватация исходного соединения. Замещение воды другим лигандом происходит быстро.

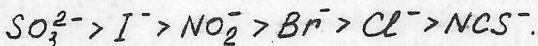
8. Основной гидролиз цис- $[Ir en_2 Cl_2]^+$ протекает значительно быстрее, чем аквация комплекса.

9. Реакции замещения в цис-изомерах и фотохимические реакции замещения лигандов в транс-изомерах не сопровождаются изомеризацией комплексов.

10. Облучение раствора цис- $[Ir en_2 Cl_2]^+$ ультрафиолетовой радиацией приводит к частичной цис-транс изомеризации комплекса.

11. Реакции замещения лигандов в этилендиаминовых комплексах иридия(III) не сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями.

12. Некоторые лиганды в октаэдрических этилендиаминовых комплексах иридия(III) обладают транс-влиянием, по относительной величине которого их можно расположить в ряд:



Материал диссертации был доложен на X Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Киев, июнь 1969 г.) и научной конференции ИОНХ АН СССР, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина (Москва, декабрь 1969 г.)

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. И.Б.Барановский, Г.С.Коваленко, А.В.Бабаева, Ж.неорган. химии, 13, 3314 (1968).

2. И.Б.Барановский, Г.С.Коваленко, А.В.Бабаева, Ж.неорган. химии, 14, 2806(1969).

3. И.Б.Барановский, Г.С.Коваленко, А.В.Бабаева, Ж.неорган. химии, 15, 954(1970).

4. Г.С.Коваленко, И.Б.Барановский, А.В.Бабаева, Ж. неорган. химии (в печати).

*T-12028 подп. 6 пер. 20/III-702.
Зак. № 670, тир. 200, Лфт. ЦАМ, ГТЛ.*