

УДК 548.736:546.93: 98:16:54.389:539.26

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ И $[\text{IrF}_6]^{2-}$ А.И. Губанов^{1,2}, А.М. Даниленко¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2},
А.Б. Венедиктов¹, С.В. Корнев^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gubanov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

Статья поступила 24 декабря 2015 г.

Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы двойные комплексные соли: α - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P2_1/m$, $a = 6,3181(3)$, $b = 10,8718(5)$, $c = 7,4526(4)$ Å, $\beta = 103,568(2)^\circ$), β - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P2_1/c$, $a = 8,5773(3)$, $b = 10,8791(4)$, $c = 12,6741(3)$ Å, $\beta = 122,497(2)^\circ$), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{IrF}_6]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P-1$, $a = 7,6080(2)$, $b = 7,6274(2)$, $c = 11,8070(3)$ Å, $\beta = 122,497(2)^\circ$) и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{IrF}_6]\text{NO}_3$ ($Fm-3m$, $a = 11,21210(10)$ Å). Выявлено наличие полиморфных модификаций для ДКС. Показано влияние химического состава исходных реагентов на протекание реакции и соответственно продукты. Предложена гипотеза о влиянии второй координационной сферы на образование той или иной полиморфной модификации ДКС. Показана изоструктурность в ряду α - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{MF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$).

DOI: 10.15372/JSC20160817

Ключевые слова: синтез, координационные соединения, двойные комплексные соли, кристаллическая структура, палладий, иридий, фторокомплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные комплексные соли (ДКС) — класс соединений с позитивным прогнозом на использование в различных областях науки и техники. ДКС могут быть использованы в качестве веществ-предшественников катализаторов [1]; прекурсоров новых, уникальных функциональных материалов [2]; модельных систем координационной химии [3]; стартовых веществ для получения нанообъектов [4]; образцов для изучения процессов образования металлических систем [5]. ДКС, содержащие в качестве лиганда фторид-ионы, представляют отдельный интерес, свойства фторсодержащих систем почти всегда находились в предельно допустимых, граничных областях химических и физических характеристик. Мы вправе ожидать, что изучаемые нами соли будут обладать ярко выраженными, отличающимися от других галогенсодержащих ДКС характеристиками.

Изучение и систематизация структурных данных ДКС — важная задача в исследовании их свойств.

Ранее была получена ДКС $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6], содержащая фторокомплекс платины, и для нее была решена структура [7]. В данной работе публикуются данные о синтезе и структурных характеристиках ряда ДКС, содержащих фторокомплексы иридия: две полиморфные модификации α - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и β - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{IrF}_6]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{IrF}_6]\text{NO}_3$ (IV). Показано влияние на продукты синтеза химического состава исходных реагентов, причем компонентов, не участвующих в синтезе в явном виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

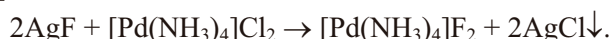
Синтез $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ оказался весьма непростым. Обычным способом получения ДКС является смешение насыщенных растворов, содержащих комплексный катион и комплексный анион. Так ранее был получен аналог $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6, 7]. Для осаждения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ из-за относительно хорошей растворимости целевого продукта (оценка растворимости — $C([\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,07 \text{ M}$) нельзя использовать в качестве стартовых соли: $\text{K}_2[\text{IrF}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{IrF}_6]$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{IrF}_6]$ ввиду их низкой растворимости $< 0,01 \text{ M}$. В связи с этим использовали хорошо растворимую соль $\text{Na}_2[\text{IrF}_6]$.

$\text{Na}_2[\text{IrF}_6]$ получали в несколько стадий из товарного реактива (КЗЦМ) $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который растворяли в концентрированной соляной кислоте, затем добавляли стехиометрическое количество NaCl и упаривали до кристаллизации сухой соли $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$. Далее $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ подвергали фторированию с использованием сухого газообразного фтора при динамическом нагреве до 300°C , при этом образовывался комплекс $\text{Na}_2[\text{IrF}_6]$, что подтверждено методами РФА и ИК спектроскопии.

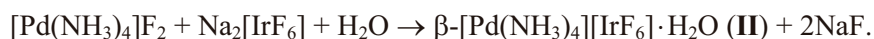
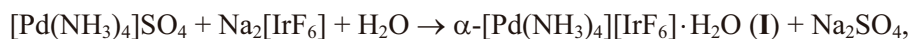
В качестве солей, содержащих катион $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, мы попытались использовать $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, взятые в небольшом избытке, но оказалось, что целевой продукт $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ не образуется, а в результате синтеза получаются соли, содержащие хлорид- и нитрат-ионы, — $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{IrF}_6]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{IrF}_6]\text{NO}_3$. При образовании последней соли протекает помимо обменной реакции еще и окислительно-восстановительная реакция — вероятнее всего, иридий(IV) окисляет воду, образуя $[\text{IrF}_6]^{3-}$ в составе плохо растворимой соли:



В связи с тем, что в состав продуктов, вопреки нашим изначальным ожиданиям, вошли хлорид- и нитрат-ионы, была реализована схема синтеза, в которой данные ионы не присутствовали. В качестве исходных реагентов были синтезированы соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2$. Смесь $\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приготовленная по известной методике [8], была растворена в концентрированном аммиаке, раствор подвергнут фильтрации, а затем $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ был осажден добавлением к маточному раствору этилового спирта. Комплекс $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2$ [9] был получен упариванием на воздухе маточного раствора, образующегося после фильтрации реакционной смеси, полученной смешением растворов, содержащих стехиометрические количества AgF и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.



С целью увеличения выхода мы брали некоторый избыток превосходно растворимых солей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{F}_2$. При смешении их насыщенных растворов с насыщенным раствором $\text{Na}_2[\text{IrF}_6]$ образовывались игольчатые кристаллы, которые были отфильтрованы, промыты спиртом и высушены на воздухе. По данным РСА, образующиеся вещества имеют одинаковый состав $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, но различное кристаллическое строение, т.е. являются полиморфными модификациями (обозначены в тексте **I** и **II**):



Рентгеноструктурный анализ. Исследование монокристаллов соединений **I—IV** проведено по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD детектор, $T = 150(2) \text{ K}$, излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [10]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [11]. Атомы водорода NH_3 -групп локализованы геометрически и уточнены по модели наездника. Атомы водорода кристаллизационных моле-

Т а б л и ц а 1

*Кристаллографические характеристики, детали дифракционных экспериментов
и результаты уточнения структур I—IV*

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	F ₆ H ₁₄ IrN ₄ OPd	F ₆ H ₁₄ IrN ₄ OPd	Cl ₂ F ₁₂ H ₃₈ Ir ₂ N ₁₂ OPd ₃	F ₆ H ₂₄ IrN ₉ O ₃ Pd ₂
<i>M</i>	498,75	498,75	1224,92	717,28
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Кубическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> –1	<i>Fm</i> –3 <i>m</i>
<i>a</i> , Å	6,3181(3)	8,5773(3)	7,6080(2)	11,2121(1)
<i>b</i> , Å	10,8718(5)	10,8791(4)	7,6274(2)	
<i>c</i> , Å	7,4526(4)	12,6741(3)	11,8070(3)	
α, град.			90,2350(10)	
β, град.	103,568(2)	122,497(2)	104,8450(10)	
γ, град.			90,1180(10)	
<i>V</i> , Å ³	497,63(4)	997,48(6)	662,27(3)	1409,49(2)
<i>Z</i>	2	4	1	4
ρ(выч.), г/см ³	3,329	3,321	3,071	3,38
μ _{MoKα} , мм ^{–1}	15,228	15,194	12,313	12,038
<i>F</i> (000)	454	908	564	1336
Размер кристалла, мм	0,13×0,07×0,02	0,14×0,06×0,04	0,23×0,06×0,06	0,08×0,08×0,04
Область сбора данных θ, град.	2,81—28,32	2,82—27,54	2,67—26,37	5,14—30,47
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –11 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 10	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Число измер. / независ. отражений (<i>R</i> _{int})	4947 / 1303 (0,0219)	7527 / 2283 (0,0265)	4746 / 2678 (0,0166)	2645 / 116 (0,0164)
Число наблюдаемых отражений [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1209	2011	2630	116
Число уточняемых параметров	83	125	166	15
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,0220	0,0226	0,0369	0,0185
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0,0539	0,0564	0,0886	0,0452
GOOF	1,096	1,049	1,060	1,297
Δρ _{max} , Δρ _{min} , е/Å ³	2,109, –2,114	1,607, –1,578	4,855, –1,910	0,888, –1,943

кул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов и уточнены по модели наездника с фиксированными расстояниями О—Н 0,95(2) и Н···Н 1,45(2) Å. Кристаллографические данные депонированы в базе данных ICSD под номерами 430361—430364 для I—IV соответственно и могут быть получены у авторов или по адресу: <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/kristallstrukturdepot/order-form-request-for-deposited-data.html>. Основные кристаллографические характеристики, параметры дифракционных экспериментов и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, некоторые длины связей — в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Кристаллические структуры. Соединение [Pd(NH₃)₄][IrF₆]·H₂O кристаллизуется в виде двух полиморфных моноклинных модификаций. Модификация I изоструктурна ранее изученному комплексу [Pd(NH₃)₄][PtF₆]·H₂O [3]. Данная структура относится к островному типу; она

Т а б л и ц а 2

Диапазоны и средние значения основных длин связей в структурах I—IV

Связь	Значение, Å			
	I	II	III	IV
Pd—N	2,027(5)—2,051(8)	2,040(5)—2,058(3)	1,99(2)—2,051(7)	2,074(9)
⟨Pd—N⟩	2,04[1]	2,047[7]	2,02[2]	
Ir—F	1,913(4)—1,934(4)	1,911(4)—1,954(4)	1,917(6)—1,937(6)	1,929(5)
⟨Ir—F⟩	1,920[9]	1,93[1]	1,927[7]	

образована изолированными плоскоквдратными катионами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и октаэдрическими анионами $[\text{IrF}_6]^{2-}$, а также молекулами кристаллизационной воды. Так же, как и структура изученного ранее $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, структура I характеризуется позиционной разупорядоченностью аммино-лигандов в координационном окружении катионов Pd^{2+} . Это выражается в наличии двух практически взаимно перпендикулярных ориентаций комплексного катиона (угол между плоскостями $\text{Pd}(1)\text{N}(1)\text{N}(2)$ и $\text{Pd}(1)\text{N}(1)\text{N}(3)$ $95,0^\circ$; рис. 1), имеющих общий центральный атом. При этом окончательное уточнение структуры проведено с фиксированными значениями заселенностей позиций атомов N(2) и N(3), равными 0,5 (т.е. ориентации катиона равновероятны), что близко к значениям, полученным при независимом уточнении данных параметров.

Упаковка комплексных катионов, анионов и молекул воды показана на рис. 2. В структуре наблюдается стопочный мотив расположения структурных единиц вдоль оси b . Помимо этого можно выделить чередующиеся псевдослои, состоящие из катионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, и смешанные псевдослои, включающие анионы $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и молекулы воды, параллельные плоскости (001). В структуре присутствуют водородные связи с участием молекул воды: $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ (расстояния $\text{O} \cdots \text{F}$ 2,763(8) и 2,875(8) Å) и $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (расстояние $\text{N} \cdots \text{O}$ 2,907(10) Å) и гораздо более многочисленные связи $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ с расстояниями $\text{N} \cdots \text{F}$, находящимися в интервале 2,859(9)—3,138(7) Å.

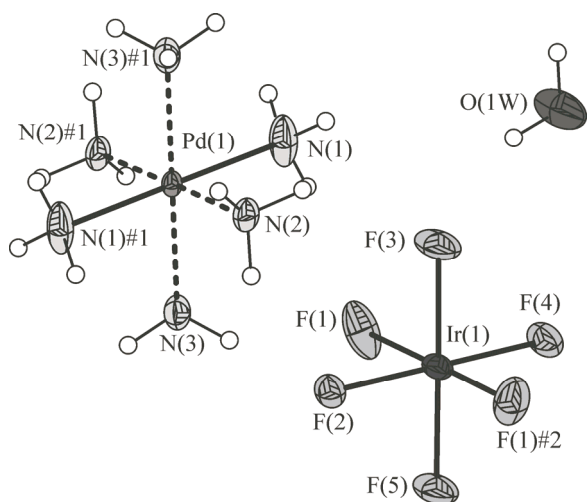


Рис. 1. Комплексные катион $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анион $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и сольватная молекула воды в структуре I (эллипсоиды 50%-ой вероятности).

Пунктирными линиями показаны связи Pd—N с разупорядоченными аммино-лигандами. Операции симметрии: #1 $1-x, -y, -z$; #2 $x, 1/2-y, z$

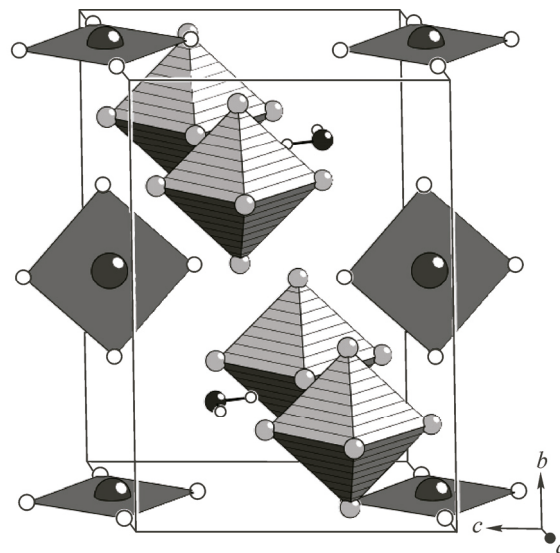


Рис. 2. Общий вид структуры I. Катионы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ изображены в виде квадратов, анионы $[\text{IrF}_6]^{2-}$ — в виде октаэдров. Атомы Н аммино-лигандов не показаны

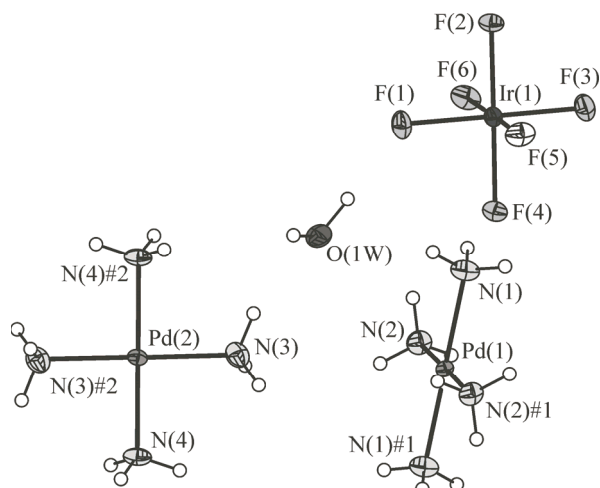


Рис. 3. Кристаллографически независимые катионы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анион $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и сольватная молекула воды в структуре II (эллипсоиды 50%-ой вероятности).

Операции симметрии: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x, -y, 1-z$

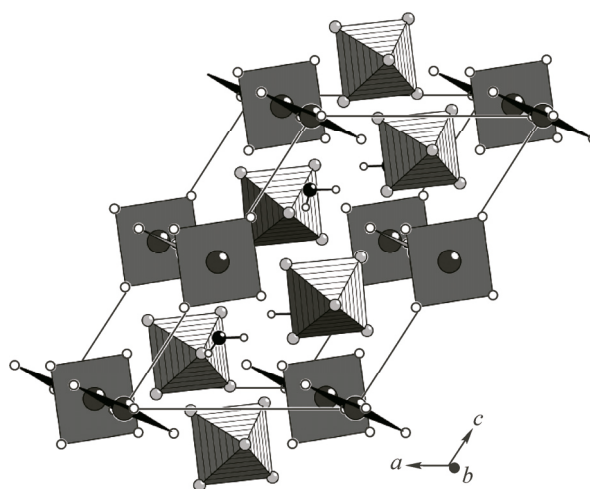


Рис. 4. Упаковка комплексных катионов, анионов и молекул воды в структуре II. Атомы Н амино-лигандов не показаны

Модификация II имеет практически вдвое больший объем элементарной ячейки, которая, в свою очередь, содержит вдвое большее число формульных единиц ($Z = 4$), т.е. соотношение V/Z сохраняется для обеих модификаций. Главным отличием модификации I от II является наличие в структуре последней двух кристаллографически независимых centrosymmetric катионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и, соответственно, отсутствие разупорядоченности амино-лигандов в координационном окружении ионов Pd^{2+} . Упаковка структурных единиц в целом аналогична для обеих модификаций. На основе анализа преимущественного расположения катионов и анионов в структуре можно выделить два типа псевдослоев, а именно: псевдослой, состоящие из взаимно перпендикулярных катионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, и разделяющие их псевдослои, образованные анионами $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и молекулами кристаллизационной воды (рис. 3).

Соединение III кристаллизуется в триклинной сингонии. В независимой части элементарной ячейки находятся половины трех centrosymmetric катионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, по одному аниону $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и Cl^- , а также молекула кристаллизационной воды, позиция которой заселена наполовину (рис. 4). По характеру расположения комплексных катионов и анионов структура III может быть классифицирована как псевдоканальная. Каналы, образованные упакованными вдоль оси c катионами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионами Cl^- и молекулами воды, заполнены последовательно расположенными анионами $[\text{IrF}_6]^{2-}$ (рис. 5). Все структурные единицы связаны между собой сетью водородных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$, $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ и $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$. Соответствующие расстояния $\text{O} \cdots \text{F}$, $\text{N} \cdots \text{O}$, $\text{N} \cdots \text{F}$ и $\text{N} \cdots \text{Cl}$ варьируются в интервалах 2,680(15)–2,715(15), 2,89(3)–2,92(3), 2,85(2)–3,087(11) и 3,30(2)–3,516(9) Å. Общий вид структуры III показан на рис. 6.

Структура соединения IV — кубическая; относится к типу NaCl. При этом ГЦК решетку образуют анионы $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и NO_3^- (атомы кислорода которых разупорядочены и находятся в вершинах куба с вероятностью 3/8), а тетраэдрические пустоты заняты катионами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (рис. 7). Амино-лиганды катионов разупорядочены и находятся в вершинах правильного октаэдра. Соответственно, наблюдаются три ориентации катиона, имеющие равную вероятность. В структуре присутствуют водородные связи $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ с расстояниями $\text{N} \cdots \text{O}$ и $\text{N} \cdots \text{F}$, равными 2,943(13) и 3,025(3) Å.

Синтез. В синтетической части данной статьи можно отметить и попытаться интерпретировать весьма интересные факты. Так, фактором, оказывающим значительное влияние на ход синтеза, являлись некоординированные анионы: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и F^- .

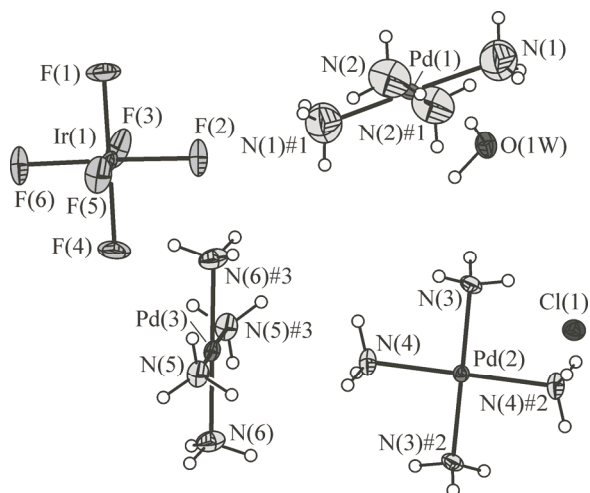


Рис. 5. Три кристаллографически независимых катиона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анион $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и сольватная молекула воды в структуре **III** (эллипсоиды 50%-ой вероятности).

Операции симметрии: #1 $-x, -y, -z$; #2 $1-x, -y, 1-z$; #3 $-x, 1-y, 1-z$

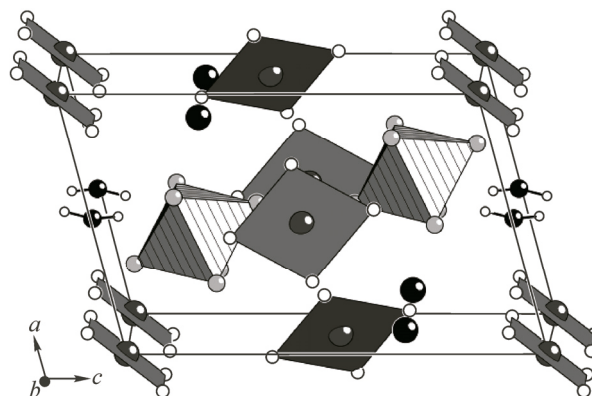
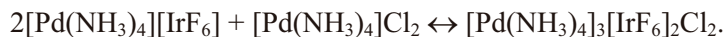


Рис. 6. Общий вид структуры **III**. Атомы Н аммино-лигандов не показаны

Влияние концентрации анионов, не участвующих в непосредственной координации катионов палладия, например таких как хлорид-ион, на ход синтеза ДКС изучено ранее. Так, авторами [12] рассчитаны границы полей кристаллизации и построены соответствующие диаграммы для соединений состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}$). В целом неудивительно, что наличие хлорид-ионов в ходе синтеза **I** привело к образованию соли **III**, особенно учитывая, что в отличие от аналогичного синтеза $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]$ использовали избыток $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Дополнительные, сверхстехиометричные ионы вполне могли привести к сдвигу точки образования продуктов в поле кристаллизации **III**:



К сожалению, полученных нами данных недостаточно для точного определения границ полей кристаллизации в системе $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}-\text{Cl}^- - [\text{IrF}_6]^{2-}$.

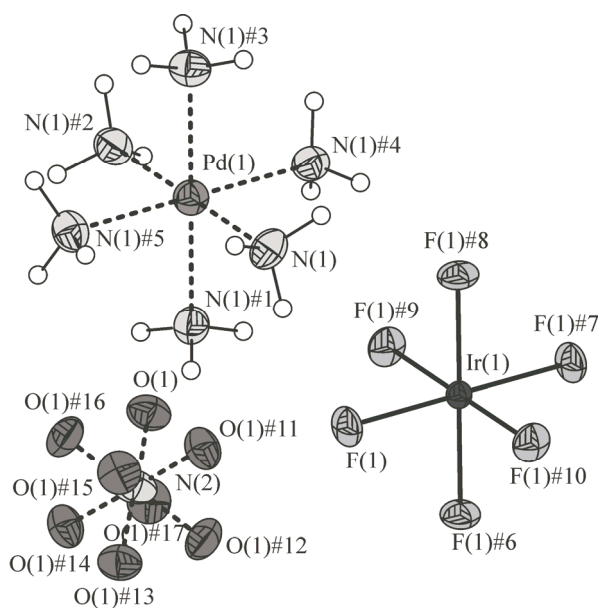


Рис. 7. Катион $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионы $[\text{IrF}_6]^{2-}$ и NO_3^- в структуре **IV** (эллипсоиды 50%-ой вероятности).

Пунктирными линиями показаны связи атома Pd с атомами N разупорядоченных аммино-лигандов, а также связи атома N с разупорядоченными атомами O нитрат-иона. Операции симметрии: #1 y, z, x ; #2 $x, 1/2-y, 1/2-z$; #3 $1/2-y, 1/2-z, x$; #4 z, x, y ; #5 $1/2-z, 1/2-x, y$; #6 $y, -x, z$; #7 $-x, -y, z$; #8 $-y, x, z$; #9 $-z, y, x$; #10 $z, y, -x$; #11 $x, z, -y$; #12 $x, -y, -z$; #13 $1/2+y, -1/2+x, -z$; #14 $1-x, -y, z$; #15 $1-x, y, -z$; #16 $1/2+y, 1/2-x, z$; #17 $1/2-y, -1/2+x, z$

Образование соединения **IV** уже не может быть объяснено полями кристаллизации — в данном случае произошло изменение химического/зарядового состава одного из координационных ионов, входящих в состав ДКС. Такое изменение степени окисления (химического состава) разрешено термодинамикой в случае, если основной продукт, в состав которого входят измененные ионы, имеет значительно меньшую растворимость по сравнению с другими солями, содержащими исходные ионы. Кубическая плотнейшая упаковка анионов, реализуемая в случае соли **IV**, при наличии более крупного нитрат-аниона (NO_3^-) по сравнению с хлорид-анионом (Cl^-), по-видимому, дает энергетическое преимущество в образовании кристаллической решетки и, как следствие, изменение химического/зарядового состава ($[\text{IrF}_6]^{2-}$ — $[\text{IrF}_6]^{3-}$).

Влияние анионов SO_4^{2-} и F^- на ход реакции наиболее интересно. Сами эти анионы не входят в состав продуктов **I** и **II**, не делают их химический состав отличным друг от друга. Однако присутствие SO_4^{2-} и F^- в реакционной смеси влияет на структурные характеристики кристаллических продуктов. Может быть предложена гипотеза о влиянии второй и дальнейших координационных сфер на процесс кристаллизации. Фторид-ионы (F^-) за счет возможности образования водородных связей, а также размерного фактора должны образовывать более стабильную вторую координационную сферу вокруг $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по сравнению с другими ионами, вследствие чего и возможно образование иной полиморфной модификации. Кроме того, малый размер фторид-ионов (F^-) может оказывать стабилизацию при образовании определенных агломератов за счет временного вхождения в малые полости на границе кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potemkin D.I., Semitut E.Y., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Snytnikov P.V., Makotchenko E.V., Osadchii D.Y., Svintsitskiy D.A., Venyaminov S.A., Korenev S.V., Sobyatin V.A. // Catal. Today. — 2014. — **235**. — P. 103.
2. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Zimin A.A. // Appl. Phys. Lett. — 2013. — **103**. — P. 152404.
3. Kuratieva N.V., Gubanov A.I. // Acta Cryst. — 2007. — **C63**. — i 83.
4. Martynova S.A., Filatov E.Y., Korenev S.V. // J. Solid State Chem. — 2014. — **212**. — P. 42.
5. Asanova T.I., Asanov I.P., Kim M.-G. // J. Nanopart. Res. — 2013. — **15**. — P. 1994.
6. Земсков С.В. Химия фторидов благородных металлов. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Новосибирск, ИНХ АН СССР, 1978.
7. Корнев С.В., Солодовников С.Ф., Филатов С.В. // Журн. неорган. химии. — 2000. — **45**, № 1. — С. 261.
8. Dahmen T., Rittner P. // J. Alloys Comp. — 1994. — **216**. — P. 11.
9. Смоленцев А.И., Губанов А.И., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Байдина И.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 4. — С. 736.
10. Bruker AXS Inc. (2000-2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**. — P. 112.
12. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В., Байдина И.А., Романенко Г.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. — 2004. — **49**, № 4. — P. 511.