

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

На правах рукописи

БЕРДЮГИН Семен Николаевич

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III): ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Новосибирск – 2020

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Гидроксид родия(III) в качестве катализатора для синтеза амидов	12
1.2. Реакции 1,4-присоединения и гидроарилрования нетерминальных алкинов катализируемые гидроксокомплексами родия(III)	17
1.3. Другие каталитические реакции с участием гидроксокомплексов родия(III)	21
1.4. Гидроксокомплексы родия(III) как промежуточные соединения при приготовлении родий-содержащих гетерогенных катализаторов	23
1.5. Использование гидроксокомплексов родия(III) для аффинажа платиновых металлов	23
1.6. Способы получения гидроксокомплексов родия(III)	25
1.7. Исследование гидроксокомплексов родия в высших степенях окисления	30
1.8. Полиядерные аква- и аквагидроксокомплексы родия(III)	31
1.9. Исследования процессов гидролиза и анации аквахлорокомплексов родия(III) в кислой среде	34
1.10. Заключение	36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
2.1. Приборы и инструменты	37
2.2. Синтезы исходных соединений	40
2.2.1. $K_3RhCl_6 \cdot H_2O$	40
2.2.2. $K_2[RhCl_5(H_2O)]$	40
2.2.3. $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	40
2.2.4. $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	41
2.2.5. Гидротермальная перекристаллизация $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$	41
2.2.6. Бензальдоксим	42
2.3. Исследование скорости расходования $[RhCl_6]^{3-}$ методами электронной спектроскопии поглощения	42
2.3.1. Определение коэффициента экстинкции $[RhCl_6]^{3-}$	42
2.3.2. Определение коэффициент экстинкции $[RhCl_5(OH)]^{3-}$	43

2.3.3. Спектры поглощения $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, приготовленного из различных предшественников	43
2.3.4. Изучение гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в 1.09М NaOH при комнатной температуре и пониженной температуре	43
2.3.5. Изучение гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в щелочном растворе при пониженной температуре в насыщенном NaCl.....	44
2.3.6. Проведение кинетических измерений $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в NaOH.....	44
2.3.7. $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ в NaOH (сравнительный эксперимент)	45
2.3.8. Гидролиз $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в щелочном растворе при пониженной температуре в присутствии NaCl , K Tf и Na Tf.....	45
2.4. Изучение динамики поликонденсации с помощью электронной спектроскопии растворов.....	45
2.5. Изучение состава щелочных растворов хлорокомплексов родия(III) методом капиллярного зонного электрофореза.....	47
2.6. Исследование каталитической активности нанесенных гидроксокомплексов родия в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид	47
2.6.1. Приготовление щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III).....	47
2.6.2. Нанесение гидроксородиатов на Al_2O_3	48
2.6.3. Методика проведения каталитического эксперимента.....	48
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ	48
3.1. Общие сведения о гидролизе хлорокомплексов родия(III) в сильнощелочных растворах	48
3.2. Исследование процесса замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$	53
3.2.1. Моделирование механизма замещения лигандов в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в рамках теории функционала плотности	61
3.2.2. Влияние среды на скорость реакции замещения $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$	68
3.3. Гексагидроксородиаты(III) щелочноземельных металлов	70

3.4. Сравнение щелочного гидролиза хлорокомплексов платиновых металлов.....	73
3.5. Изучение процесса поликонденсации	76
3.5.1. Кристаллическая структура и свойства [Rh ₂ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₈](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	78
3.5.2. Исследование поликонденсации методом электронной спектроскопии.....	82
3.5.3. Изучение поликонденсации методом капиллярного зонного электрофореза.....	84
3.5.3.1. Выбор метода и разработка методики.....	84
3.5.3.2. Идентификация пиков.....	86
3.5.3.3. Изучение кинетики реакции поликонденсации гидроксокомплексов родия(III).....	89
3.6. Заключение к результатам исследования гидролиза хлорокомплексов родия(III) в щелочах	94
3.7. Каталитическая активность гидроксокомплексов родия(III) в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид	95
3.7.1. Исследование катализаторов физико-химическими методами	96
3.7.2. Сравнение каталитической активности полученных образцов	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
ВЫВОДЫ.....	107
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЯ	118

Список сокращений

КЗЭ – капиллярный зонный электрофорез

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ИК – инфракрасная (спектроскопия)

КР – комбинационное рассеяние

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

РФА – рентгенофазовый анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure

Tf – трифторметансульфат

ЩЗМ – щелочноземельный металл

ТВА – тетрабутиламмоний

Введение

Актуальность работы

Гидроксокомплексы родия(III) в последние десятилетия привлекают внимание исследователей, поскольку они выступают активными катализаторами перегруппировки альдоксимов в первичные амиды [1–4], реакций C-C присоединения [5,6] и фотокаталитического разложения воды [7,8]. Также они могут быть использованы в качестве предшественников для низкотемпературного синтеза смешаннометаллических оксидных фаз [9,10], обладающих рядом уникальных свойств [11–15]. Кроме этого, образование гидроксокомплексов родия(III) из хлорокомплексов в щелочи являлось важным этапом в схеме разделения платины и родия методом ионно-обменной хроматографии [16].

Получение гидроксокомплексов в большинстве случаев осуществлялось путем обработки хлорокомплексов родия(III) щелочами, при этом детали процесса гидролиза не изучались, хотя это имеет принципиальное значение, в особенности в случае катализаторов и оксидных материалов. Так, при неполном замещении хлоридных лигандов, активность может значительно падать, что было продемонстрировано сравнением активности гексахлорородиата(III) натрия и гидроксида родия(III) [5,6]. В случае оксидных материалов, хлорид-анион может не полностью удаляться термической обработкой, загрязняя полученный продукт и ухудшая его характеристики. Если в системе образуются полядерные комплексы, это также может повлиять на активность, что было показано на примере платины [17–19].

Хлорокомплексы могут гидролизироваться и при приготовлении гетерогенных катализаторов путем пропитки растворами соединений-предшественников оксидных носителей. В приповерхностном слое таких систем рН может быть достаточно низким, что способствует протеканию гидролиза. Уже на этапе пропитки начинается формирование структуры активного центра, поэтому важно знать, какие процессы происходят в приповерхностном слое, чтобы получать максимально эффективные катализаторы.

В связи с вышеперечисленным изучение процессов, протекающих в ходе приготовления гидроксокомплексов родия(III) из хлорокомплексов имеет большое практическое значение.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени гидролиз хлорокомплексов родия(III) в щелочи, приводящий к образованию гидроксокомплексов изучен слабо. Существуют несистематизиро-

ванные данные, по каким, предположительно, маршрутам протекает этот процесс в различных условиях. Известно, что в разбавленных растворах щелочей гидролиз хлорокомплексов протекает с образованием аморфного осадка гидратированного оксида родия(III) [20], который необходимо переосаждать несколько раз для полного удаления хлорид-аниона. При повышении концентрации щелочи образуются растворимые в данных условиях гидроксокомплексы родия(III). Полнота замещения никогда не подтверждалась экспериментально, хотя это имеет принципиальное значение, поскольку окружение центрального атома имеет прямое влияние на каталитическую активность комплекса, что и было показано при сравнении активности оксида, гидроксида родия(III), гексахлорородиата(III) натрия и металлического родия [5,6].

Другим процессом, который наблюдался Бардиным в щелочных растворах хлорокомплексов родия(III), является поликонденсация гидроксокомплексов [21]. Аналогичная ситуация наблюдалась коллективом под руководством Списсии в случае щелочного гидролиза акваиона родия(III). Они обнаружили, что на начальном этапе гидролиза в растворе образуется как минимум три полимерные формы, выделенные ими в виде соответствующих аквагидроксокомплексов из подкисленных растворов с помощью органических анионов и супрамолекулярных ансамблей [22–26].

При добавлении к щелочному раствору хлорокомплексов родия(III) нитрата стронция удалось выделить соль состава $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, изоструктурную гидрогранатам [27]. Позднее гидроксородиаты(III) кальция, стронция и натрия-бария были получены с помощью гидротермального синтеза в растворе-расплаве NaOH/KOH [9,10].

Цели и задачи работы

Целью данной работы является установление закономерностей образования моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов родия(III) из гексахлорородиата(III) калия в растворах NaOH концентрации от 0.4М и более, и сравнение их каталитической активности в реакции перегруппировки оксимов в амиды.

Для достижения этих целей были поставлены **следующие задачи:**

- изучение комплексообразования в щелочном растворе гексахлорородиата(III) калия в широком диапазоне температуры (0-70°C), концентраций родия (0.001 – 0.01М) и NaOH (0.5 – 5М), при высокой ионной силе (до 4М) и концентрации хлорид-иона (до 5М) с помощью методов электронной спектроскопии;

- установление причин различия в скорости и пути гидролиза комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ путем расчета переходных состояний с привлечением квантово-химических методов;
- установление состава растворов, содержащих полиядерные гидроксокомплексы родия(III), на начальных этапах поликонденсации в различных условиях с помощью капиллярного зонного электрофореза;
- синтез и изучение свойств гидроксородиатов(III) щелочноземельных металлов;
- получение полиядерных аквагидроксокомплексов родия(III) и изучение их структуры, стабильности в растворах и твердой фазе;
- сравнение активности катализаторов, в состав которых входят либо только моноядерный гидроксокомплекс родия(III), либо смесь гидроксокомплексов родия(III) различной ядерности заданного состава, в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид.

Научная новизна

В представленной работе впервые установлен детальный путь гидролиза хлорокомплексов родия(III) в щелочных условиях, который протекает в два этапа, значительно различающихся по скорости: замещение хлоридных лигандов и поликонденсация гидроксокомплексов. Показано значительное ускорение замещения хлоридных лигандов при введении во внутреннюю координационную сферу гидроксид анионов по сравнению с замещением в гексахлорородиат-анионе и в аквахлорокомплексах в кислых условиях. Изучено комплексообразование родия во время процесса поликонденсации в широком диапазоне условий реакции и предложено два метода для идентификации гидроксокомплексов родия(III), образующихся в ходе этого процесса. Синтезировано и охарактеризовано новое соединение $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Разработана методика приготовления катализаторов на основе гидроксородиатов(III) щелочноземельных металлов для реакции перегруппировки альдоксимов в первичные амиды. Изучено влияние полиядерных гидроксокомплексов родия(III) на активность этих катализаторов на примере перегруппировки бензальдоксима в бензамид.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе впервые получены наиболее полные данные о пути и скорости гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в щелочах, которые могут быть использованы для разработки методик синтеза катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) и соединений-

предшественников полиметаллических оксидных фаз. Важным результатом является установление сильного лабилизирующего влияния гидроксолиганда на координационную сферу родия. Предложен метод определения состава растворов гидроксокомплексов родия(III) с помощью капиллярного электрофореза, который может быть использован в аналитических целях. Синтезировано и охарактеризовано новое соединение $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, спектр применения которого довольно широк, и включает в себя каталитические приложения. Впервые показана зависимость активности катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) от наличия в составе катализатора полиядерных гидроксокомплексов.

На защиту выносятся

- экспериментальные данные по определению кинетики реакции замещения хлоридных лигандов в $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- результаты квантово-химических расчетов (в рамках теории функционала плотности) переходных состояний для замещения хлоридных лигандов в комплексах $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$;
- данные о динамике комплексных форм родия, наблюдаемой в ходе поликонденсации гидроксокомплексов в щелочи;
- метод приготовления гетерогенных катализаторов на основе гидроксородидов(III) щелочноземельных металлов;
- результаты тестирования катализаторов, состоящих из исключительно моноядерного и смеси моноядерного и полиядерных гидроксокомплексов родия(III), в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид;

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на международных и отечественных конференциях: XXVI International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Смоленице, Словакия 2017), Молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, Кемеровская область, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (Новосибирск, 2018), XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Смоленице, Словакия 2019), XI Международная конференция для молодых ученых по химии «Мен-

делеев 2019» (Санкт-Петербург, 2019), XXII-й Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019).

Степень достоверности результатов

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

Публикации результатов работы

По теме диссертации опубликовано 4 работы в международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Личный вклад автора

Автором синтезированы все указанные в работе соединения: $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$, $K_2[RhCl_5(H_2O)]$, $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$, бензальдоксим, проведена гидротермальная перекристаллизация $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$, подготовлены образцы для установления состава щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) методом капиллярного зонного электрофореза. Получение и обработка спектрофотометрических данных о протекании гидролиза $[RhCl_6]^{3-}$ с образованием гидроксокомплексов родия(III) в растворах NaOH, доказательство полноты замещения хлоридных лигандов в $[RhCl_6]^{3-}$ путем проведения потенциометрических измерений содержания хлорид-ионов были проведены автором. Также автором самостоятельно разработан метод нанесения гидроксокомплексов родия(III) различного состава на поверхность оксида алюминия, после чего им приготовлены и протестированы 2 катализатора на основе этих соединений. Автор принимал участие в разработке метода анализа состава щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) с помощью капиллярного зонного электрофореза. Обсуждение экспериментальных данных и квантово-химических расчетов, а также подготовка материалов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Методология и методы исследования

Методология включает в себя изучение щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III) набором физико-химических методов и проведение каталитических реакций с использованием гидроксородидатов **щелочноземельных металлов (ЩЗМ)**. Основными методами исследования были **электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)**. В некоторых случаях использовалась порошковая и монокристаллическая рентгеновская дифракция, ЯМР-спектроскопия, КР-спектроскопия, а также электронная микроскопия.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 119 страницах, содержит 55 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (117 наименований) 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

Среди всего разнообразия комплексных соединений родия(III), гидроксокомплексы, несмотря на кажущуюся простоту, остаются малоизученными, однако в последние десятилетия они привлекают внимание исследователей. Для того, чтобы объяснить высокий интерес к этим соединениям, в первой части обзора будут подробно изложены свойства этих соединений, благодаря которым гидроксокомплексы родия(III) находят применение в различных отраслях химической промышленности. Особое внимание будет уделено методам приготовления гидроксокомплексов, которые были применены авторами работ, так как это непосредственно касается тематики настоящего исследования. В следующей части будут рассмотрены процессы, которые наблюдаются в системах, используемых для приготовления гидроксокомплексов родия(III), а именно щелочных растворов хлорокомплексов родия(III), являющихся основными предшественниками соединений родия, и аквакомплексов родия(III). Отдельным блоком будут описаны гидроксокомплексы родия в более высоких степенях окисления, которые также можно наблюдать в щелочных растворах в присутствии сильных окислителей. В конце обзора кратко будут представлены данные о гидролизе хлорокомплексов родия(III) в кислых и нейтральных средах для того, чтобы иметь возможность рассматривать целостную картину превращений, наблюдающихся в водных растворах этих соединений, в широком интервале pH.

1.1. Гидроксид родия(III) в качестве катализатора для синтеза амидов

В настоящее время одной из наиболее широких областей применения амидов в качестве сырья является полимерная промышленность [28], в частности, производство биоразлагаемых пластиков [29]. Кроме этого, амиды жирных кислот используются как смазывающие добавки в изделиях из резины [30], экстракционные реагенты [31,32], а амиды сложного строения входят в состав различных синтетических и природных препаратов [33], поскольку амидная связь является распространенной в биологических системах. Традиционные способы синтеза амидов основаны на реакции замещения при карбоксильном атоме углерода [34], однако они протекают при высокой температуре и часто приводят к образованию устойчивых побочных продуктов – кислот и их аммонийных солей, в результате чего выход реакции снижается [29]. Распространенным ме-

тодом синтеза амидов из оксимов является перегруппировка Бекмана [35,36] (Рис. 1), которая протекает в кипящей концентрированной серной кислоте (75%), что ограничивает ее применение только к кетоксимаам, имеющими устойчивые к столь агрессивным средам функциональные группы. В случае с альдоксимами, взаимодействие с концентрированной серной кислотой приводит к образованию соответствующих нитрилов, а не первичных амидов. Несмотря на указанные ограничения, использование перегруппировки «оксим-амид» является все же более предпочтительным процессом по сравнению с прямым замещением, поскольку позволяет добиться более высоких выходов реакции. В связи с этим, ведется поиск новых систем, с помощью которых можно было бы получать первичные амиды, в том числе содержащие незащищенные функциональные группы.

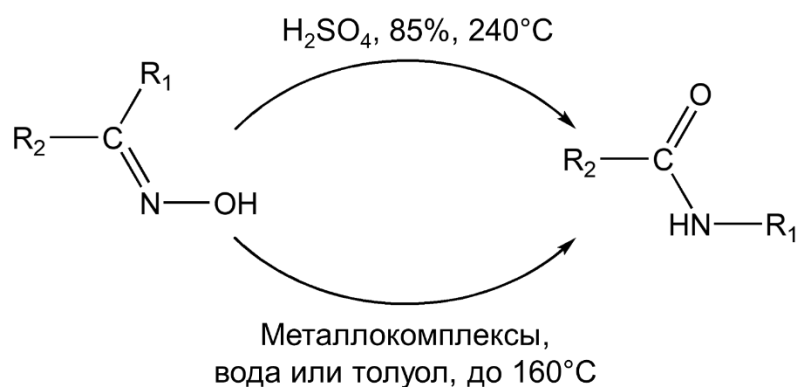


Рис. 1. Схематичное представление перегруппировки для оксимов в амиды, катализируемой кислотами или металлокомплексами

Применение металлокомплексов в качестве катализаторов перегруппировки «оксим-амид» позволило значительно увеличить выход реакции, что особенно важно при проведении многостадийных синтезов [29,37]. К настоящему времени исследовано большое количество гомогенных систем [38], многие из которых можно успешно применять для получения отдельно взятых амидов (Табл. 1). Очевидным плюсом этих систем является высокий выход продуктов и малое время реакции, однако это не компенсирует недостатки, к которым относятся проведение реакции в токсичных растворителях, сложность очистки реакционной смеси от катализатора и его регенерации.

Гидроксиды платиновых металлов также проявляют активность в данной реакции, при этом они обладают рядом преимуществ: во-первых, они способны катализировать реакцию перегруппировки оксимов в амиды в гидротермальных условиях без добавления каких-либо токсичных органических соединений, во-вторых, они являются малорас-

творимыми в воде, что позволяет готовить стабильные гетерогенные катализаторы. Были протестированы гидроксиды родия(III), палладия(II), иридия(III), рутения(II) и платины(II) в реакции перегруппировки альдоксимов в амиды, в результате чего было установлено, что именно комплексы родия(III) проявляют наивысшую активность, практически не приводя к образованию побочных продуктов. В связи с этим катализаторы на их основе были приготовлены и протестированы на различных субстратах в следующей работе [1].

Таблица 1

Сравнение активности металлокомплексных систем на примере реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид

Катализатор	Выход бензамида	Условия реакции
Гомогенные катализаторы		
Cu(OAc) ₂ [39]	81%	80°C, толуол, 1-2 мол.% Cu, 24 ч
[Ir(Cp*)Cl ₂] ₂ [40]	92%	111°C, толуол, 2 мол.% Ir, 4-16 ч
Ru(PPh ₃) ₃ (CO)H ₂ [41]	94%	Кипящий толуол, 0.1 мол.% Ru, dppe 0.1%, 0.4% TsOH, 8 ч
Гетерогенные катализаторы на основе гидроксокомплексов родия(III)		
Rh(OH) ₃ ·nH ₂ O/Al ₂ O ₃ [1]	84%	160°C, вода 4 мол.% Rh, 7 ч
Rh(OH) ₃ ·nH ₂ O / TS-1@KCC-1[3]	94.3%	“One-pot” синтез из бензальдегида, вода, 1.5 мол.%, 70°C, 1 ч на конденсацию 160°C, 7 ч на перегруппировку

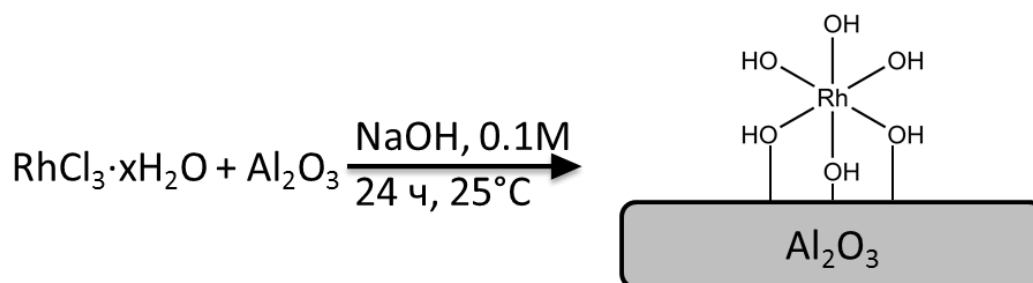


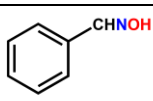
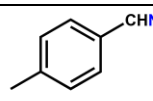
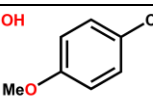
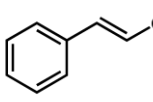
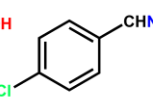
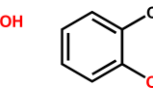
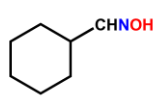
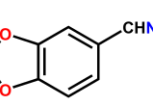
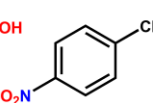
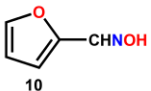
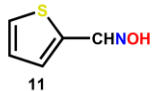
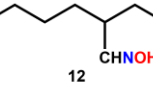
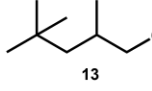
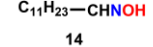
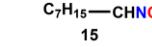
Рис. 2. Схема получения катализатора Rh(OH)₃/Al₂O₃

Для приготовления катализатора Rh(OH)₃·nH₂O/Al₂O₃ хлорид родия(III), растворенный в 0.1M NaOH, перемешивали в течение суток в присутствии оксида алюминия,

полученного прокаливанием гидроксида при 550°C. Полученный материал отделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали на воздухе, получая катализатор с 4% содержанием родия (Рис. 2). Реакцию перегруппировки проводили в воде при температуре 120-160°C в автоклаве, используя 25 кратный недостаток катализатора по отношению к субстрату. В своей работе авторы установили зависимость каталитической активности получаемых ими катализаторов от используемого субстрата, которая представлена в Табл. 2.

Таблица 2

Сравнение каталитической активности гидроксида родия(III) в реакции перегруппировки оксимов в амиды при использовании различных субстратов

Оксим	Конверсия оксима, %	Селективность по продуктам, %		
		Амид	Нитрил	Альдегид
	99	85	8	7
	99	97	1	2
	99	85	5	10
	99	92	6	2
	99	95	1	4
	67	75	15	10
	87	88	8	4
	99	76	7	17
	99	92	1	8
	93	98	1	1
	99	96	4	-
	99	96	4	-
	99	99	-	1
	99	93	5	-
	99	97	3	-

Можно обратить внимание на тот факт, что конверсия оксима практически во всех случаях превышает 90%, при этом селективность варьируется в широких пределах 75-99%. Низкая конверсия и селективность в 2 случаях объясняется стерическими затруднениями, которые препятствуют координации субстрата к родию. Поскольку реакцию проводили в воде при температуре 120-160°C, гидролиза полученного амида не происходило, о чем свидетельствует низкое содержание кислоты в смеси после реакции.

В другой работе данного коллектива [2] было показано, что катализаторы на основе гидроксида родия(III) позволяют проводить синтез амидов непосредственно из соответствующего альдегида без предварительного выделения оксима («one-pot синтез»). В реакцию вводят смесь альдегидов и гидросиламина, при этом конверсия альдегидов оста-

ется на высоком уровне, однако уменьшается селективность реакции, а в качестве побочных продуктов в основном образуется кислота и нитрил.

Применение в качестве носителя для гидроксида родия(III) титаносиликатов со структурой ядро-оболочка («core-shell» - TS-1@KCC-1) или титансодержащих цеолитов (Ti-MWW) позволило проводить «one-pot» синтез амидов из смеси альдегидов, аммиака и пероксида водорода [3,4] при сохранении высокой конверсии альдегида. Методика нанесения активного компонента катализаторов – гидроксида родия(III), основана на предложенной ранее Фудживарой [1], но содержит некоторые изменения. Хлорид родия(III), растворяли в воде, к раствору добавляли TS-1@KCC-1 или Ti-MWW, затем после трех часов интенсивного перемешивания полученную смесь подщелачивали раствором гидроксида тетраметиламмония до pH 9-10. После 24 часов перемешивания, материал отфильтровывали, промывали водой и высушивали под вакуумом в течение 12 часов, получая катализатор с содержанием родия 1.6-1.8 мас. %. Синтез амидов проводил в 2 стадии: на первой, которая происходила при 70°C в течение 1 ч, осуществлялась окислительная конденсация аммиака и альдегида, на второй, протекавшей в течение 7 ч при 160°C, осуществлялась перегруппировка. Для реакции было взято 1.5% катализатора. Было установлено, что при использовании титаносиликатов с размером оболочки KCC-1 25 нм наблюдается наивысшая конверсия бензальдегида 89.7% и селективность по амиду 95%, а в случае Ti-MWW конверсия альдегида составляла 85% и селективность по амиду 87%. Наблюдаемые в составе реакционной смеси после реакции оксим и нитрил являются промежуточными соединениями.

Сравнение катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) с другими металлокомплексными системами на примере реакции перегруппировки представлено в Табл. 1. Можно убедиться, что нанесенные катализаторы на основе гидроксида родия(III) позволяют проводить синтез амидов из альдоксимов и даже из альдегидов с высокими выходами, которые сравнимы с гомогенными катализаторами. В тоже время катализаторы на основе гидроксокомплексов обладают очевидными преимуществами: синтез амидов осуществляется в воде, которая является экологически чистым растворителем, в отличие от толуола, а катализатор легко отделяется от реакционной смеси простым фильтрованием, в результате чего удастся избежать трудозатратных процедур очистки, присущих гомогенным катализаторам. Таким образом, гидроксокомплексы ро-

дия(III) могут стать удобной и экологичной альтернативой, при разработке новых методик синтеза амидов.

Для получения гидроксокомплексов родия(III) авторы в обоих случаях использовали трихлорид родия в качестве стартового соединения, постулируя при этом, что при обработке щелочью все хлоридные лиганды замещаются. Однако ранее было показано, что трихлорид родия представляет собой полимерное соединение, в котором часть хлоридных лигандов выступает в качестве мостиковых линкеров между атомами родия [42]. Вследствие такого строения, при обработке щелочью трихлорида родия быстрому замещению подвергаются только терминальные лиганды, а мостиковые лиганды продолжают существовать еще в течение нескольких часов или дней. Из-за этого при недостаточном контроле хлоридные лиганды могут остаться в координационной сфере родия, а полученные хлорогидроксокомплексы будут нанесены на носитель, непредсказуемо влияя на активность катализатора.

1.2. Реакции 1,4-присоединения и гидроарилрования нетерминальных алкинов катализируемые гидроксокомплексами родия(III)

Другим классом органических реакций, в которых гидроксокомплексы родия(III) показали свою высокую активность, являются реакции присоединения с образованием С-С-связи: реакция 1,4-присоединения (Рис. 3) и гидроарилрования нетерминальных алкинов (Рис. 4) борорганическими соединениями [5,6].

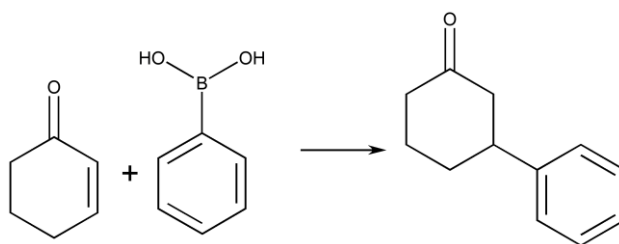


Рис. 3. Пример 1,4 присоединения

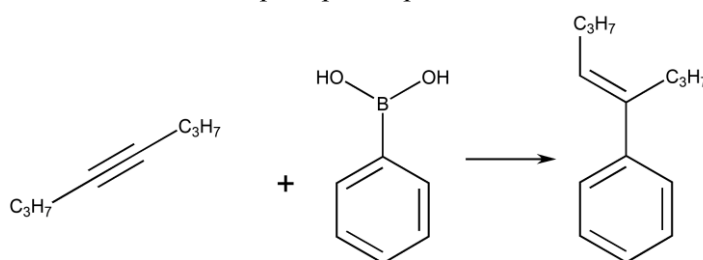


Рис. 4. Пример гидроарилрования

Изначально для таких целей были предложены комплексы палладия(II) [43,44] и родия(I) [45,46]. Основные проблемы, из-за которых комплексы палладия не находят широкого применения заключаются в том, что реакция требует большого количества палладия (соотношение палладий:субстрат может достигать 1), а также зачастую происходит по непредсказуемому пути, приводя к низкому выходу реакции. Использование комплексов родия(I) в качестве катализаторов позволяет значительно снизить расход благородного металла и работать при более чем 25 кратном избытке субстрата. Однако, эти катализаторы являются гомогенными, в связи с чем остро стоит вопрос о регенерации катализатора. Гидроксикомплексы родия(III) также проявляют активность в подобных реакциях [5,6], а к их преимуществам относится простота приготовления и регенерации. В качестве носителя для проведения этих реакций были выбраны слоистые гидроксоацетаты. Благодаря их структуре, в которой положительно заряженные слои чередуются с анионами, находящимися в межслоевом пространстве, отрицательно заряженные гидроксикомплексы родия(III) могут прочно удерживаться за счет электростатических сил в межслоевом пространстве (Рис. 5).

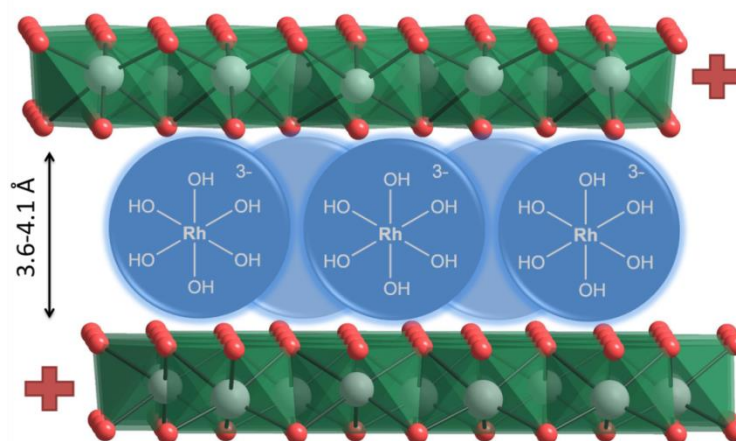


Рис. 5. Схематическое изображение гидроксикомплексов родия(III), интеркалированных в двойные слоистые гидроксиды

Интеркалированные таким образом гидроксикомплексы родия(III) выступают в качестве активных центров, а межплоскостное расстояние при этом остается достаточно большим для того, чтобы субстраты и продукты реакции могли свободно перемещаться в нем. За счет этого потери родия в результате реакции столь малы, что их не удается зафиксировать методом ААС при исследовании реакционной смеси после проведения синтеза. После реакции катализатор, отделяется фильтрованием, и может быть использован в дальнейшем без потери активности.

Следует обратить внимание на тот факт, что реакция протекает с хорошим выходом только при добавлении в смесь шестикратного по отношению к родию избытка 1,5-циклооктадиена. Вероятно, он способствует дополнительной активации гидроксокомплексов родия(III), вступая с ними в реакцию, хотя этот факт не был изучен до конца. XANES спектры свежеприготовленного и регенерированного катализатора практически идентичны, свидетельствуя о том, что в процессе катализа родий практически не восстанавливается, однако при изучении локальной структуры методом EXAFS (Рис. 6) обнаружено, что первая координационная сфера родия незначительно меняется, и это может быть связано с координацией 1,5-циклооктадиена либо субстрата.

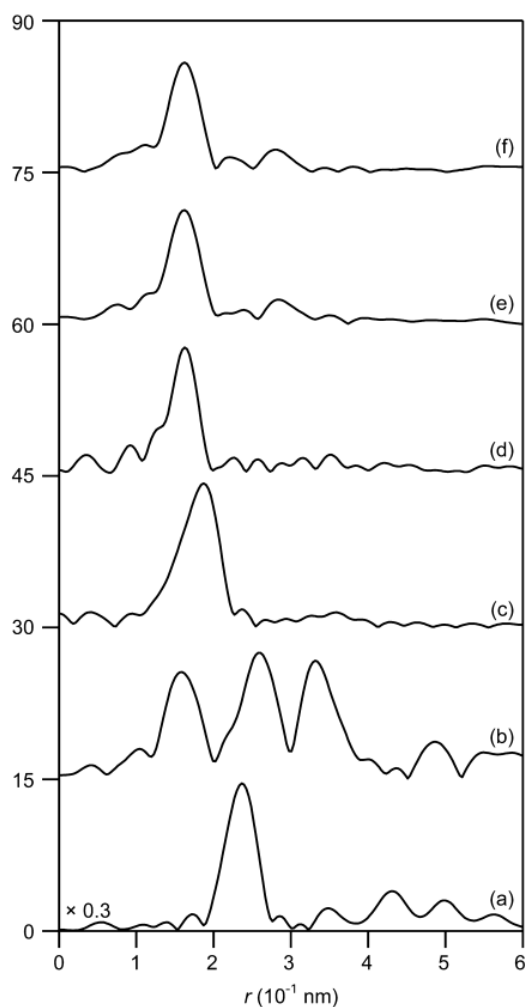


Рис. 6. Локальная структура различных соединений родия, определенная методом EXAFS-спектров на К-краю Rh. *fcc*-Rh (a), Rh₂O₃ (b), Na₃RhCl₆ (водн) (c), Na₃RhCl₆ в 2М NaOH (d), Rh/NiZn (свеж) (e), Rh/NiZn (восст) (f)

Фазовый сдвиг не скорректирован

Для приготовления катализатора навеску гидрата гексахлорородиата(III) натрия растворяли в 2М NaOH (C(Rh)=0.01M), полученную смесь прогревали 30 мин при 50°C

без носителя, а затем 8 ч с носителем при интенсивном перемешивании. После этого осадок отфильтровывали, высушивали под вакуумом и использовали в каталитической реакции. Следует отметить, что в этом случае, в отличие от катализаторов для синтеза амидов из оксимов и альдегидов, для приготовления гидроксокомплексов использовали гидрат гексахлорородиата(III) натрия, не содержащего полимерные хлорокомплексы, в связи с чем предположение о том, что в составе катализатора отсутствуют хлорокомплексы, выглядит более убедительно.

Таблица 3

Каталитическая активность различных соединений родия в реакции циклогексен-1-она и фенилборной кислоты

Каталитическая форма	Выход продукта, %
$[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}/\text{NiZn}$	92
$\text{Rh}^0/\text{углерод (5\%)}$	Следы
Rh_2O_3	Следы
$\text{Rh}(\text{OH})_3$	Следы
$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	80
$\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	61

Таблица 4

Каталитическая активность различных соединений родия, а также тестовых образцов без загрузки родия в реакции фенилборной кислоты и октина-4

Каталитическая форма	Время реакции, ч	Конверсия, %	Выход продукта, %
$[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}/\text{NiZn}$	1,5	84	71
$[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}/\text{NiZn}$	1	62	52
$\text{Rh}^0/\text{углерод (5\%)}$	5	-	Следы
$\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NiZn}$	5	-	-
OH^-/NiZn	5	-	-
Rh_2O_3	5	-	Следы
$\text{Rh}(\text{OH})_3$	5	-	Следы
$\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5	54	45

Дополнительно, в реакции были протестированы металлический родий, нанесенный на углерод, хлорид родия(III), гидрата гексахлорородиата(III) натрия, оксид родия(III) и гидроксид родия(III). Сравнение активности гидроксокомплексов родия(III), нанесенных на слоистый гидроксоацетат никеля и цинка с другими родийсодержащими катализаторами представлено в Табл. 3 (1,4-присоединение) и Табл. 4 (гидроарилрование). На себя обращает внимание тот факт, что металлический родий и оксид родия(III)

не проявляют каталитической активности, что вероятно объясняется кинетической инертностью этих форм родия, особенно при столь низких температурах (100°C). Активность хлорокомплексов при прочих равных условиях заметно ниже таковой, для интеркалированного катализатора, однако не до конца ясно, почему активность гидроксида столь низкая, по сравнению с интеркалированными гидроксокомплексами.

1.3. Другие каталитические реакции с участием гидроксокомплексов родия(III)

Интересным случаем, в котором гидроксокомплексы родия(III) могут быть использованы как катализаторы является реакции окисления альдегидов дипериодатocupратом(III) ($[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5+}$) [47]. Сам по себе дипериодатocupрат(III) является сильным окислителем, а реакции протекают по радикальному механизму с лимитирующей стадией – присоединением меди(III) [48]. Комплексы переходных элементов могут изменять маршрут реакции, и для случаев гидроксокомплексов родия(III) он был определен в этой работе. Реакция протекает через присоединение альдегида к родию с последующим восстановительным элиминированием кислоты и образованием комплекса родия(I), который окисляется дипериодатocupратом(III), обратно до родия(III). Благодаря тому, что родий способен легко менять степени окисления, реакция окисления ускоряется в 1,5-7 раз в зависимости от субстрата.

Отдельного внимания заслуживает использование гидроксокомплексов родия в качестве сенсibilизаторов полупроводниковых материалов, используемых для фотолитографии воды на водород и кислород под действием солнечного света. Поскольку традиционно используемые для этих целей оксидные полупроводниковые материалы обладают широкой запрещенной зоной, они поглощают свет в узком диапазоне длин волн, который обычно соответствует ультрафиолетовому излучению, а 90% падающего солнечного света материалом не воспринимается. Нанесение сенсibilизаторов на поверхность этих материалов позволяет увеличить диапазон поглощения света фотокатализатором, что приводит к большему квантовому выходу реакции, по сравнению с образцами без сенсibilизаторов [49]. Для того, чтобы сенсibilизатор был эффективным, он должен, во-первых, иметь интенсивную полосу поглощения в видимой области, во-вторых, быть устойчив в водных растворах. К таким веществам можно отнести и гидроксокомплексы родия(III), поскольку они обладают интенсивной полосой переноса за-

ряда в ближнем УФ-диапазоне, а также они стабильны в нейтральной среде в течение долгого времени [25].

Тестирование сенсibiliзирующих свойств гидроксокомплексов родия(III) проводили в работах [7,8], где в качестве полупроводникового материала был взят ниобат калия $K_4Nb_6O_{17}$, либо ниобат калия-кальция $KCa_2Nb_3O_{10}$. Перед нанесением родия межслоевое пространство ниобатов было расширено путем замещения ионов калия на тетрабутиламмоний (ТВА) для того, чтобы ионы гидроксокомплексов родия(III) лучше внедрялись в межслоевое пространство материалов. Нанесение родия на поверхность происходило по следующей схеме: заданное количество трихлорида родия и суспензию $(TBA)_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ или $(TBA)_xK_{1-x}Ca_2Nb_3O_{10}$ в ТВАОН (pH ~ 11) тщательно перемешивали в течение суток, затем добавляли к ней избыток КОН для того, чтобы провести обратное замещение TBA^+ на K^+ , уменьшив тем самым межслоевое пространство и зафиксировав гидроксокомплексы в нем. Центрифугирование и многократное промывание водой полученного материала позволяла получить катализатор с содержанием родия 0.1-10 масс. %.

Т а б л и ц а 5

Сравнение активности гетерогенных катализаторов из гидроксокомплексов родия(III) и полупроводников оксидных носителей в реакции фотохимического выделения водорода из 10% водного раствора метанола с активностью носителей

Катализатор	Скорость выделения водорода, мкмоль/ч на 1 г катализатора
$Rh(OH)_3 / K_4Nb_6O_{17}$ (0.1 мас. % Rh)	1340
$Rh(OH)_3 / KCa_2Nb_3O_{10}$ (0.1 мас. % Rh)	275
$K_4Nb_6O_{17}$	140
$KCa_2Nb_3O_{10}$	51

Активность фотокатализатора изучали в 10% водном растворе метанола, облучая систему 300 Вт ксеноновой лампой и регистрируя выделение водорода. В результате экспериментов было обнаружено, что скорость выделения водорода не уменьшается со временем по крайней мере в течение 20 часов реакции, что свидетельствует о высокой стабильности гидроксокомплексов родия(III) при облучении ультрафиолетовым светом. Активность всех полученных образцов представлена в Табл. 5.

1.4. Гидроксикомплексы родия(III) как промежуточные соединения при приготовлении родий-содержащих гетерогенных катализаторов

Как было показано в предыдущих параграфах, гидроксикомплексы родия(III) могут выступать в качестве активных катализаторов различных реакций. Для их получения хлорид родия(III), либо гидрат гексахлорородиата(III) натрия обрабатывали щелочью, после чего полученные комплексы наносили на поверхность того или иного носителя. Однако гидроксикомплексы родия(III) могут возникать не только при непосредственной обработке щелочами предшественником, но и при нанесении родия из пропиточных растворов, поскольку высокий pH зачастую возникает в приповерхностном слое носителя. Один из самых часто используемых материалов-носителей гетерогенных катализаторов – оксид алюминия, – имеет изоэлектрическую точку в интервале pH = 8-12, в зависимости от метода приготовления [50]. При пропитке такого носителя кислые или нейтральные пропиточные растворы будут протонировать носитель, при этом будет повышаться основность среды, особенно вблизи границы раздела фаз [51]. Это может приводить к гидролизу комплексов, находящихся в пропиточных растворах, в результате которого происходит как замещение лигандов (например в случае трихлорида родия), так и процессы поликонденсации, о которых говорилось в ряде предыдущих исследований [21,25]. Присутствие полиядерных комплексов может положительно сказываться на активности катализатора, что было подробно изучено на примере комплексов платины(IV) в работах [17–19]. Аналогичное поведение можно ожидать и для других платиновых металлов, в частности – родия.

1.5. Использование гидроксикомплексов родия(III) для аффинажа платиновых металлов

Различная реакционная способность комплексов платиновых металлов в щелочной среде может применяться для их разделения в аффинажном производстве. Так, была предложена методика разделения платины(IV) и родия(III) [16], которая основана на последовательной обработке смеси хлорокомплексов этих металлов сначала щелочью, а затем кислотой, в результате которой более 99% родия переходит в катионные формы (Рис. 6).

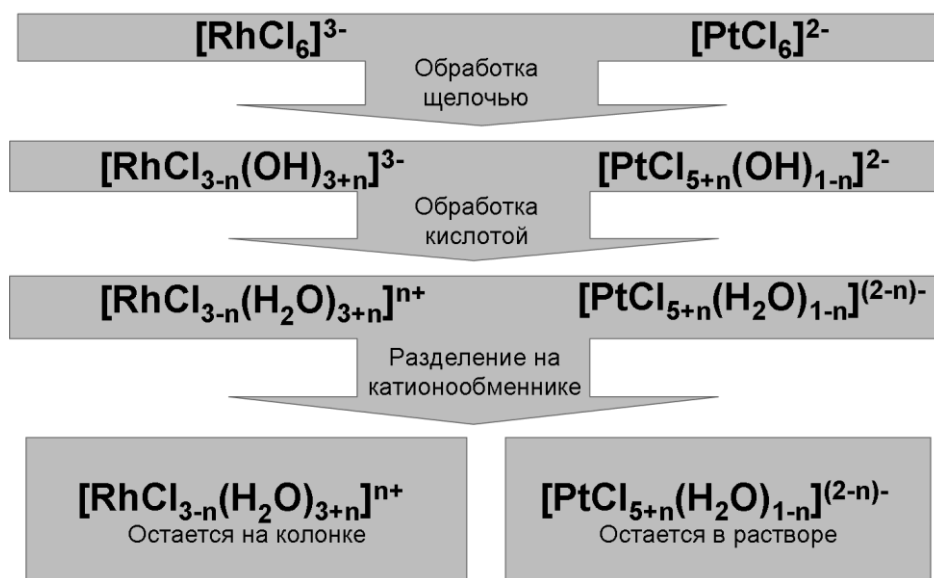


Рис. 6. Схема способа разделения платины и родия, основанного на различной скорости гидролиза хлорокомплексов в щелочи

Методика разделения включает в себя следующие этапы:

1. *Обработка смеси хлорокомплексов платины и родия щелочью.* На этом этапе происходит замещение хлоридных лигандов на гидроксидные. Из-за низкой скорости этой реакции в хлорокомплексе платины(VI), относительно комплекса родия(III), гексахлороплатинат(IV)-ион практически не претерпевает никаких изменений, в то время как гексахлорородиат(III)-ион, по мнению исследователей, переходит в комплексы состава $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$ с $n > 3$
2. *Обработка щелочного раствора кислотой.* Полученный на 1 этапе раствор подкисляется, при этом комплексы состава $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$ ($n > 3$) протонируются и образует преимущественно катионные комплексы, при этом платина(VI) по-прежнему остается в анионной форме.
3. *Разделение анионных комплексов платины и катионных аквакомплексов родия на катионообменной смоле.* Раствор пропускается через хроматографическую колонку, заполненную катионитом. При этом комплексы родия адсорбируются на колонке, в отличие от платины. В результате этого достигается высокая степень разделения металлов.

Поскольку хлорокомплексы платины(IV) являются кинетически более инертными, чем хлорокомплексы родия(III) и практически не претерпевают гидролиза в нейтральной среде [52], появляется возможность подобрать условия для разделения платины и родия. Так, были предприняты попытки разделить платину(IV) и родий(III) с помощью взаимодействия с оксидом цинка [53]. Этот оксид был выбран основываясь на

том, что его суспензии в воде имеют рН близкий к рН начала образования гидроксида родия(III) из гексахлорородиата(III) натрия (около 6). При кипячении совместного раствора $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в присутствии оксида цинка (рН над суспензией = 5.3) комплексы родия гидролизировались и связывались с поверхностью, а практически вся платина (в зависимости от концентрации) оставалась в растворе.

* * * * *

Как видно, интерес к гидроксидам родия(III) обусловлен широкими возможностями их применения на практике. В то же самое время методы их получения выглядят разработанными эмпирическим путем, поскольку они очень сильно варьируются от исследования к исследованию, а ссылок на теоретические исследования процессов, протекающих во время приготовления этих комплексов, в большинстве работ не представлено. Поэтому можно предположить, что малейшие отклонения от этих методик могут привести к совершенно иным результатам, что также никем не изучалось. Поэтому открытым остаются вопросы, какие процессы происходят в щелочных растворах хлорокомплексов родия(III), являющихся основными предшественниками гидроксидам родия(III), как влияет состав смесей, образующихся после приготовления гидроксидам родия(III) на свойства материалов на их основе.

1.6. Способы получения гидроксидам родия(III)

Поскольку традиционными стартовыми реактивами в химии родия являются его хлоридные комплексы (хлорид родия(III) и гидрат гексахлорородиата(III) натрия), для получения гидроксидам родия(III) эти соединения подвергаются обработке щелочами различной концентрации (от 0.1 до 40М). В частности, как указывалось выше для получения катализаторов перегруппировки альдоксимов в амиды « $\text{Rh}(\text{OH})_3$ »/ Al_2O_3 хлорид родия(III) растворяли в 0.1М NaOH, добавляли оксид алюминия, а полученную смесь перемешивали в течение суток.

Основным осложняющим фактором при работе с хлоридом родия(III), как неоднократно указывалось ранее, является его полимерная структура, образованная атомами родия и мостиковыми хлоридными лигандами, замещение которых кинетически затруднено и протекает только после разрыва одной из связей Rh-Cl, даже при длительной обработке растворов хлорида родия(III) щелочами [42]. В результате этого замещению подвергаются только терминальные хлоридные лиганды, и образуется ряд хлорогидроксидам родия(III), в которых сохранились мостиковые хлоридные лиганды. Это может зна-

чительно ухудшить характеристики катализаторов, которые, как было указано выше, работают хуже при наличии хлоридных лигандов. В этом случае рациональной альтернативой являются мооядерные хлорокомплексы, которые могут быть выделены в твердую фазу в виде соответствующих калийных и натриевых солей: $K_3[RhCl_6]$ [54], $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ [55] и $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$ [56], последним из которых и воспользовались авторы исследования каталитической активности гидроксокомплексов родия в реакции гидроарилрования и 1,4-присоединения [5,6]. Однако поведение даже этих мооядерных хлорокомплексов родия(III) в растворах щелочей в настоящее время изучено крайне мало.

Известно, что при добавлении к водным растворам хлорокомплексов родия(III) неорганического основания (например, растворов карбонатов или гидроксидов щелочных металлов) наблюдается постепенно выпадение осадка гидроокиси родия(III) при значениях pH 5-10 [20]. Полученный осадок, растворенный в хлорной кислоте, был подробно исследован методом электрофореза на бумаге, который показал, что в свежесозданном таким способом гидроксиде родия(III) присутствуют комплексы, содержащие хлоридный лиганд. Их не удавалось удалить даже при длительном выдерживании или нагревании слабокислых и нейтральных растворов, что свидетельствовало об их высокой стабильности в этих средах. Полностью заместить хлоридные лиганды на воду стало возможным с помощью индуцированной ионами серебра акваации хлорокомплексов, либо многократного осаждения-растворения гидроокиси родия(III). Использование последнего способа позволило впервые выделить перхлорат гексааквародия(III), который служил исходным соединением в работах по изучению взаимодействия комплексов родия со щелочами, которые будут обсуждаться далее.

При взаимодействии хлорокомплексов с сильными основаниями выпадения осадка не происходит, но цвет раствора, как было обнаружено Бардиным [21], изменяется. Они предположили, что гексахлорородиат-анион в щелочных растворах (2M NaOH) постепенно гидролизуеться с образованием $[Rh(OH)_6]^{3-}$. Кроме этого, методами полярографии было установлено, что в таких растворах со временем накапливается еще как минимум одна форма родия. На качественном уровне авторами было определено, что скорость образования этой формы возрастает при уменьшении концентрации щелочи или нагревании, при этом сигнал, соответствующий $[Rh(OH)_6]^{3-}$ иону убывал. В связи с этим они

предположили, что обнаруженный ими сигнал относится к одной из полимерных форм гидроксокомплексов родия(III).

Коллективом под руководством Б.Н. Иванова-Эмина удалось выделить гомолептический гидроксокомплекс родия(III) в виде стронциевой соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ [27]. Для этого к горячему щелочному раствору гексахлорородиата(III) калия добавляли нитрат стронция, что приводило к образованию нерастворимого осадка. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, соединение изоструктурно минералам класса гидрограната, наиболее распространённым представителем которых является гидроксоалюминат кальция [57].

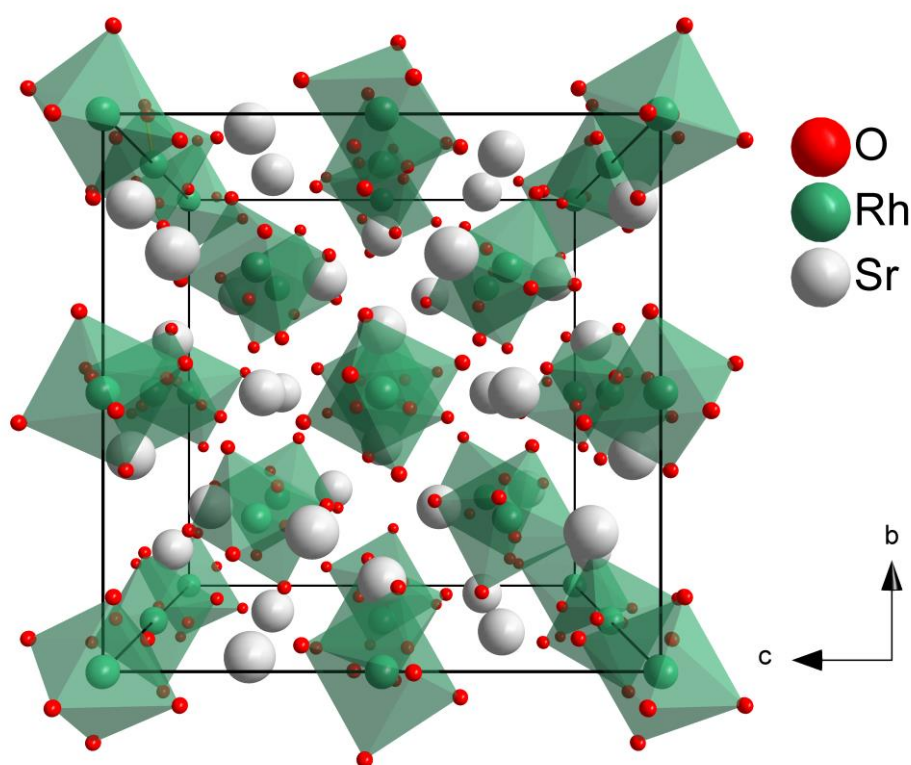


Рис. 7. Кристаллическая структура соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, атомы водорода не показаны для ясности

Монокристаллы $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ были выращены из насыщенного раствора КОН в гидротермальных условиях (200°C , 10 ч, 40М КОН)[9], при этом, в качестве родий-содержащего предшественника использовался RhI_3 . По данным рентгеноструктурного анализа, соль $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ действительно является представителем класса гидрогранатов, которые кристаллизуются в ячейке с пространственной группой $Ia-3d$, $a=13.61(1)\text{\AA}$. В этой структуре атомы родия имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода с расстояниями Rh-O 2.04\AA , а ионы стронция лежат в центре искаженного полиэдра, который по форме находится между кубом и квадратной антипризмой, с расстояниями Sr-

О 2.47-2.57Å. Кислород имеет искаженное тетраэдрическое окружение, состоящее из двух атомов стронция, одного атома родия и одного атома водорода с расстоянием О-Н 0.82 Å.

Поликристаллический образец соли $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ был получен методом гидротермального синтеза в другой работе [10] из хлорида родия(III) и гидроксида кальция после обработки смеси в течение 24 ч 12М КОН при 200°C. Выделенная соль также изоструктурна минералам типа гидрогранатов, а ее порошковая дифрактограмма практически полностью совпадает с таковой для соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$.

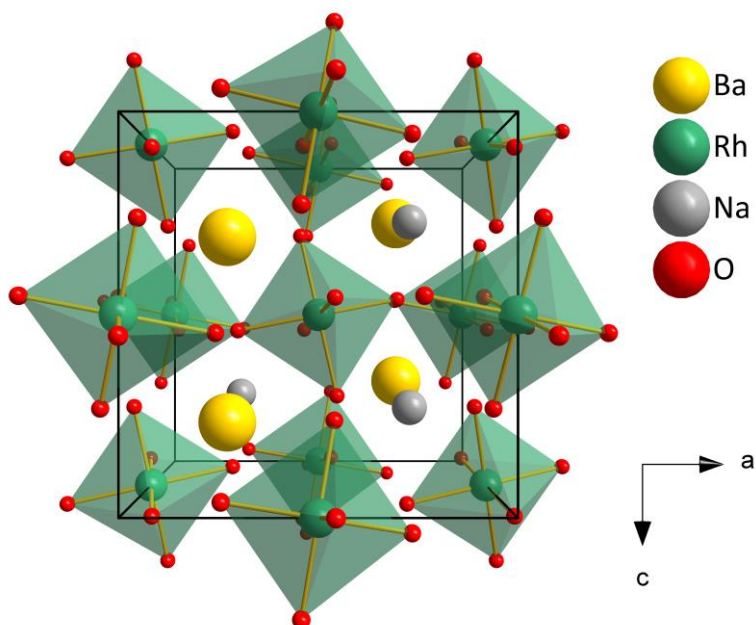


Рис. 8. Кристаллическая структура соли $\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$.
Атомы водорода не показаны

В работе [10] удалось выделить и структурно охарактеризовать монокристаллы соли $\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$. Для этого авторы также, как и в предыдущем случае [9], использовали метод гидротермального синтеза при 200°C в 50М NaOH (!), который протекал в течение 24ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (6°C/ч). В качестве исходных соединений использовался хлорид родия(III) и пероксид бария. Соль принадлежит структурной группе $P4_2/n$ с параметрами решетки $a = 8.284 \text{ \AA}$ и $c = 8.419 \text{ \AA}$. Родий, как и в предыдущем случае находится в центре незначительно искаженного октаэдра из атомов кислорода со средним расстоянием связи Rh-O 2.045Å. Ионы бария окружены 10 атомами кислорода, находящихся в углах искаженного декагона с расстояниями Ba-O 2.69-3.09 Å. Ионы натрия занимают 2 структурные позиции и находятся в центрах искажённых тетрагональных бипирамид с расстояниями Na-O 2.402 и

2.960 Å, характерных для одной из позиций, и 2.373 и 3.018 Å – для второй. Атомы кислорода находятся в центрах искаженного тетраэдра, образованного атомами родия, бария, натрия и водорода.

Термолиз солей $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ и $\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$ на воздухе протекает по трем различным маршрутам, в которых наблюдается одна общая стадия – отщепление молекул воды, протекающих при температуре около 350°C (согласно данным *in situ* рентгенодифракционного анализа при нагревании) с образованием смешанных оксидов [10]. В первом случае ($\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$) кристаллическая фаза образуется при температуре выше 600°C и представляет собой оксид состава CaRh_2O_4 , который был получен ранее в ходе твердофазного синтеза при высоком давлении и температуре (1000°C, 6 ГПа) [11]. Эта фаза изоструктурна CaFe_2O_4 и обладает металлическим типом проводимости [11]. В температурном диапазоне 350-600°C образовавшееся соединение рентгеноаморфно, вероятно из-за малых размеров кристаллитов, которые укрупняются только при повышении температуры.

Во втором случае ($\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$) кристаллическая фаза образуется сразу же после разложения исходного $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, а при дальнейшем повышении температуры происходит укрупнение кристаллов, что приводит к увеличению интенсивности рефлексов на дифрактограмме. Большая ширина спектров не позволила определить фазовый состав продукта в этой работе [10], однако позднее [9] было показано, что образующийся продукт представляет собой оксид состава $\text{Sr}_{10.5}\text{Rh}_{7.5}\text{O}_{24}$, который в предыдущих работах также готовили спеканием оксидов при 1170°C в течение 72 ч на воздухе [12].

В третьем случае ($\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$) [10] наблюдается образование промежуточного продукта, существующего при температуре 300-500°C, и переходящего в конечный продукт, который стабилен при высоких температурах. Низкая интенсивность рефлексов, как и в случае термолиза $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ не позволила определить фазовый состав образовавшихся оксидных материалов.

Во всех случаях термолиза солей $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ и $\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$ оксидные фазы образовывались при температуре меньше 400°C – значительно меньшей, чем при синтезе таких же соединений напрямую из оксидов (1000°C и выше). Сами по себе оксидные материалы в последнее время привлекают интерес исследователей, поскольку они обладают рядом полезных физико-химических свойств. Варьирование состава даже в бинарных оксидах может приводить к образованию фаз с неожиданными

свойствами. Бинарные оксиды родия с щелочными и щелочноземельными металлами являются ярким тому примером. Особенностью этих соединений является стабилизация степени окисления +4, которая не является самой стабильной у этого металла и зачастую достигается при высоких температурах в атмосфере кислорода, либо твердофазным синтезом. Свойства полученных материалов обширны: Sr_2RhO_4 является двумерным проводником [13], $\text{Sr}_3\text{Rh}_2\text{O}_7$ проявляет металлические свойства по отношению к магнитному полю при нормальной температуре [14], $\text{Sr}_6\text{Rh}_5\text{O}_{15}$ имеет магнитное упорядочение при низкой температуре [15], а допированный протонами обработкой водой при высокой температуре Na_xRhO_2 – термоэлектрик, который можно использовать для эффективного преобразования бросового тепла. В свою очередь, у $\text{Sr}_{10.5}\text{Rh}_{7.5}\text{O}_{24}$, полученного в мягких условиях, также обнаружены магнитные свойства при низкой температуре. Поэтому эти соли являются перспективными предшественниками для получения оксидных родийсодержащих материалов с интересными свойствами [58].

1.7. Исследование гидроксокомплексов родия в высших степенях окисления

Исследование магнитных свойств соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, [9] показало, что при нормальной температуре вещество диамагнитно, а при понижении температуры магнитная восприимчивость увеличивается, что свидетельствует о присутствии в соединении анионов родия(IV) в следовых количествах, что является одним из немногочисленных случаев обнаружения родия в степенях окисления выше +3.

В работах выполненных группой под руководством Киселева, изучались гидроксокомплексы родия в высших степенях окисления [59]. Для этого, нитрат или перхлорат родия(III) в концентрированных водных растворах щелочей обрабатывали различными окислителями: O_3 , BrO^- , ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, в результате чего были получены семь новых комплексов, для четырех из которых было предложено строение: $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[(\text{OH})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH})_4]^{3-}$, $[(\text{OH})_5\text{Rh}(\mu\text{-O}_2)\text{Rh}(\text{OH})_5]^{5-}$, $[\text{RhO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$. Поскольку выделение этих комплексов в твердую фазу представляло собой трудную задачу, исследователи применили спектроскопию **электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)** и **электронную спектроскопию поглощения ЭСП** для того, чтобы идентифицировать эти соединения, а также изучить динамику их взаимопревращений. Так, конечными продуктами окисления в зависимости от условий являются либо супероксокомплексы родия(III), либо оксогидроксокомплекс родия(VI) состава $[\text{RhO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, а промежуточными соединениями

предположительно являются комплексы родия(IV). Авторы не приводили более подробную интерпретацию полученных данных, поскольку в системе помимо окисления наблюдается образования полиядерных комплексов с мостиковым гидроксо- и супероксо- лигандами, что значительно осложняет исследование, а сами промежуточные соединения в ряде случаев малоустойчивы. Тем не менее, экспериментально была показана возможность окислить родий до степени окисления +6. В дальнейшем этот комплекс был стабилизирован в матрице LiF и изучен методами ЭПР и спектроскопии диффузного рассеяния, в результате чего было определено, что он занимает положения октаэдров $[\text{LiF}_6]$ [60]. Кроме этого матричный метод синтеза был использован для накопления этого комплекса, который затем вновь был растворен в щелочи и восстановлен с помощью H_2O_2 . В результате этого впервые удалось получить комплекс родия(V) $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^-$, который был стабилизирован матрицей NaF [61]. Моделирование структуры этого комплекса неэмпирическими методами [62] показало, что он может сосуществовать в виде нескольких конформеров с симметрией не выше C_i , однако за счет низкого энергетического барьера 14.6 Дж/моль эти комплексы взаимно переходят друг в друга за счет вращения водорода вокруг кислорода. Переход между конформерами в водной среде может протекать еще быстрее из-за возможного обмена протонами с молекулами воды, поэтому при исследовании комплексов магнитно-резонансными методами, например, ЭПР-спектроскопией, кажущаяся симметрия комплекса будет близка к октаэдрической.

1.8. Полиядерные аква- и аквагидроксокомплексы родия(III)

Как указывалось ранее, при действии щелочей на хлорокомплексы родия(III) наблюдается образование гидроксокомплексов, а при длительном выдерживании раствора образуются новые формы родия, являющиеся, по мнению авторов, полиядерными гидроксокомплексами родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами [21]. Сложность выделения этих комплексов из щелочей связана с тем, что при длительном выдерживании или концентрации растворов поликонденсация, в конечном итоге, приводит к образованию твердого гидратированного оксида родия(III). Однако было обнаружено, что в кислой среде ($\text{pH} < 2$) акваион родия(III) ($\text{pK}_a = 3.2$) и соответствующие олигомерные аквакомплексы с мостиковыми гидроксо-лигандами находятся в протонированной по терминальным лигандам форме, а растворы стабильны [63] в обозримый период времени. Благодаря этому, появляется возможность исследовать статическое состояние системы, остановленной на определенной стадии поликонденсации. Этот прием был ис-

пользован при выделении из щелочного раствора гексааквародия(III) полиядерных аквакомплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами [25] и описания их структуры (Рис. 9).

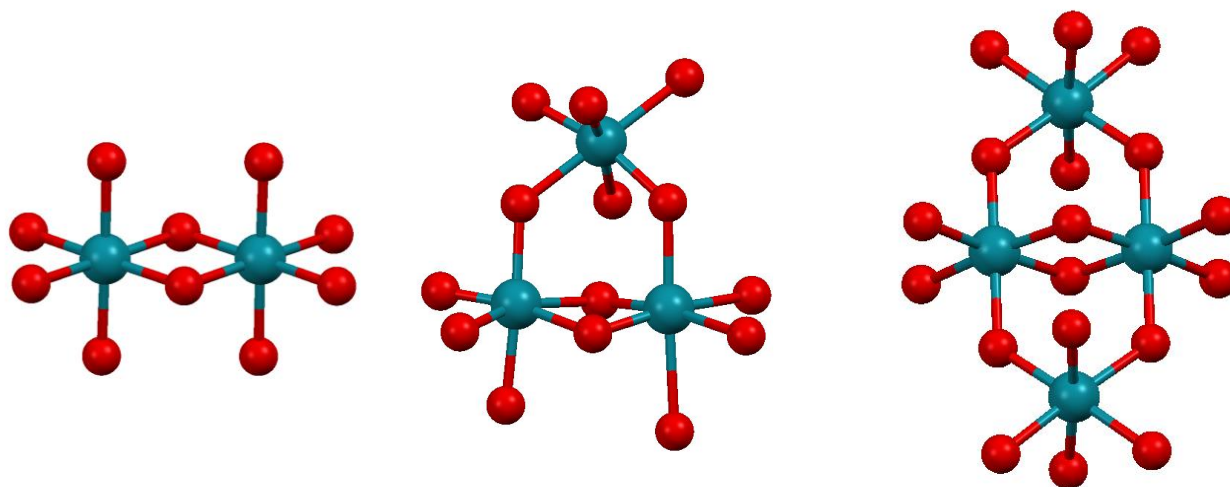


Рис. 9. Структуры полиядерных аквагидрохсокомплексов родия(III) с мостиковыми гидроксо-лигандами по данным РСА слева направо: $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ и $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$. Зеленым цветом обозначены атомы родия, красным – атомы кислорода; атомы водорода не показаны

Синтез этих полиядерных аквакомплексов осуществлялся по следующей схеме: концентрированный раствор перхлората гексааквародия(III) обрабатывался в течение 2 ч 0.1М NaOH, затем смесь подкислялась до pH 2 хлорной кислотой и подвергалась разделению на ионообменной колонке, заполненной катионообменником Sephadex SP C25. Комплексы элюировали сначала 0.5 М раствором хлорной кислоты ($[\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$), а затем 1М раствором перхлората натрия ($[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). К элюатам добавляли соответствующий анион (либо тозилат, либо супрамолекулярный комплекс из сульфonatoкаликсарена, 18-краун-6 эфира и иона натрия), что приводило к образованию кристаллов, структура которых изображена на Рис. 9. Если в хлорнокислый раствор аквагидрохсокомплексов родия(III) добавлять противоион напрямую, то выделяется соль, содержащая трех- и четырехядерный комплексы в соотношении 1:1 ($[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ и $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$) [26].

Для биядерного комплекса $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ была изучена скорость обмена воды во внутренней координационной сфере [63,64]. Согласно данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{17}O , замещение мостикового гидроксида крайне затруднено, в то же время терминальные лиганды становятся более лабильными, по сравнению с гексааквароди-

ем(III). Так, константа скорости обмена при 25°C составила $k_{fast} = 1.26 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ (для *цис*-положения) и $k_{slow} = 4.86 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ (для *транс*-положения) для полностью протонированной формы, в то время как в анионе $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ константа обмена на 2 порядка меньше. Эти данные указывают на большую подвижность воды в *транс*-положении по отношению к мостиковому гидроксолиганду и могут быть использованы для объяснения закономерностей поликонденсации гидроксокомплексов.

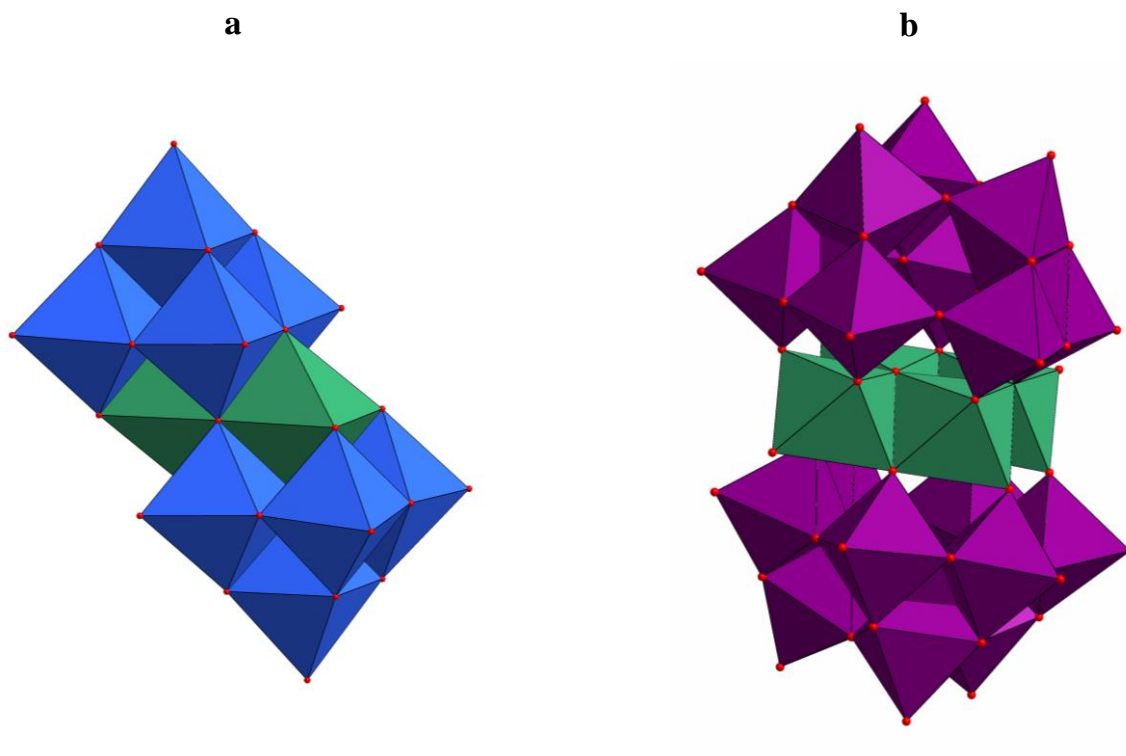


Рис. 10. Структура комплекса $[\text{Rh}_2(\text{OH})_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}]^{8-}$, содержащего биядерный фрагмент $\{\text{Rh}_2(\text{OH})_4\}$ (а), и структура комплекса $[\text{Rh}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$, содержащего тетраядерный фрагмент $\{\text{Rh}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ (б)

Октаэдры $\{\text{NbO}_6\}$ обозначены синим цветом, октаэдры $\{\text{WO}_6\}$ обозначены фиолетовым цветом октаэдры родия зеленым, атомы кислорода красным.

Полиядерные гидроксокомплексы родия(III) способны образовывать ассоциаты с полиоксометаллатами, которые были синтезированы и изучены группой Корца [65]. В большинстве выделенных соединений родий находится в виде моноядерного комплекса, соединенного через атомы кислорода с полиоксометаллатным каркасом. Однако существуют и такие комплексы, в которых родий образует полиядерное ядро с двумя или четырьмя центральными атомами.

Биядерный комплекс был выделен в виде ассоциата с полиоксонивобатом $[\text{Rh}_2(\text{OH})_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}]^{8-}$ (Рис. 10а), и структурно охарактеризован в работе [66]. Он представляет собой сэндвичевую структуру, в которой родиевое ядро заключено между дву-

мя структурными единицами полиоксометаллатов. У этого ассоциата была обнаружена каталитическая активность в реакции эпоксидирования алкенов.

Тетраядерный комплекс был выделен группой Соколова в виде соединения соединения $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 10b), представляющее собой сэндвичевую структуру, в которой четырехядерный акваоксокомплекс родия(III) заключен между двумя фрагментами полиоксовольфрамата. Структурная единица $\{\text{Rh}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ по углам и расстояниям практически не отличается от ранее выделенного тетраядерного комплекса $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ [26], несмотря на то, что имеет другое окружение. С помощью метода циклической вольтамперометрии было установлено, что данное соединение обладает каталитической активностью в реакции электроокисления воды (обнаружен ток при напряжении 1.1 В) [67].

Указанными исследованиями было неоспоримо доказано, что в щелочной среде действительно происходит поликонденсация, в результате которой образуются полиядерные гидроксокомплексы родия(III) различного строения. Эти соединения не были выделены в виде анионных комплексов, однако их протонированные формы были получены в виде катионных аквакомплексов с мостиковыми гидроксолигандами и различными противоионами. С другой стороны, биядерный и тетраядерный комплексы могут быть выделены в виде ассоциатов с полиоксометаллатами, и даже в этом случае они проявляют каталитическую активность. Тем не менее, в этих исследованиях не изучался ход двух основных процессов, протекающих при образовании полиядерных гидроксокомплексов родия(III) из хлорокомплексов – замещения хлоридных лигандов на гидроксидные и поликонденсации.

1.9. Исследования процессов гидролиза и аниции аквахлорокомплексов родия(III) в кислой среде

Чтобы составить полную картину гидролиза, который протекает в водных растворах хлорокомплексов родия(III), необходимо отдельно рассмотреть процессы, наблюдаемые в кислых и нейтральных средах. В связи с большой практической значимостью таких систем, к настоящему времени накоплено большое количество материала, посвященного как термодинамике процессов гидролиза и аниции аквахлорокомплексов, так и их кинетике.

Так, в предыдущих работах были получены значения констант образования комплексов $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($n=1-6$) при комнатной температуре [68] (Табл. 6 и Рис. 11) и

при 120°C [69] (Табл. 7). Эти данные указывают на то, что комплексы родия в солянокислых растворах присутствуют в виде равновесной смеси, в которой ион гексааквародия(III) не является доминирующей формой.

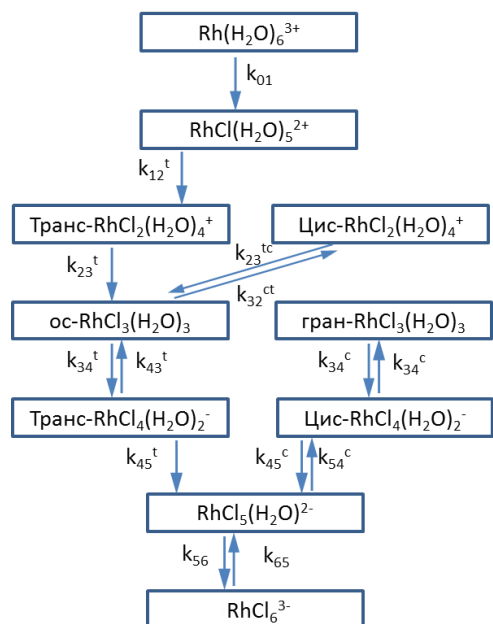


Рис. 11. Схема путей взаимопревращений аквахлорокомплексов родия(III)

Таблица 6
Значения констант скорости акватации и атаки аквахлорокомплексов родия(III)

Индексы k из Рис. 11	$k \cdot 10^5 \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$
01	0.033
12 ^t	3.1
23 ^t	0.0036
23 ^{ct}	19
32 ^{tc}	0.54
34 ^t	63
43 ^t	21
34 ^c	93
45 ^t	0.018
45 ^c	90
54 ^c	540
65	4900
56	1900

Исследованиями солянокислых растворов хлорида родия(III) методом капиллярного электрофореза [70,71] было также показано, что гидролиз протекает преимущественно с образованием комплексов с числом хлоридных лигандов от 2 до 6, в зависимости от условий приготовления раствора, при этом свидетельств полного замещения хлоридных лигандов водой представлено не было.

Таблица 7
Константы образования аквахлорокомплексов родия(III) при комнатной температуре и 120°C

Комплекс	Полная константа образования при 25°C	Ступенчатая константа образования при (120°C)
$[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$2.8 \cdot 10^2$	$>10^3$
$[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$3.5 \cdot 10^4$	$>10^3$
$[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$8.3 \cdot 10^5$	$>10^3$
$[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	$1.2 \cdot 10^7$	250 ± 120
$[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	$4.6 \cdot 10^8$	25 ± 8
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	$2.7 \cdot 10^8$	0.56 ± 0.18

Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что полному замещению хлоридных лигандов препятствуют как термодинамический, так и кинетический фактор. Все эти факты указывают на высокую стабилизирующую способность воды по отноше-

нию к реакциям замещения в координационной сфере родия. Этот феномен также был обнаружен при исследовании скорости обмена воды в аквакомплексах методом ^{17}O -ЯМР [72]. В то же время, при обработке хлорокомплексов родия(III) щелочами удается в полной мере заместить все хлоридные лиганды, даже в полимерном хлориде родия(III), о чем говорилось в параграфе «Способы получения гидроксокомплексов родия(III)». Это объясняется лабилизирующим влиянием гидроксолигандов, которое было обнаружено как на этилендиаминовых комплексах родия(III), так и на координационных соединениях других переходных элементов [72].

1.10. Заключение

Исходя из представленных данных, можно сделать заключение, что изучение процессов образования моно и полиядерных гидроксокомплексов родия(III) из хлорокомплексов является актуальной задачей экспериментальной химии, поскольку в дальнейшем эти процессы могут найти интерес в физической и аналитической химии, материаловедении, тонком органическом синтезе, а также в гидрометаллургии. Несмотря на это, работ, направленных на выявление закономерностей формирования этих комплексов в различных условиях практически не проводилось. В частности, нет данных о том, по какому маршруту происходит образование гексгидроксородиат-аниона из гексахлорородиат-аниона, а также с какой скоростью образуются полиядерные комплексы в различных экспериментальных условиях (концентрация реагентов, температура). Более того, остается неустановленным различие в каталитической активности между гексагидроксородиат-анионом и полиядерными гидроксокомплексами родия(III).

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приборы и инструменты

Электронные спектры растворов регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-102 (НПО «Интерфотофизика») на длинах волн от 700 нм до 190 нм. Для этого растворы помещали в 1.00 см кварцевую кювету (если не указано иное) и при необходимости термостатировали в ячейке при заданной температуре с точностью до 0.1°C.

КР-спектры были записаны с помощью Triplemate SPEX спектрометра с CCD камерой и микроскопом для детектирования спектров обратного отражения. Для возбуждения использовалась линия аргонового лазера с длиной волны 488 нм (35LAP431 from Melles Griot Company, США) и диаметром светового пятна 2 мкм. Мощность лазера, воздействующая на образец, была около 1 мВт.

Инфракрасные спектры снимали на приборе Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹ в таблетках KBr и спектрометре Vertex 80 в области волновых чисел 400-100 см⁻¹, в таблетках полиэтилена.

Спектры ¹H и ¹⁰³Rh ЯМР регистрировали с помощью спектрометра Bruker AVANCE 500 (AV500) при комнатной температуре в растворе D₂O или CDCl₃. В качестве внутреннего стандарта использовали ДМСО и Rh(acac)₃.

Экспериментальные данные для расшифровки кристаллической структуры солей получены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK 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. Все расчёты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [73].

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-RM4 (Cu-K α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Образцы готовили нанесением суспензии в гексане или этаноле на полированную сторону кюветы из плавленого кварца. В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического кремния ($a = 5.4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме в диапазоне углов 2Θ от 5

до 60°. Индицирование порошковых рентгеновских данных проводили с использованием теоретических моделей структур солей, полученных из монокристалльных данных. Рентгенофазовый анализ продуктов термоллиза был проведён по аналогии с данными для чистых металлов, приведенными в картотеке PDF [74].

Спектры EXAFS были записаны с помощью широковолнового источника синхротронного излучения на базе Ускорительной лаборатории Поханга (Южная Корея) с энергией пучка 3 ГэВ и током 300-400 мА на К-краю родия (23220 эВ). Для обработки спектров использовалась программа IFFEFIT [75]. Подгонка для теоретических моделей была выполнена в диапазоне межатомных расстояний 1.0–3.0 Å и проводилась одновременно с весовыми коэффициентами в первой, второй и третьей степени, во избежание появления ошибок в координационных числах и факторах Дебая-Валлера.

Разделение ионов с помощью капиллярного электрофореза проводили на приборе Agilent G1600AX CE (Agilent Technologies, США) оборудованном полупроводниковым светодетектором (190-600 нм), с детектированием катионов на 5 различных длинах волн. Для анализа образцов были подобраны следующие оптимальные условия: капилляр - плавленый кварц 57/48.5 см × 50 мкм (если не указано иное), рН 2.6, фоновый электролит: NaClO₄ 0.01 М + HClO₄ 0.01 М, $U = 20$ кВ, гидродинамический отбор пробы 30 мбар·10 сек, в которых достигалось наилучшее разделение ионов. При необходимости использовался ИСП-МС спектрометр Agilent 8800 ICP-MS (Agilent Technologies, США), состыкованный с выходом капилляра через интерфейс CEI-100 (Teledyne SETAC Technologies, США). Оптимальные параметры ICP-MS были следующие: интенсивность источника 1600 Вт, поток жидкости около 5 мкл/мин в точке самораспыления, поток газа плазмы (Ar) 15 л/мин, поток газа-носителя 1 л/мин.

ВЭЖХ анализ органических соединений производили на приборе Милихром А-02 (ЭкоНова, Россия), оборудованном двухлучевым спектрофотометрическим детектором с доступными длинами волн 190-350 нм. Анализ происходил в обращенно-фазовом режиме на колонке ProntoSIL 120-5-C18AQ, 2x75 мм. Разделение осуществлялось путем изократического элюирования раствором деионизованной воды и ацетонитрила с соотношением 80:20 соответственно. Скорость потока была 0.2 мл/мин, объем образца анализа - 2 мкл. Подвижная фаза была отфильтрована через 0.45 мкм мембранный фильтр (Thermo Scientific, США).

Измерения содержания ионов в растворах проводили с помощью потенциометра Анион-4100 (ООО НПП «Инфраспек-аналит»), к которому подключались соответствующие электроды. Для измерения рН растворов использовался ЭСК-10601/7, откалиброванный по стандартным буферным растворам с рН 4.64, 6.86, 9.18. для измерения содержания хлорид-ионов использовался ион-селективный электрод ЭЛИС-121С1, и хлор-серебряный электрод сравнения Эср-10101/3,5, погруженный в раствор 1М КНО₃ и соединенный с раствором аналита ионным мостиком, заполненным агарозным гелем с 1М КНО₃. Для калибровки электрода готовили стандартные раствор NaCl (рCl 1.3, 1.61, 1.91, 2.21, 2.49), в которые добавляли NaClO₄ до концентрации 0.45М для создания ионного фона как в растворах аналитов.

Термический анализ соединений проводили на приборе TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance фирмы NETZSCH в тигле из Al₂O₃ в атмосфере гелия, аргона или смеси 10% водород+90% аргон. Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

DFT расчеты были выполнены в программном комплексе ORCA 3.03, разработанном в отделении молекулярных теорий и спектроскопии Института преобразования химической энергии Общества Макса Планка. Для оптимизации геометрии во всех случаях использовалось регулярное приближение нулевого порядка (ZORA) [76] для учета релятивистских эффектов для функционала PBE [77] или, в некоторых случаях, B3LYP [78]. Эти функционалы были выбраны за их вычислительную эффективность, достаточно точное предсказание структур, а также, в некоторых случаях, за достоверные с химической точки зрения энергии, особенно при наличии переходных металлов. Эти расчеты были выполнены с использованием полноэлектронного базиса TZV-ZORA [76] для всех атомов. Оптимизации были выполнены с учетом растворителя (воды), который моделировался с помощью COSMO [79,80], и лишь в особых случаях расчеты выполняли для газовой фазы. Все полученные структуры характеризуют минимум потенциальной энергии, который был получен из анализа Гессиана [81–84]. Переходные состояния также были определены из анализа Гессиана: одна отрицательная частота должна была соответствовать движению лиганда к металлоцентру и от него.

2.2. Синтезы исходных соединений

2.2.1. $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.490 г RhCl_3 растворяли в 5 мл воды, затем к раствору добавляли 30 мл соляной кислоты, 30 мл воды и 0.5 мл спирта. Полученный раствор кипятили в течение 1 часа, затем упарен до 15 мл, после чего к нему добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты, и раствор оставляли упариваться еще в 1.5 раза. К полученной смеси приливали 5 мл насыщенного KCl , после охлаждения до 60°C выпавший осадок отфильтровывали на горячем стеклянном фильтре, промывали маточным раствором и холодной водой для удаления избытка KCl , затем спиртом и ацетоном, после чего высушивали на воздухе. Выход составил 3.189 г (75.5%). Фазовая чистота определялась методом РФА.

2.2.2. $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$

1.30 г хлорида родия(III) помещали в стакан, растворяли в HCl (4 М, 25 мл) с добавлением небольшого количества этанола (0.5 мл) и выдерживали 1 час при температуре, близкой к температуре кипения (около 100°C). 1.20 г KCl растворяли в небольшом количестве воды и добавляли в раствор, содержащий RhCl_3 . Полученный раствор аккуратно упаривали с помощью ИК-лампы до начала образования красных кристаллов, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие красные мелкие кристаллы отделяли фильтрованием, перекристаллизовывали из 2М соляной кислоты и сушили в токе воздуха. Выход 0.584 г (32%).

2.2.3. $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

476.2 мг $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ смешивали с 50 мл 2.76М NaOH , после чего полученный раствор выдерживали при комнатной температуре до полного замещения хлоридных ионов в течение ~ 30 мин. (контроль производился с помощью электронной спектроскопии). После этого к раствору добавляли SrCl_2 433 мг, растворенного в 10 мл H_2O . Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали водой до полного удаления избытков щелочи (проверялось по рН маточного раствора), затем к охлажденному до 0°C осадку добавляли 3.3 мл 1М H_2SO_4 . Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 суток, затем осадок SrSO_4 отделяли фильтрованием, и маточный раствор доводили до объема 5 мл водой. К полученному раствору добавляли 100 мл этанола при интенсивном перемешивании, после чего полученный осадок перемешивали в растворе еще 30 мин. После этого осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре

16 пор. Выход 215 мг (57%). Чистота продукта определялась методом РФА (суспензию образца готовили в гексане) и спектрофотометрически.

2.2.4. $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.0971 г $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 800 мл 2 М NaOH, после того, как раствор становился желтым, его нагревали в течение 15 минут до 60°C, а затем выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. К раствору быстро добавляли 2.15 мг SrCl_2 в 10 мл воды, выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали несколько раз водой для удаления избытка щелочи, затем замораживали в жидком азоте. Не доставая образец из жидкого азота, к нему по каплям при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой добавляли 7 мл 14 М HNO_3 (осч). После нагревания до 0°C отфильтровывали осадок $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, маточный раствор упаривали под током воздуха при 0°C, и выпавший вновь осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре. Для дополнительной очистки от $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ осадок перекристаллизовывали из этанола. Выход 398 мг (24%). Фазовая чистота продукта подтверждалась методом РФА (суспензию образца готовили в гексане), содержание кристаллизационной воды изучалось с помощью термогравиметрии (10°C/мин, аргон).

Для определения структуры полученного соединения был выбран монокристалл из массы синтезированного образца. Кристаллическая структура была определена с помощью монокристалльного дифрактометра Bruker-Nonius X8 APEX CCD при 150К (Mo K α излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в Приложении 1. Дополнительные кристаллографические данные доступны из центра кристаллографических данных неорганических соединений FIZ Karlsruhe (<https://icsd.fiz-karlsruhe.de>): N CSD 433522. Структура расшифрована прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически в модели «наездника». Для расчета структуры использовали программный комплекс SHELX-97 [73].

2.2.5. Гидротермальная перекристаллизация $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$

61 мг $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл 1М NaOH, после чего полученный раствор выдерживали при комнатной температуре до полного замещения хлоридных ионов в течение ~30 мин (контроль производился с помощью электронной спектроскопии). После

этого к раствору добавляли $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 103 мг, растворенного в 10 мл H_2O . Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, затем переносили в тefлоновый автоклав, в который заранее добавили 1.25 г NaOH , 1.25 г KOH и 5 мл воды. Автоклав нагревали до 200°C и выдерживали при данной температуре в течение 48 ч, затем температуру понижали со скоростью $0.3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до комнатной. Полученный порошок отфильтровывали и исследовали методами КР-спектроскопии и РФА.

2.2.6. Бензальдоксим

5 г бензальдегида растворяли в 5 мл спирта. 3.9 г гидроксиламина гидрохлорида растворяли в 50 мл 10% NaOH , охлаждали до 0°C , после чего к смеси по каплям при охлаждении медленно добавляли спиртовой раствор бензальдегида. Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов, затем разбавляли водой до 300 мл, после чего к ней добавляли 10 мл 2М H_2SO_4 для нейтрализации NaOH (до нейтрального pH). Из полученной смеси бензальдоксим экстрагирован 3 раза 30 мл CH_2Cl_2 . Чистота продукта определялась с помощью ^1H ЯМР в дейтерированом хлороформе. Выход составил 75%.

2.3. Исследование скорости расщепления $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ методами электронной спектроскопии поглощения

2.3.1. Определение коэффициента экстинкции $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

Для определения коэффициентов экстинкции $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ готовили растворы $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в насыщенном растворе NaCl с различной концентрацией родия путем растворения навесок $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Электронные спектры поглощения полученных растворов записывали в интервале длин волн 190 нм – 700 нм. Навески, концентрации и оптическая плотность на длине волны 523 нм (D_{523}) представлены в Табл. 8.

Т а б л и ц а 8

Поглощение раствора K_3RhCl_6 различной концентрации в насыщенном KCl на длине волны 523 нм, $l = 1$ см

$m(\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}), \text{мг}$	$C(\text{K}_3[\text{RhCl}_6]), \text{ммоль/л}$	D_{523}
56.7	5.03	0.603
75.7	6.72	0.796
68.0	6.02	0.715
84.7	7.51	0.891

По зависимости D_{523} от $C(\text{Rh}^{3+})$ был определен молярный коэффициент поглощения (ϵ_{523}) для $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, который в дальнейшем использовали для изучения кинетики ре-

акции $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$. Он составляет $\varepsilon_{523} = 117 \pm 1$ л/(моль·см) и согласуется с литературными данными [85].

2.3.2. Определение коэффициент экстинкции $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$

Навеску $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ растворяли в 10 мл ледяной воды. Аликвотную часть раствора 3 мл переносили в кювету, находящуюся в термостатированной (5 °С) ячейке спектрофотометра. Для депротонирования $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, к раствору добавляли точный объем (30, 60 и 90 мкл) предварительно охлажденного NaOH с $C = 2.25\text{M}$, раствор перемешивали и измеряли D_{523} (Табл. 9). С момента добавления щелочи до регистрации значений оптической плотности проходило не более 2-3 секунд. По зависимости D_{523} от $C(\text{Rh}^{3+})$ был впервые определен молярный коэффициент поглощения (ε_{523}) для $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$. Он составляет $\varepsilon_{523} = 96 \pm 0.7$ л/(моль·см).

Т а б л и ц а 9

Поглощение раствора $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ различной концентрации в присутствии NaOH на длине волны 523 нм, $l = 1$ см

$m(\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})])$, мг	$V(\text{NaOH})$, мл	$C([\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-})$, моль/л	D_{523}
47.8	30	0.01266	1.242
	60	0.01254	1.240
	90	0.01242	1.242
29.3	30	0.007763	0.783
	60	0.007687	0.770
	90	0.007612	0.769
15.5	30	0.004077	0.425
	60	0.004037	0.419
	90	0.003998	0.413

2.3.3. Спектры поглощения $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, приготовленного из различных предшественников

Навеску $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 1M NaOH ($C(\text{Rh}) = 0.005\text{M}$) и выдерживали его до прекращения изменения в спектрах в области 300-600 нм. После этого растворяли $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1M NaOH и также записывали спектр.

2.3.4. Изучение гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в 1.09M NaOH при комнатной температуре и пониженной температуре

24.5 (28.5 для пониженной температуры) мг $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл ледяной воды, отбирали и переносили в кювету 1.5 мл раствора. К нему сразу же приливали

1.5 мл раствора 2.25М щелочи, после перемешивания начинали записывать спектры с интервалом 1 мин при температуре 20°C или 8.5°C в области 300-600 нм.

9.5 мг $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ растворяли в 10 мл воды, полученный раствор разбавляли в 50 раз, затем 1 мл полученного раствора охлажден до 10.5°C в кварцевой кювете. Через 1 минуту к раствору добавляли 1 мл термостатированного раствора 1.62М NaOH, и записывали спектры с интервалом 2 мин в области 190-300 нм.

2.3.5. Изучение гидролиза $[RhCl_6]^{3-}$ в щелочном растворе при пониженной температуре в насыщенном NaCl

31.3 мг $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ растворяли в 5 мл холодного раствора NaCl (нас). Затем 1.5 мл получившегося раствора отбирали в кювету, находящуюся в ячейке. Через 2 минуты в систему приливали 1.5 мл термостатированного раствора NaOH ($C=2.04M$) + NaCl (нас), после чего начинали запись спектров с интервалом начала съемки 1.5 мин.

2.3.6. Проведение кинетических измерений $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$ в NaOH

Исследование кинетики реакции замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в $[RhCl_6]^{3-}$ проводили путем регистрации D_{523} щелочного раствора $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ в течение 15-20 минут с интервалом между точками измерения 1 с, раствором сравнения служил смешанный раствор гидроксида натрия и нитрата натрия соответствующей концентрации.

Во всех случаях ионную силу растворов 1.1М поддерживали с помощью нитрата натрия. Была составлена трехмерная матрица экспериментов, варьируемыми параметрами в которой были температура (5.5, 8.5, 11.7 и 15.3°C), концентрация родия (4.2, 7.6, 12.5 ммоль/л) и гидроксида натрия (0.434, 0.651, 0.868, 1.085 моль/л).

Кинетические эксперименты проводили по оптимизированной для данной реакции методике. В ледяной воде растворяли $K_3RhCl_6 \cdot H_2O$ (далее «исходный раствор»), охлажденной мерной пипеткой отбирали 1.5 мл этого раствора и переносили в заранее термостатированную пластиковую кювету. Спустя 2 минуты к термостатированному исходному раствору добавляли холодной пипеткой заранее термостатированный раствор NaOH, после чего реакцию смесь тщательно перемешивали и начинали запись кинетических кривых. Следует отметить, что охлаждение мерной посуды практически не влияет на точность измерений, поскольку ошибка измерения объема, связанная с терми-

ческим расширением посуды и жидкостей в условиях экспериментов, не превосходила 2-3%.

Исходный раствор использовали для получения 3-4 кинетических кривых, запись которых начинали с интервалом 20-30 минут. На этот период его помещали в смесь воды со льдом.

2.3.7. $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ в NaOH (сравнительный эксперимент)

Кинетическую кривую реакции замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в $[RhCl_5(OH)]^{3-}$ записывали следующим образом: 61.1 мг $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ растворяли в 10 мл воды, затем к 1 мл термостатированного при $10.5^\circ C$ раствора добавляли 1 мл NaOH ($C = 2.18 M$). Спустя 1 минуту записывали кинетическую кривую на длине волны 523 нм с интервалом между каждыми точками в 1 с.

2.3.8. Гидролиз $[RhCl_6]^{3-}$ в щелочном растворе при пониженной температуре в присутствии NaCl, KTf и NaTf

68.3 мг $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ растворяли в 10 мл холодного раствора NaCl концентрации 1M. Затем 1.5 мл получившегося раствора отбирали в кювету, находящуюся в ячейке. Через 2 минуты в систему приливали 1.5 мл термостатированного раствора NaOH + NaCl ($C(NaOH) = 2.04 M$, $C(NaCl) = 1M$, после чего тщательно перемешивали, выдерживали при заданной температуре в течение 15 сек и начинали запись кинетических кривых на длине волны $\lambda = 523$ нм.

72.9 мг $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ и 5.65 г KTf растворялись в воде 10 мл колбе. Поскольку $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ растворился не полностью, конечная концентрация родия измерялась на спектрофотометре, и она составляла $9.16 \cdot 10^{-3} M$. Во втором случае, 41.9 мг $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ и 5.273 г NaTf растворялись в 10 мл колбе ($K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ растворился полностью). Термостатированные растворы 1.5 мл KOH (2.2M) и 1.5 мл $K_3[RhCl_6] + KTf$, 0.7 мл NaOH (5 M) 2.3 мл $K_3[RhCl_6] + NaTf$ смешаны в кварцевой кювете ($l = 1$ см), тщательно перемешаны и термостатированы при $11.7^\circ C$ в течение 15 сек, затем были записаны кинетические кривые на длине волны $\lambda = 523$ нм.

2.4. Изучение динамики поликонденсации с помощью электронной спектроскопии растворов

Готовили растворы $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ в NaOH различной концентрации с добавлением фонового электролита ($NaClO_4$). Полученные растворы выдерживали при комнатной

температуре в течение 30 минут до прекращения изменений спектров поглощения. Растворы термостатировали при 60°C. Через каждые 10 минут отбирали аликвоту объемом 0.5 мл, охлаждали во льду, разбавляли идентичным по составу раствором NaOH + NaClO₄ в 20 раз и записывали электронные спектры в области полос переноса заряда (190 – 400 нм). Эксперимент заканчивали после обнаружения начала образования осадка гидратированного оксида родия(III) (происходило увеличение фонового поглощения во всем спектральном диапазоне).

Аналогичный эксперимент проводили при комнатной температуре с раствором K₃[RhCl₆]·H₂O в NaOH (C(Rh) = 0.005M, C(NaOH) = 2M). В течение всего эксперимента (8 часов) раствор оставался прозрачным, а фоновое поглощение не возрастало.

Таблица 10

Экспериментальные условия, использованные для изучения поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) в NaOH спектрофотометрическими методами

C(Rh) (ммоль/л)	C(NaOH) (моль/л)	I(моль/л)	Δt, мин	T, °C
2.1	2.0	2.0	3	60
2.1	1.0	1.0	3	60
2.1	1.5	1.5	3	60
4.1	2.0	2.0	3	60
1.0	2.0	2.0	4	60
2.1	2.0	2.0	5	50
2.1	2.0	2.0	3	70
5.0	2.0	2.0	10	60
4.8	1.0	1.0	10	60
4.7	1	4.0	10	60
4.9	2.0	2.0	10	40
5.2	5.2	5.0	10	60
5.1	2.0	2.0	10	20
9.5	2.1	2.1	10	60

Навеска K₃[RhCl₆]·H₂O растворяли в NaOH заданной концентрации (в некоторых случаях для создания высокой ионной силы применяли NaClO₄) для получения раствора с известной концентрацией родия (концентрации растворов указаны в Табл. 10). После полного растворения исходного вещества раствор выдерживали в течение около 30 мин для того, чтобы полностью заместить хлоридные лиганды (контроль осуществлялся по электронным спектрам растворов). Полученная смесь распределяли по эппендорфам, которые помещали в термостат с заданной температурой. Через равные промежутки

времени эппендорфы вынимали из термостата и охлаждали в воде со льдом. После охлаждения растворы разбавляли в 20 раз таким раствором щелочи, в котором они были приготовлены, и записывали их электронные спектры. Спектры растворов с концентрацией родия <0.004 М записывали в 1 мм кювете без предварительного разбавления. Полученная зависимость поглощения от времени была использована для оценки зависимости скорости поликонденсации от различных условий.

2.5. Изучение состава щелочных растворов хлорокомплексов родия(III) методом капиллярного зонного электрофореза

Готовили растворы $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ в NaOH различной концентрации и выдерживали их в течение 30 мин при комнатной температуре, а затем прогревали их в течение определенного времени при заданной температуре. По истечении нужного времени к раствору добавляли двукратный по отношению к родию избыток $Sr(NO_3)_2$, растворенного в воде, в результате чего из раствора выпадал желтый осадок, а сам раствор становился бесцветным. Полученный осадок отделяли центрифугированием и промывали несколько раз дистиллированной водой для очистки от избытка NaOH и $Sr(NO_3)_2$, затем твердое вещество высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученный образец растворяли в 0.1М $HClO_4$ и использовали для проведения анализа методом КЗЭ в оптимальных условиях, описанных выше. Для приготовления раствора, содержащего полядерные комплексы с добавкой $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ 10 ммоль $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ добавляли к хлорнокислому раствору гидроксородиатов(III) стронция. Перед использованием капилляр подготавливали промыванием 0.1М HCl, деионизованной водой, NaOH, водой и в конце фоновым электролитом pH = 3 в заданном порядке, после чего заполняли фоновым электролитом, использованным для анализа. Все растворы фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм перед введением в капилляр.

2.6. Исследование каталитической активности нанесенных гидроксокомплексов родия в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид

2.6.1. Приготовление щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III)

Раствор М. 74.3 мг $K_3RhCl_6 \cdot H_2O$ растворяли в 33 мл 2М NaOH, полученный раствор ($C(Rh) = 5$ mM) выдерживали при комнатной температуре в течение около 30 мин

для полной конверсии $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$. Полноту замещения контролировали наблюдениями за электронным спектром раствора.

Раствор П. Раствор М прогревали при 60°C на водяной бане в течение 30 минут для получения смеси полиядерных гидроксокомплексов родия(III). После протекания реакции раствор быстро охлаждали во льду для остановки реакции поликонденсации.

Состав растворов был определен методом КЗЭ по методике, описанной в предыдущем пункте. Для подготовки проб дополнительно были приготовлены идентичные растворы с уменьшенной загрузкой родия. Для количественной идентификации форм родия использовали ICP-MS спектрометр, откалиброванный по раствору $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в воде.

2.6.2. Нанесение гидроксородиатов на Al_2O_3

Al_2O_3 (842 мг) диспергировали при интенсивном перемешивании в **Растворе М** или **Растворе П**, полученном на предыдущем этапе. Продолжая перемешивать дисперсию, добавляли по каплям водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (90 мг в 20 мл). Катализатор, содержащий 2 мол% родия отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой для очистки от избытка NaOH и высушивали в вакууме при комнатной температуре. **Катализатор М** и **Катализатор П** получены осаждением из **Раствора М** и **Раствора П** соответственно.

2.6.3. Методика проведения каталитического эксперимента

100 мг (0.825 ммоль) PhCHNOH , 90 мг **Катализатора М** или **Катализатора П** (2 мол.% Rh) и 10 мл воды помещали в тefлоновый автоклав и перемешивали магнитным якорем. Автоклав был нагрет до 140°C в бане с силиконовым маслом в течение заданного времени, которое варьировалось от 2 до 24 часов. По прошествии заданного времени автоклав охлаждали до комнатной температуры, а катализатор отделяли фильтрованием. Фильтрат разбавляли водой до 25 мл, после этого состав смеси анализировали методом ВЭЖХ.

Глава 3. Результаты и их обсуждения

3.1. *Общие сведения о гидролизе хлорокомплексов родия(III) в сильнощелочных растворах*

В качестве исходных соединений для изучения гидролиза хлорокомплексов были выбраны $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (для простоты далее в тексте будет использоваться $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$) и

$K_2[RhCl_5(H_2O)]$. Эти вещества могут выступать в качестве весовой формы, поскольку они имеют известную кристаллическую структуру и не изменяют свою массу в процессе хранения.

При растворении $K_3[RhCl_6]$ или $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ в концентрированных щелочных растворах ($pH > 13$) в более чем двадцатикратном избытке щелочи по отношению к родию, происходит постепенное изменение окраски раствора с красного на желтый (Рис. 12). Интересно отметить, что скорость изменения окраски заметно уменьшается при высоких концентрациях NaOH. Кроме изменения окраски в 0.1M NaOH наблюдается образование осадка через некоторое время. Растворы $K_3[RhCl_6]$ с концентрацией NaOH более 1M сохраняют прозрачность более чем сутки, при этом постепенно растворы темнеют. Для изучения процессов, которые наблюдаются в растворе, мы использовали метод электронной спектроскопии.

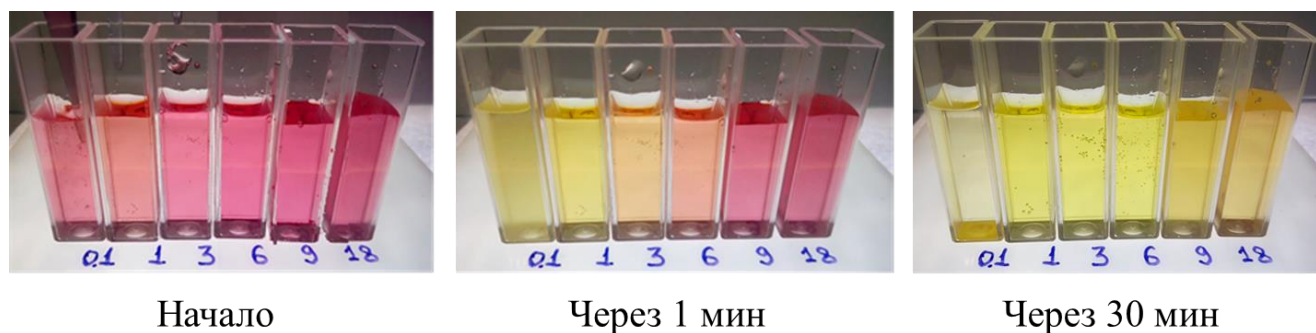


Рис. 12. Фотографии растворов K_3RhCl_6 при различной концентрации NaOH (указана под каждой кюветой в моль/л) на некоторых этапах гидролиза. $C(Rh) = 5$ ммоль/л, $T \sim 30^\circ C$

В качестве отправной точки исследования был приготовлен раствор, содержащий 0.005M $K_3[RhCl_6]$ и 2M NaOH ($C_{Rh}:C_{NaOH}=400$), изменение спектра которого в ходе гидролиза при комнатной температуре представлено на Рис. 13. На себя обращает внимание быстрое уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом на 523 нм, соответствующее гипсохромному сдвигу d-d полосы переноса родия(III) примерно на 110 нм с появлением нескольких изобестических точек на 327, 400, 430 и 473 нм. Обнаруженное изменение спектра щелочного раствора $K_3[RhCl_6]$ может быть объяснено замещением хлоридных лигандов в координационной сфере родия(III) на гидроксидные, чье поле создает большее расщепление d уровней центральных атомов родия(III), вызывая таким образом указанный гипсохромный сдвиг полос d-d переходов.

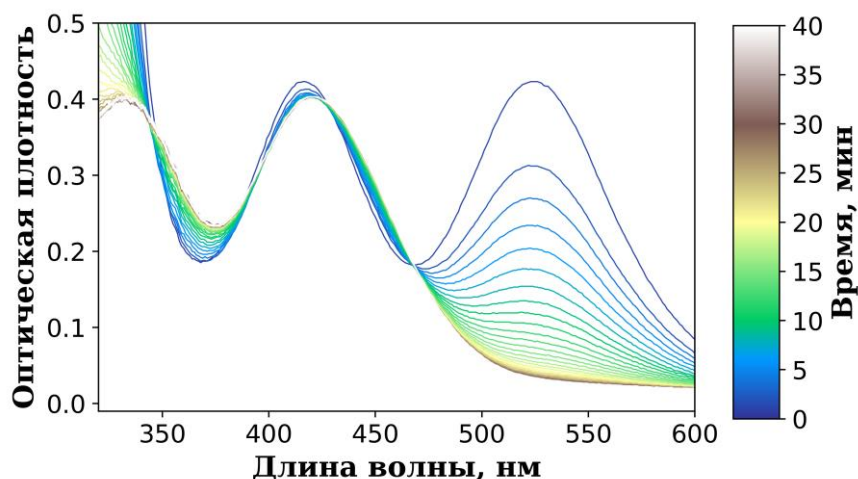


Рис. 13. Изменение спектра раствора 3.85 ммоль/л $K_3[RhCl_6]$ в 1.085M NaOH в течение первых 30 мин гидролиза при 20°C ($l = 1$ см)

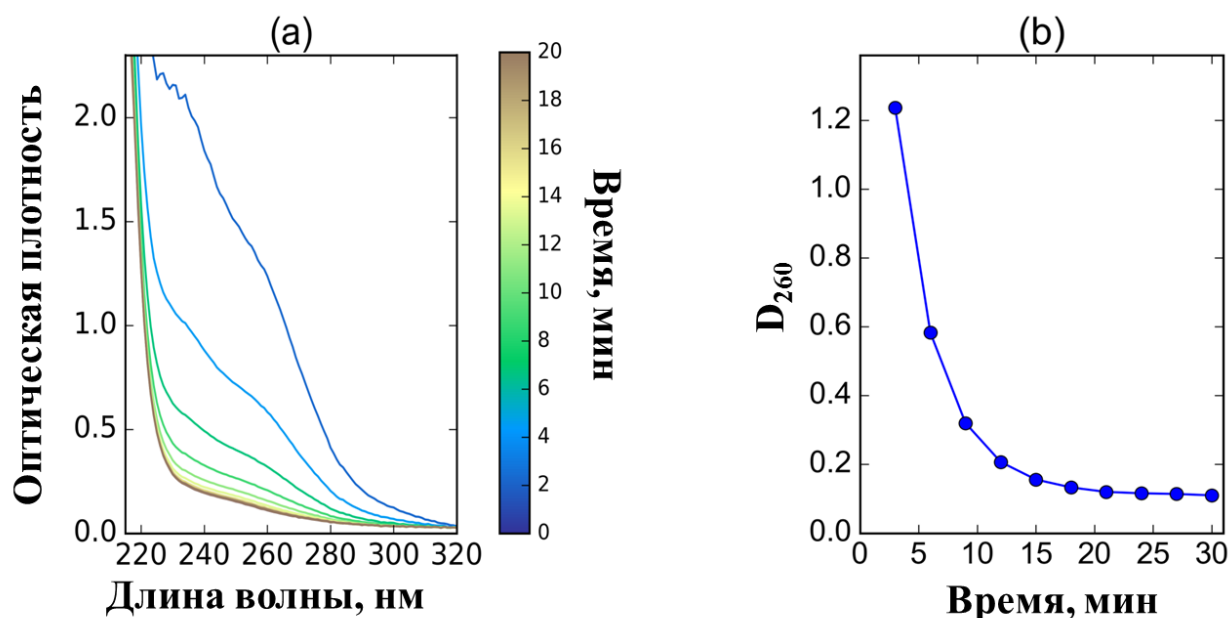


Рис. 14. (а) Изменение спектра раствора 10^{-2} ммоль/л $K_3[RhCl_6]$ в 1.085M NaOH во времени при 20°C ($l = 1$ см); (б) уменьшение интенсивности ППЗ Rh-Cl в зависимости от времени в тех же условиях ($\lambda = 260$ нм)

В более разбавленных щелочных растворах $K_3[RhCl_6]$ с концентрацией родия около 10^{-2} ммоль/л возможно наблюдать уменьшение поглощения в области полосы переноса заряда с родия на хлоридный лиганд (Рис. 14 (а)), что подтверждает протекание реакции замещения $\{Rh-Cl\} \rightarrow \{Rh-OH\}$. Кривая изменения поглощения на длине волны 260 нм (Рис. 14 (б)) выходит на плато, указывая на то, что реакция достигает некоторого конечного состояния.

Согласно данным [1,2], основанным на результатах EXAFS-спектроскопии, конечным состоянием могут быть комплексы состава $[Rh(OH)_6]^{3-}$, однако данная гипотеза не была подтверждена другими методами. Чтобы проверить это предположение, нами была

проведена серия экспериментов. Во-первых, был приготовлен раствор $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в 1М NaOH из соли $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [86]. Спектр полученного раствора в области 300-550 нм идентичен спектру конечного состояния раствора $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в 1М NaOH (Рис. 15), подтверждая тем самым, что в его состав входят только комплексные анионы $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, образующиеся согласно уравнению 1:

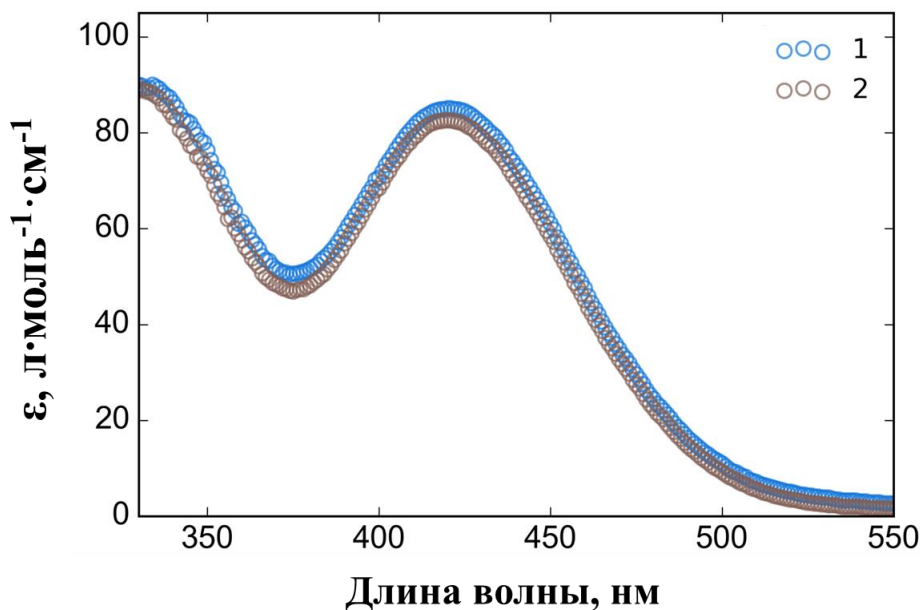


Рис. 15. 1 – спектр желтого щелочного раствора $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$, 2 – спектр раствора $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ в 1М NaOH

Во-вторых, для дополнительного подтверждения полноты замещения, было измерено содержание хлорид-анионов в растворе после реакции с помощью ион-селективного электрода. Обнаруженное мольное соотношение хлорид-анионов к родию составило 5.95 ± 0.06 , т.е. оно равно отношению $\text{Cl}:\text{Rh}$ в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Это свидетельствует о том, что все хлоридные лиганды действительно покинули координационную сферу родия после выдерживания $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в 1М NaOH. Таким образом, было показано, что изменение окраски растворов с красной на желтую объясняется замещением хлоридных лигандов на гидроксидные с образованием мооядерного комплекса $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Процесс гидролиза $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ не заканчивается образованием $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, и, как было указано выше, щелочные растворы $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ после перехода окраски в желтую постепенно темнеют, а через несколько дней в них наблюдается образование осадка.

При наблюдении за изменением спектров раствора во время этого процесса видно увеличение поглощения в УФ-области (Рис. 16).

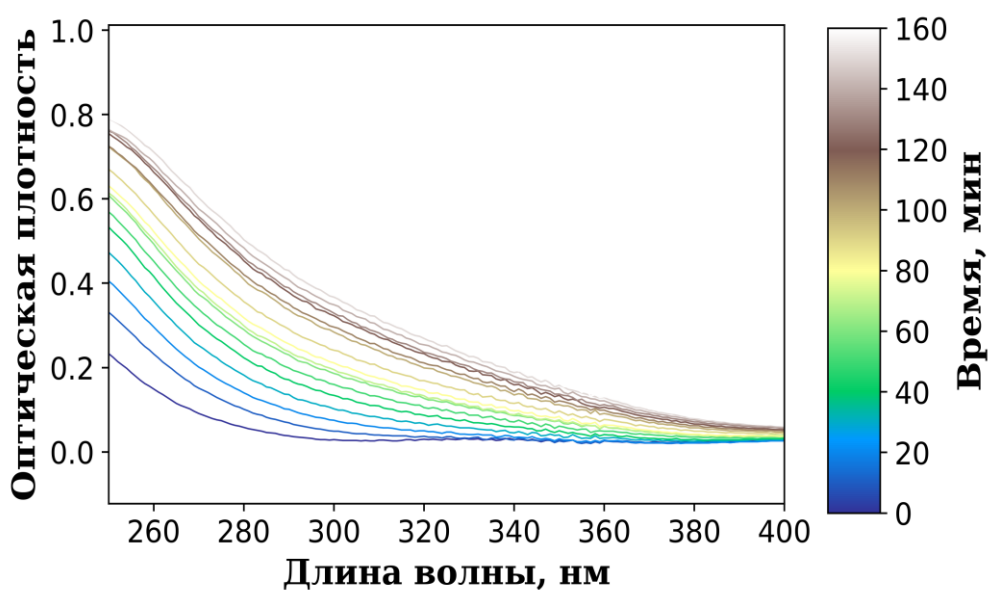


Рис. 16. Изменение электронных спектров поглощения во время поликонденсации ($C(\text{NaOH}) = 2\text{M}$, $C(\text{Rh}^{3+}) = 0.005\text{M}$, $T = 60^\circ\text{C}$. Проба разбавлена в 20 раз

Увеличение поглощения в ближней УФ-области можно объяснить протеканием процессов поликонденсации. Ранее в аналогичных условиях [25], были получены предшественники аквагидрокомплексов с мостиковыми гидроксолигандами из $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ [25], которые имеют интенсивные полосы переноса заряда Rh- μOH с максимумами в диапазоне 240-250 нм. Эта полоса сохраняется при переходе в щелочные условия, поэтому мостиковых гидроксолиганда, выступают в данном случае хромофорной группой.

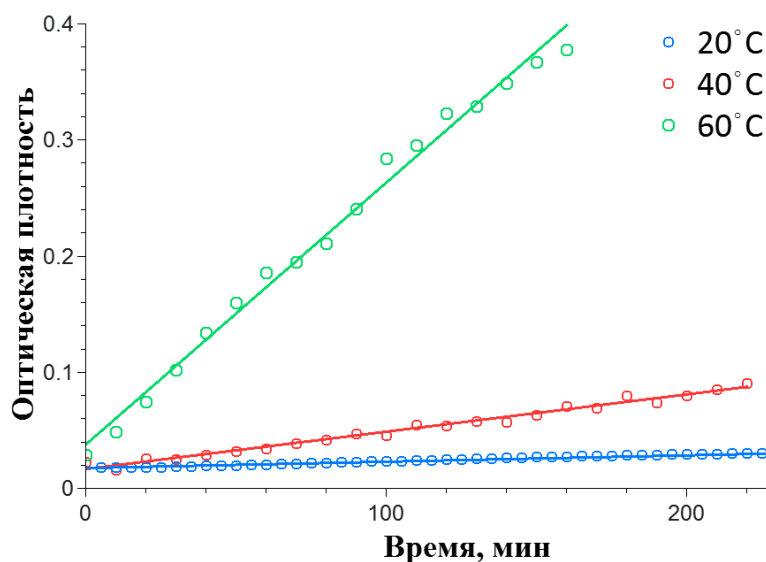


Рис. 17. Зависимость оптической плотности на 300 нм раствора 0.005M $K_3[RhCl_6]$ в 2M NaOH, разбавленного в 20 раз при различной температуре после 30 мин выдерживания при 20°C

Следует обратить внимание на тот факт, что для заметного протекания процесса поликонденсации растворы необходимо либо выдерживать длительное время (более суток в 1M NaOH при комнатной температуре), либо нагревать (Рис. 17). Из этого можно сделать вывод, что при достаточно высокой концентрации щелочи в растворе скорость процесса поликонденсации в несколько раз ниже, чем скорость замещения хлоридных лигандов на гидроксидные, что позволяет изучать последовательно сначала процесс замещения, а затем поликонденсацию.

3.2. *Исследование процесса замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в $[RhCl_6]^{3-}$*

Принимая во внимание известную кинетическую инертность d^6 комплексов родия(III), наблюдаемая в щелочных растворах скорость замещения хлоридных лигандов на гидроксидные необычайно высока. Для сравнения, в кислых растворах хлорокомплексы родия(III) гидролизуются заметно медленнее, (Рис. 18), а конечным состоянием является равновесная смесь аквахлорокомплексов, состав которой зависит от экспериментальных условий [87]. В этой связи было интересно провести систематическое исследование процесса образования $[Rh(OH)_6]^{3-}$ в щелочных растворах хлорокомплексов родия. Для этого нами были проведены кинетические исследования, а детали механизма реакции были получены из квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности.

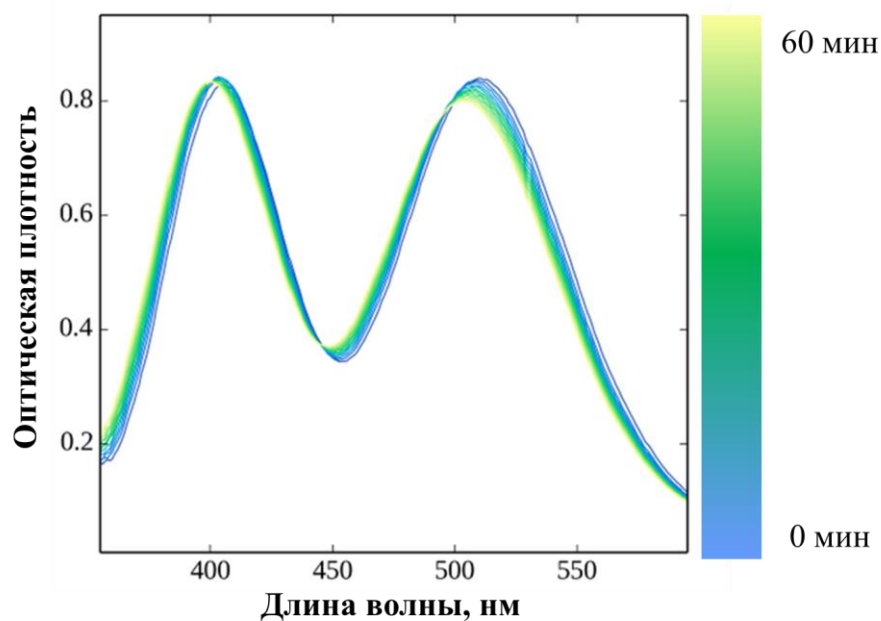


Рис. 18. Изменение спектра раствора 8.2 ммоль/л $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в 2М HClO_4 при 20°C

Поскольку процесс замещения лигандов протекает быстро при комнатной, а тем более при повышенной температуре, его исследование проводили при пониженной температуре в диапазоне 5-15°C. Диапазон концентрации щелочи (0.5-2М) был выбран таким, чтобы реакция протекала на достаточную глубину (около 50-80%) за приемлемое время (15-20 минут) и при этом не осложнялась поликонденсацией. Для поддержания ионного фона использовался нитрат натрия. Для уменьшения статистических погрешностей, для каждой условий готовили один «исходный раствор» K_3RhCl_6 , который между экспериментами хранился в воде со льдом для замедления процесса аквакации $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. В серии кинетических экспериментов растворы $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ и NaOH смешивались, и ход реакции (1), отслеживался регистрацией поглощения на длине волны 523 нм, которая соответствует одному из максимумов поглощения $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, а поглощение конечной формы $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ на данной длине волны незначительно. В качестве примера на Рис. 19 представлена серия кинетических кривых, полученных для раствора с $C(\text{Rh}) = 7.6 \cdot \text{ммоль/л}$ в 1М NaOH .

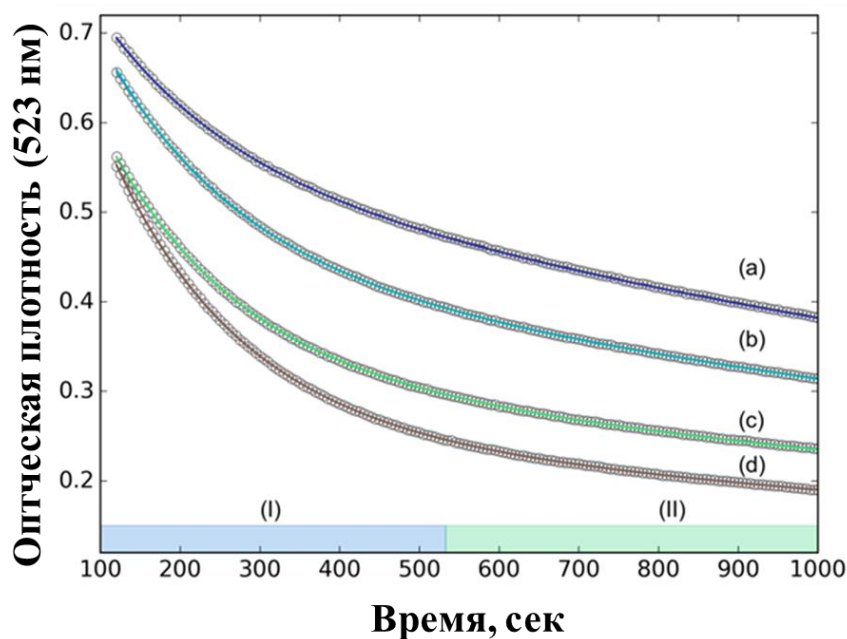


Рис. 19. Типичный вид кинетических кривых ($T = 8.5^{\circ}\text{C}$, $C(\text{Rh}) = 7.6 \cdot \text{ммоль/л}$, $C(\text{NaOH}) = 1.09\text{M}$). Кривые располагаются сверху вниз по времени выдерживания сходного раствора $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$: «исходный раствор» (a), «исходный раствор» после 20 мин хранения при 0°C (b), «исходный раствор» после 40 мин хранения при 0°C (c), «исходный раствор» после 60 мин хранения при 0°C (d)

Экспериментальные данные обозначены знаками «○», линиями поверх этих знаков обозначены результаты полнопрофильной аппроксимации

В ходе экспериментов было обнаружено, что изобестические точки, наблюдаемые в спектрах во время реакции $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, сохраняют свое положение только для свежеприготовленного «исходного раствора» $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ (Рис. 14). Это связано с тем, что спектр щелочного раствора в данном случае является суперпозицией спектров $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$.

При использовании «исходного раствора», выдержанного более 20 мин, наблюдается дрейф изобестических точек, который, однако, при детальном рассмотрении, замедляется со временем, а через некоторое время и вовсе прекращается. Кроме этого, кинетические кривые на Рис. 19 не пересекаются, и уменьшаются с каждым повторением эксперимента. Это связано с тем, что предотвратить акватацию $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [88] нельзя даже понижением температуры «исходного раствора» до 0°C . В связи с этим в щелочном растворе сосуществуют как $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, так и $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$, соотношение которых меняется со временем хранения «исходного раствора». Интересно отметить, что увеличение содержания $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ приводит к ускорению гидролиза, что свидетельствует о большей реакционной способности этого комплекса.

В итоге, на полученных кривых можно выделить 2 участка:

(I). Первый участок определяется быстрым расходом $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$, полученному в результате депротонирования накопленного в исходном растворе $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [42]; вклад расхода $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ незначителен.

(II). Второй участок определяется расходом $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, после снижения концентрации $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$; можно обратить внимание, что кривые на этом участке практически параллельны друг другу, а поглощение спадает заметно медленнее, чем на первом участке.

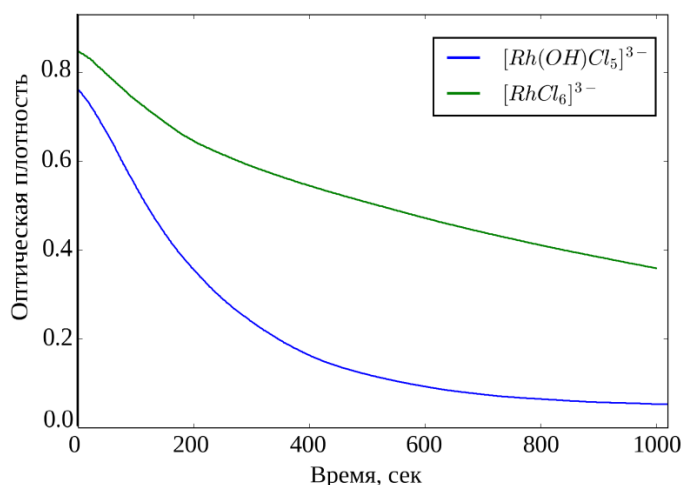


Рис. 20. Зависимость D_{523} от t для щелочных растворов $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ и $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ ($T = 8.5^\circ\text{C}$, $C(\text{Rh}) = 7.6$ ммоль/л)

Разница в скоростях гидролиза подтверждается сравнением кинетических кривых гидролиза $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ и $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в идентичных условиях (Рис. 20), полученных наблюдением за изменением поглощения на длине волны 523 нм. Проведенный эксперимент показывает, что введение гидроксолиганда во внутреннюю координационную сферу родия лабилизирует ее для дальнейшего замещения, что само по себе является интересным наблюдением. С этой точки зрения, становится понятным, почему комплексы состава $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$ ($n = 2..5$) находятся вне пределов обнаружения на протяжении реакции.

Исходя из полученных данных, для щелочного гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ была предложена двухстадийная кинетическая модель (Рис. 21) описываемая системой дифференциальных уравнений (2), где D_Σ - оптическая плотность раствора, а ε - коэффициенты экстинкции комплексных форм родия. На первой стадии $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ расходуется с константой скорости k_1 с образованием $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$. Полученный комплекс претерпевает быстрое

замещение оставшихся хлоридных лигандов, которое было объединено в одну стадию с константой скорости k_2 .

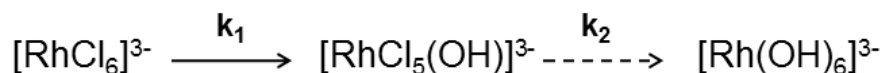


Рис. 21. Кинетическая модель реакции щелочного гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

$$\begin{aligned} \frac{dD_\Sigma}{dt} &= -k_1 [\text{RhCl}_6^{3-}] (\varepsilon_{\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}} - \varepsilon_{\text{RhCl}_6^{3-}}) + k_2 [\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] (\varepsilon_{\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}} - \varepsilon_{\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}}) \\ \frac{d[\text{RhCl}_6^{3-}]}{dt} &= -k_1 [\text{RhCl}_6^{3-}] \\ \frac{d[\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}]}{dt} &= k_1 [\text{RhCl}_6^{3-}] - k_2 [\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] \\ \frac{d[\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}]}{dt} &= k_2 [\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] \\ D_\Sigma &= \varepsilon_{\text{RhCl}_6^{3-}} [\text{RhCl}_6^{3-}] + \varepsilon_{\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}} [\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] + \varepsilon_{\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}} [\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}] \end{aligned} \quad (2)$$

Большой избыток концентрации щелочи по отношению к родию позволил использовать приближение псевдопервого порядка реакции, при котором концентрация щелочи считалась постоянной и входила в константу. Кроме того, поскольку в ходе реакции концентрация хлорида находится в большом недостатке по отношению к содержанию гидроксид-анионов, вклад процессов аниции в скорость реакции пренебрежимо мал, и реакция считалась необратимой.

Следует отметить, что кривая расходования $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (Рис. 18) не может быть аппроксимирована простым экспоненциальным затуханием, в то время как кривая расходования $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ может. Этот факт является дополнительным подтверждением, того что замещение в $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ с образованием $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ может быть рассмотрено как одна ступень. Согласно предложенной математической модели была проведена полнопрофильная аппроксимация экспериментальных данных (кинетических кривых) численным решением соответствующей системы дифференциальных уравнений (2). Для проведения расчета использовались 3-4 кривые, полученные для одного исходного раствора $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$. Такая обработка позволяла достичь приемлемой точности и проверить воспроизводимость результатов.

Таблица 12

Значения констант скоростей для двух ступеней гидролиза, рассчитанных из экспериментальных данных для растворов с различной концентрацией родия. $T = 11.7^\circ\text{C}$, $C(\text{NaOH}) = 0.651\text{M}$

$C(\text{Rh})$, ммол/л	k_1 , $\text{c}^{-1} \cdot 10^{-4}$	k_2 , $\text{c}^{-1} \cdot 10^{-3}$
4.0	3.2 ± 0.1	5.20 ± 0.07
7.6	3.4 ± 0.1	5.21 ± 0.05
12.5	3.3 ± 0.1	5.25 ± 0.08

Таблица 13

Значения констант скорости k_1 и k_2 (каждое значение получено путем усреднения констант для следующих концентраций родия: 4.0, 7.6 и 12.5 ммоль/л)

T , $^\circ\text{C}$	$C(\text{NaOH})$, М	k_1 , $\text{c}^{-1} \cdot 10^{-4}$	k_2 , $\text{c}^{-1} \cdot 10^{-3}$
8.5	0.434	1.5 ± 0.05	2.71 ± 0.03
11.7	0.434	2.4 ± 0.1	4.45 ± 0.05
15.3	0.434	4.4 ± 0.1	7.40 ± 0.03
5.5	0.651	1.1 ± 0.1	2.03 ± 0.06
8.5	0.651	1.9 ± 0.2	3.01 ± 0.02
11.7	0.651	3.3 ± 0.1	5.22 ± 0.07
15.3	0.651	5.4 ± 0.3	8.50 ± 0.08
5.5	0.868	1.5 ± 0.1	2.3 ± 0.1
8.5	0.868	2.25 ± 0.06	3.40 ± 0.05
11.7	0.868	4.01 ± 0.04	5.71 ± 0.02
15.3	0.868	6.8 ± 0.3	9.39 ± 0.03
5.5	1.085	2.0 ± 0.1	2.66 ± 0.05
8.5	1.085	3.0 ± 0.06	4.1 ± 0.1
11.7	1.085	5.4 ± 0.1	6.50 ± 0.03
15.3	1.085	9.0 ± 0.1	11.3 ± 0.2

Рассчитанные значения констант k_1 и k_2 не проявляют зависимости от концентрации родия (пример в Табл. 12), поэтому для дальнейших расчетов константы, найденные для разных концентраций родия были усреднены, полученные значения представлены в Табл. 13. Поскольку соотношение k_1/k_2 для всех экспериментальных условий было около 15-20, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ быстро расходуется (область (I) на Рис. 18) до достижения своей квазистационарной концентрации, которая стремится к 0, как видно на Рис. 22. В связи с этим, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$, а также и другие хлорогидроксикомплексы, не вносят вклад в спектр раствора. Этим объясняется наличие наблюдаемых ранее изобестических точек даже в растворах, приготовленных из выдержанного «исходного раствора» спустя некоторое время реакции.

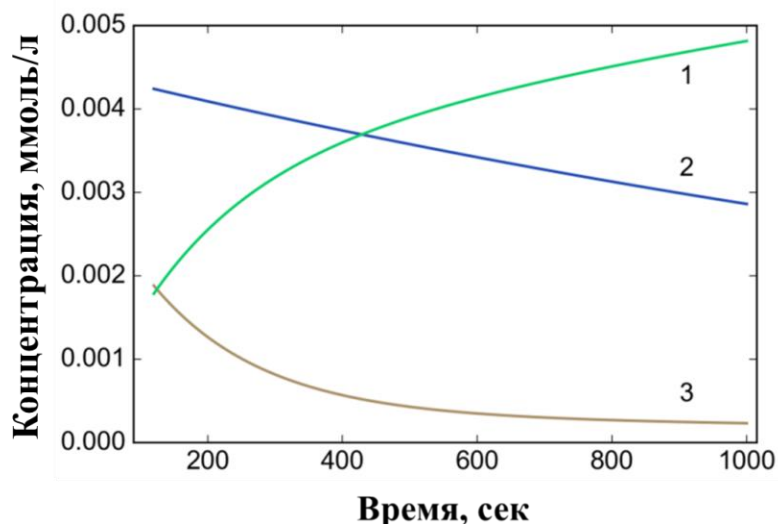


Рис. 22. Зависимость концентрации комплексов родия (1 – $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, 2 – $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, 3 – $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$) от времени в реакции (1), рассчитанная из полученных значений констант скорости k_1 и k_2
Условия: $C(\text{Rh}) = 7.6 \text{ мМ}$, $C(\text{NaOH}) = 1.085 \text{ М}$, $T = 8.5^\circ\text{C}$, Свежеприготовленный «исходный раствор»

Путем линеаризации (Рис. П2 и П3) полученных констант k_1 и k_2 в координатах Эйринга (3) были получены параметры активации, которые представлены в Табл. 13.1 и 13.2.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3)$$

Предполагалось, что трансмиссионный коэффициент χ в уравнении Эйринга равен единице. Согласно полученным данным, величины ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger не проявляли зависимости от концентрации гидроксид-аниона. Это свидетельствует о том, что механизм реакции не изменялся во всем диапазоне исследованных условий. В Табл. 14.1 и 14.2 приведены их средние значения этих величин, использованные для дальнейшего обсуждения: $\Delta H^\ddagger(k_1) = 105 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger(k_1) = 59 \pm 10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger(k_2) = 96 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger(k_2) = 49 \pm 10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Положительное значение ΔS^\ddagger для обеих констант k_1 и k_2 предполагает, что замещение лигандов протекает по диссоциативному механизму (D). Также, в поддержку диссоциативного механизма указывает хорошее соответствие значений k_1 и ΔH^\ddagger , рассчитанное здесь для щелочного раствора и ранее для активации $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в кислом растворе, где D-механизм был предложен более предпочтительным на основании измерений объема активации ΔV^\ddagger [87,89].

Таблица 14.1

Параметры активации замещения первого хлоридного лиганда

$C(\text{NaOH}), \text{M}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0.434	106±4	60±10
0.651	106±4	61±10
0.868	104±3	57±9
1.085	103±4	56±10
Среднее	105±4	59±10

Таблица 14.2

Параметры активации второй степени замещения хлоридных лигандов

$C(\text{NaOH}), \text{M}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0.434	97±3	52±7
0.651	96±2	49±7
0.868	95±3	45±10
1.085	95±2	47±8
Среднее	96±4	49±10

Образование $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ из $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ может протекать по двум параллельным маршрутам (Рис. 23):

- 1) замещение хлоридного лиганда $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ на воду с последующим депротонированием координированной молекулы воды
- 2) непосредственная атака анионом OH^- центрального иона родия(III).

Из этого следует, что константа скорости k_1 может быть описана следующим уравнением 4:

$$k_1 = k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-] + k_{\text{aq}} \quad (4)$$

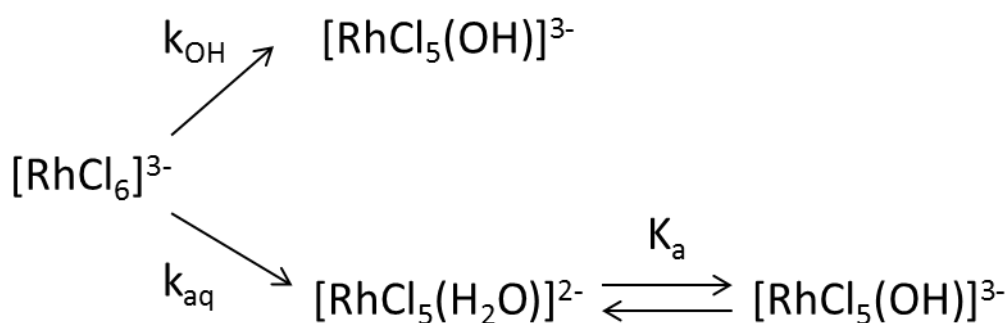


Рис. 23. Схема путей образования $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$

Зависимость k_1 от $C(\text{NaOH})$ хорошо описывается прямой линией, где пересечение с осью y находится в диапазоне около $5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (Рис. 24), что лишь немногим меньше, чем установленная ранее константа скорости аквакации k_{aq} ($4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при 15°C) [89]. Тем не менее, экстраполяция прямой в область низких значений pH может быть некорректной, поскольку из-за равновесия $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + \text{OH}^-$, комплекс $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ будет расходоваться на образование $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, и его реальная концентрация будет ниже той, которая может быть рассчитана из кинетического уравнения.

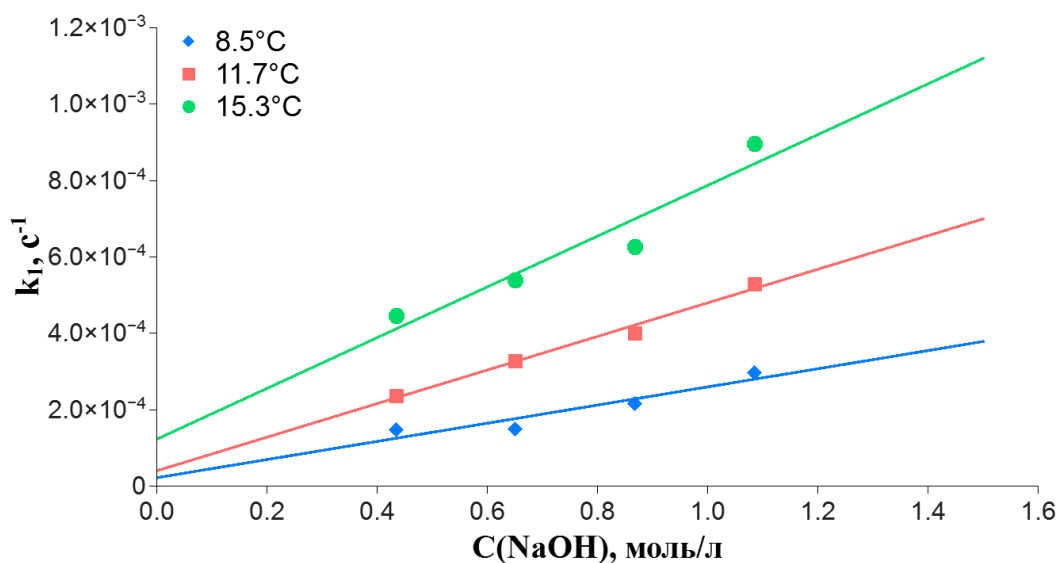


Рис. 24. Зависимость значений k_1 от $C(\text{NaOH})$

Предположение о том, что введение гидроксолиганда активирует координационную сферу родия согласуется с тем, что рассчитанное значение константы скорости k_2 в 15-20 раз выше, чем k_1 . Интересно отметить, что процессы аквакации в кислой среде, наоборот, замедляются с увеличением числа координированных молекул воды (Табл. 6). Для объяснения такой разницы между реакционной способностью $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ были проведены квантово-химические расчеты вероятного механизма реакции, и параметров переходных состояний, характеристичных этому механизму, в рамках теории функционала плотности.

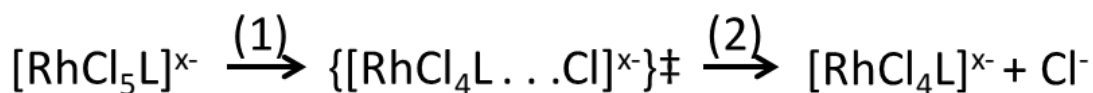
3.2.1. Моделирование механизма замещения лигандов в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в рамках теории функционала плотности

Как обсуждалось ранее, каждая стадия замещения хлоридных лигандов на воду в кинетически инертном комплексе $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ относительно медленная в кислой среде. Так, время полупревращения для замещения первого лиганда приблизительно равно 5 мину-

там, а каждый последующий шаг протекает медленнее примерно в 10 раз, в связи с чем требуется около 1 года для образования $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в кислотах при 25°C и нормальном давлении 1 атм. [90]. Напротив, в щелочных условия только первый хлоридный лиганд замещается на гидроксидный также медленно, как это происходит в кислой среде, после чего образовавшийся комплекс быстро претерпевает полное замещение оставшихся хлоридных лигандов, и комплекс $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ всего за 30 мин при 25°C и 1 атм. Столь большая разница в скоростях замещения после первой стадии может указывать на отличие механизмов замещения для этих двух систем, или на то, что при реализации одинакового механизма значения энергии Гиббса переходных состояний для реакции в щелочи более низкие, чем для реакции в воде.

Для выбора правильного механизма реакции, были рассмотрены нижеперечисленные факты. Образование семикоординированных переходных состояний на комплексах родия(III) наименее вероятно из-за электростатического отталкивания $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и OH^- , поэтому ассоциативный (A) и обменно-ассоциативный (I_a) механизмы не рассматривались. Более того, в работах [91–94], где были предложены механизмы A, I_a или I_d (обменно-диссоциативный), уходящий лиганд был либо нейтральным, либо противоположно-заряженным по отношению к комплексу. Тем не менее, в случае $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и OH^- скорость замещения хлоридного лиганда также зависит от концентрации свободного гидроксид-аниона, что вызывает необходимость рассматривать I_d наряду с оставшимся чистым диссоциативным D механизмом.

Для того, чтобы оценить, как различные лиганды (Cl^- , OH^- или H_2O) влияют на высоту энергетического барьера реакции замещения хлоридных лигандов, расчеты начинали с механизма D, который показан на Рис. 25, используя для тестов следующие комплексы: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Скорость-определяющим этапом в механизме D является образование первого переходного состояния, поэтому внимание было сфокусировано только на первой части механизма D, то есть на расчетах энергии для стадий (1) и (2) Рис. 25.



Стадия (1): Переходное состояние

Стадия (2): Образование 5-координированного состояния

Рис. 25. Схема замещения хлоридного лиганда по диссоциативному механизму

$L = \text{Cl}^-, \text{OH}^-$ или H_2O , $x = 2-$ или $3-$

DFT-расчеты оптимизированной геометрии с использованием функционала PBE-D3 для комплексов $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$, $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-3}$ ($n=0-6$) представлены на Рис. 26, 27 и 28. Сравнение рассчитанных длин связей с известными из кристаллических структур, представленное в Табл. 14, свидетельствует о высокой степени согласованности рассчитанной и экспериментальной геометрии. Полученные данные позволяют утверждать, что выбранная методика расчетов является точной, и это оправдывает корректность ее использования в случае частиц, для которых нет экспериментальных данных. Длина связи Rh-Cl для серии комплексов $[\text{RhCl}_5\text{L}]^{3-/2-}$ где *транс*-лиганд L - Cl^- , OH^- или H_2O равна 2.385, 2.444 или 2.325 Å соответственно (Рис. 26).

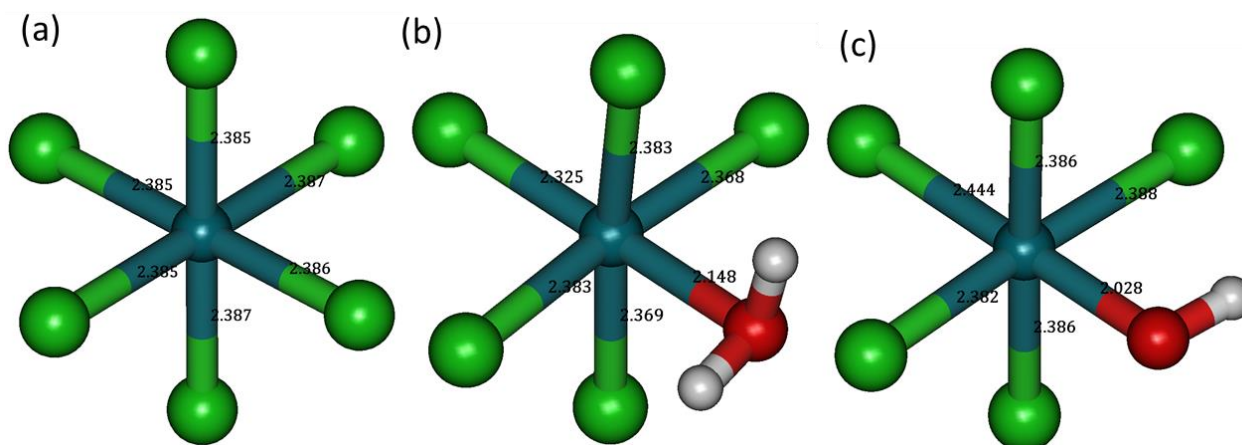


Рис. 26. Оптимизированные в рамках DFT равновесные структуры $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (a), $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ (b) и $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (c)

Когда OH-лиганд связан с родием(III), связь с Cl-лигандом в *транс*-положении удлиняется, и таким образом ослабляется по сравнению с $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Напротив, при координации воды связь Rh-Cl укорачивается и становится сильнее по сравнению с $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Подобные тенденции наблюдаются и в серии комплексов $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-3}$ ($n=0-5$) (Табл. 15, Рис. 27). Известно множество случаев, в которых была найдена корреляция силы связи и скорости реакции, т.е. более сильная связь M-L

будет уменьшать скорость обмена лигандов [95,96]. Это может быть одной из причин того, что скорость замещения хлоридных лигандов быстрее в серии $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$, и медленнее в серии $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-}$, когда вода или гидроксид находятся в транс-положении к уходящему хлориду, что согласуется с экспериментами и подтверждает наличие диссоциативного механизма.

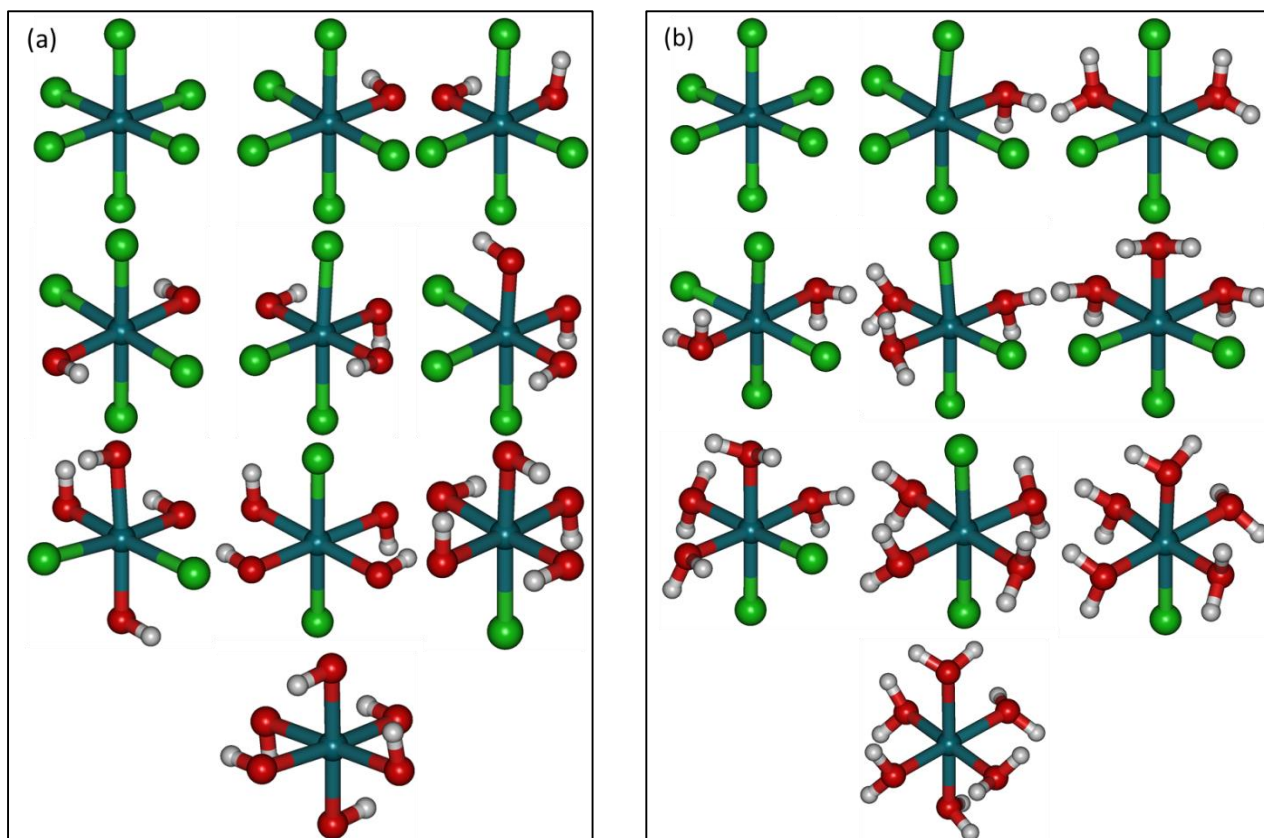


Рис. 27. Оптимизированные в рамках DFT равновесные структуры комплексов $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-}$, $n = 0 - 6$ (a) и $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-}$, $n = 0 - 6$ (b)

Таблица 15

Длины связей Rh-Cl и Rh-O в $[\text{RhCl}_n\text{L}_{6-n}]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ или OH^-) по данным РСА и согласно DFT расчетам. Обозначения *цис* (c) и *транс* (t) указывают на положение лиганда по отношению к лиганду того же типа

n(Cl ⁻)	Rh-Cl (Å)			Rh-O (Å)		
	XRD (H ₂ O)	DFT (H ₂ O)	DFT (OH)	XRD (H ₂ O)	DFT (H ₂ O)	DFT (OH)
6	2.35 [97]	2.39				
5	2.30 (t) 2.34 (c) [98]	2.32 (c) 2.38 (t)	2.39 (c) 2.44 (t)	2.09 [98]	2.15	2.03
4	2.30 (c) [99]	2.36 (c)	-	2.03 [86]	2.01	-
3, ос	-	2.30	2.45	-	2.12	2.03
3, гран	-	2.35 (c) 2.30 (t)	2.39 (c) 2.44 (t)	-	2.06(c) 2.13 (t)	2.08 (c) 2.03 (t)
0				2.01 [86]	2.01-2.04	-

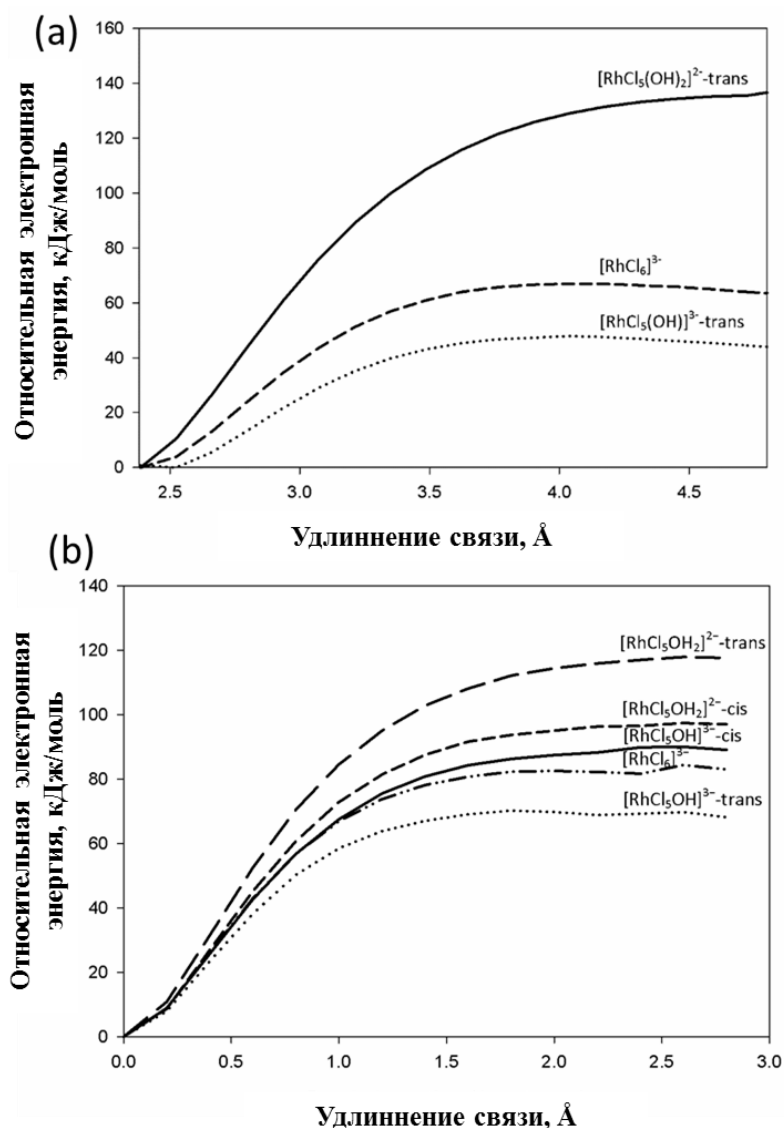


Рис. 28. DFT (PBE-D3) расчет зависимости электронной энергии переходного состояния с оптимизированной геометрией от длины связи Rh-Cl напротив Cl^- , H_2O и OH^- лигандов для $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (a); DFT (PBE-D3) расчет зависимости электронной энергии переходного состояния без оптимизации геометрии от длины связи Rh-Cl для уходящего хлоридного лиганда в цис- и транс- положениях к H_2O и OH^- (b)

Все энергии рассчитаны относительно электронной энергии соответствующего комплекса в основном состоянии с оптимизированной геометрией

Расчеты влияния координированных лигандов на активационные параметры осуществлялись для трех комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, в которых хлорид, гидроксид или вода находились в первом случае - транс-положении к уходящему хлориду, во втором случае - в цис-положении. Было сделано несколько расчетов, в которых связь Rh-Cl систематически увеличивалась, а энергия рассчитывалась для оптимизированных и неоптимизированных структур, для того, чтобы определить строение возможных переходных состояний (Рис. 28). После этого

структуры, подходящие для интересующих случаев (отщепление хлорида в *транс*-положении к хлориду, воде или гидроксиду), были использованы для нахождения переходных состояний, в которых фиксировалась единственная степень свободы – колебание уходящего лиганда от металла и обратно.

Когда Cl⁻, H₂O or OH⁻ координированы в *транс*-положение по отношению к уходящему хлориду, ΔH^\ddagger замещения в [RhCl₅(OH)]³⁻ примерно на 11 кДж·моль⁻¹ меньше, по сравнению с замещением в [RhCl₆]³⁻, что согласуется с экспериментальными данными – замещение хлорида протекает существенно быстрее, если в комплексе есть гидроксолиганд. Более того, ΔH^\ddagger замещения хлоридного лиганда, находящегося в *транс*-положении к воде ([RhCl₅(H₂O)]²⁻), на 66 и 77 кДж·моль⁻¹ выше, по сравнению с барьерами для замещения в [RhCl₆]³⁻ и [RhCl₅(OH)]³⁻ соответственно. С другой стороны, когда H₂O или OH⁻ находятся в *цис*-положении к уходящему хлориду, ΔH^\ddagger замещения в случае [RhCl₅(H₂O)]²⁻ примерно на 50 кДж·моль⁻¹ ниже, чем для *транс*-замещения, а в случае [RhCl₅(OH)]³⁻ наоборот примерно на 20 кДж·моль⁻¹ выше.

Полученные данные не только показывают, почему замещение хлоридных лигандов в кислой среде протекает значительно медленнее, чем в щелочной, но и дают более детальную информацию о стереохимическом пути дальнейшего замещения на воду или гидроксид-анион. Из экспериментальных данных известно, что последовательное замещение хлоридных лигандов в воде в [RhCl₆]³⁻ протекает в следующей последовательности: [RhCl₆]³⁻ → [RhCl₅(H₂O)]²⁻ → *цис*-[RhCl₄(H₂O)₂]⁻ [87,89]. На основании силы связи и рассчитанных энергетических барьеров ΔH^\ddagger (Рис. 28), образование *транс*-[RhCl₄(H₂O)₂]⁻ происходит на порядки медленнее, чем *цис*-[RhCl₄(H₂O)₂]⁻ и объясняет наблюдаемую экспериментальную последовательность. Напротив, когда замещение протекает в присутствии избытка гидроксид-анионов, результаты расчетов как с кинетической точки зрения, так и с точки зрения силы связывания, дают следующую последовательность замещения: [RhCl₆]³⁻ → [RhCl₅(OH)]³⁻ → *транс*-[RhCl₄(OH)₂]³⁻, то есть *транс-ос*, а не *транс-гран* путь.

Рассчитанное в рамках теории функционала плотности (функционал PBE-D3) значение ΔH^\ddagger для замещения первого хлоридного лиганда в [RhCl₆]³⁻ на 48 кДж·моль⁻¹ меньше найденного экспериментально. Более того, практически аналогичный результат был получен при использовании функционала B3LYP-D3 и неограниченных функционалов Кона-Шэма (UPBE-D3, UB3LYP-D3). Это может объясняться тем, что разрыв свя-

зи Rh-Cl рассматривался как гетеролитический. Все предложенные расчеты были выполнены с использованием современных методов симуляции растворителя (COSMO), поэтому для того, чтобы проверить как влияет моделирование растворителя на энергетические барьеры, был проведен еще ряд расчетов для газовой фазы, для тестов были выбраны $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ (Рис. 29).

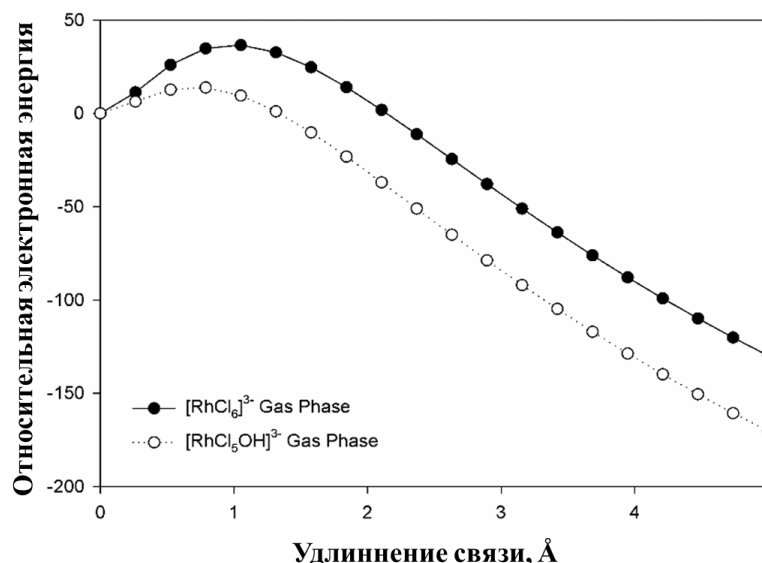


Рис. 29. DFT (PBE-D3) расчет зависимости электронной энергии переходного состояния без оптимизации геометрии от длины связи Rh-Cl для уходящего хлоридного лиганда в транс-положении к Cl и OH⁻ для $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ соответственно

Сравнение Рис. 28(b) и 29 показало наличие двух отличий:

- 1) Энергетический барьер ΔH^\ddagger образования переходных состояний в газовой фазе для $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ значительно ниже, 34 и 10 кДж·моль⁻¹, чем для $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, соответственно.
- 2) Распад шестикоординированного комплекса с образованием пятикоординированного и хлорид-аниона в газовой фазе является энергетически выгодным процессом, что в корне противоречит наблюдаемым экспериментальным данным.

В связи с этим можно сделать заключение, что моделирование поверхности потенциальной энергии необходимо проводить с учетом влияния растворителя, например, применяя моделирование методом COSMO. Это связано с тем, что сольватация комплексов внешними молекулами воды способствует уменьшению энергии заряженных

частиц, поэтому может способствовать значительным сдвигам энергий стабильных и переходных состояний друг относительно друга.

3.2.2. Влияние среды на скорость реакции замещения $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$

Как было отмечено при визуальном наблюдении (Рис. 11), реакция замещения с ростом концентрации щелочи замедляется, что становится особенно заметно при концентрации щелочи выше 6-8 моль/л. В тоже время, согласно теории Бренстеда-Бьеррума, при увеличении ионной силы должно наблюдаться увеличение скорости взаимодействия одноименно заряженных частиц, а на скорость реакции с участием хотя бы одной незаряженной частицы ионная сила вообще не должна влиять [100]. Это противоречие может быть объяснено ассоциацией ионов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ в сильнощелочных растворах. Плотный слой акваионов натрия создаёт упорядоченную сольватную оболочку вокруг $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, которая затрудняет перемещение частиц в ней и, таким образом, замедляет процессы замещения лигандов. Данное предположение подтверждается сравнением значений констант скорости гидролиза $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в 1М NaOH при различной ионной силой, создаваемой NaTf и KTf (Табл. 16). При увеличении ионной силы в 3.3 раза при сохранении катиона скорость первой ступени уменьшается почти в 2 раза, в то время как скорость второй ступени практически не изменяется (принимая во внимание ошибки измерений). Интересно отметить, что изменение иона с натрия на калий приводит к значительному уменьшению скорости реакции, что может указывать на более сложное взаимодействие комплексов со средой, чем простая сольватация комплексов.

Таблица 16

Зависимость скорости реакции замещения $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ от состава щелочного раствора.
 $C(\text{Rh}) = 0.0046 \text{ M}$, $T = 11.7^\circ\text{C}$

Условия	$k_1 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$
1.1М NaOH	3.6	5.7
1.1М NaOH 2.5М NaTf	1.7	6.6
1.1М KOH 2.5М KTf	0.61	2.1

Образование гидроксокомплексов из хлорокомплексов родия(III) сопровождается выходом хлорид-ионов в раствор, хотя это не учитывалось при расчетах констант ввиду большого избытка гидроксид-анионов. Для того, чтобы исследовать, как влияет наличие хлорид-анионов в растворе сопоставимой с щелочью концентрацией на скорость заме-

щения $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, были проведены дополнительные кинетические эксперименты были проведены в растворе 1.02M NaOH + 1M NaCl, $C(\text{Rh}^{3+}) = 7.57$ ммоль/л. Полученные из кинетических кривых значения констант скорости представлены в Табл. 17. Можно убедиться, что добавление хлорид-аниона в концентрации, сравнимой с концентрацией щелочи значительно уменьшает константы обоих процессов, причем скорость второй стадии уменьшается существенно. Найденное уменьшение скорости может быть объяснено как ионными эффектами, обнаруженными ранее, так и наличием обратного процесса анации хлорогидроксикомплексов. Сравнение констант скорости для 11.7°C показывает, что k_1 в растворе с высокой ионной силы в 2 раза меньше, однако k_2 , напротив, в 1.7 раз больше. Это показывает, что ионные эффекты оказывают не такое сильное влияние, как реакция анации, что особенно заметно для многостадийного второго этапа в предложенной кинетической модели. Незначительное замедление даже одной стадии из-за анации в данном случае суммируется и приводит к заметному снижению общей скорости реакции, по сравнению с одностадийным процессом.

Таблица 17

Константы скорости реакции $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в 1.02 M NaOH присутствии 1M NaCl

T, °C	C(NaCl), M	$k_1 \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
8.5	1	1.7 ± 0.2	3.1 ± 0.3
11.7	1	2.6 ± 0.2	3.8 ± 0.1
15.3	1	5.7 ± 0.1	6.5 ± 0.1

Как уже неоднократно упоминалось, аквагидратация хлорокомплексов родия(III) в кислых растворах приводит к равновесной смеси хлороаквакомплексов, а при наличии в растворах десятикратного и более избытка хлорид-ионов наблюдается равновесное существование только двух форм родия(III) – $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. В то же время, в щелочных водных растворах NaOH (1-2 моль/л) в присутствии насыщенного NaCl при замещении в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ протекает по тому же маршруту, что и в щелочи без добавления хлорида, и при этом при изменении спектра наблюдаются изобестические точки (Рис. 30). Однако в этом случае скорость реакции становится заметно ниже, что может быть как следствием ионных эффектов продемонстрированных на примере реакции в присутствии NaTf и KTf, так и наличием в системе обратного процесса – анации хлорогидроксикомплексов.

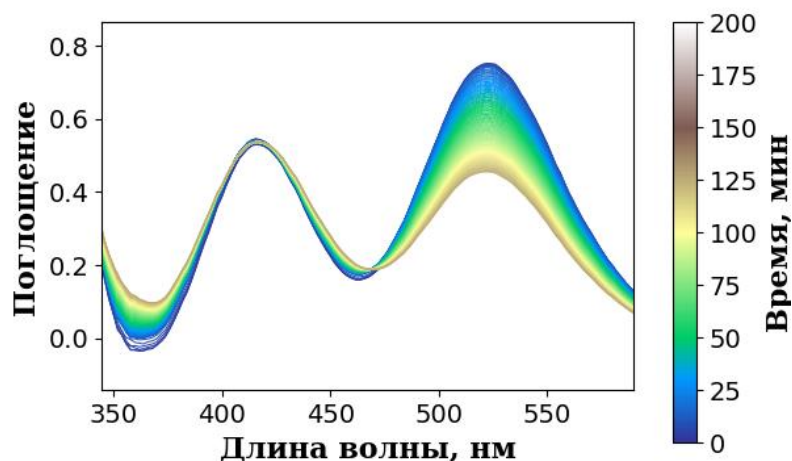


Рис. 30. Изменение спектра раствора 6.9 ммоль/л $K_3[RhCl_6]$ в 1.02M NaOH + NaCl_{нас} в течение первых 200 мин гидролиза при 8.5°C ($l = 1$ см)

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что замещение хлоридных лигандов в комплексе $[RhCl_6]^{3-}$ протекает количественно в избытке щелочи вне зависимости от того, содержится ли в среде избыточное количество хлорид-анионов или нет. С практической точки зрения, это означает, что для получения гидроксокомплексов можно обрабатывать щелочью непосредственно солянокислые растворы родия(III), без необходимости выделения из них соответствующих хлорокомплексов.

3.3. Гексагидроксородиаты(III) щелочноземельных металлов

Как было отмечено в литературном обзоре [27], добавление к щелочному раствору $[Rh(OH)_6]^{3-}$ солей щелочноземельных элементов приводит к образованию малорастворимых осадков гидроксородиатов щелочноземельных металлов, которые количественно выделяются из раствора в твердую фазу из-за своей низкой растворимости. В предыдущих исследованиях был предложен способ получения монокристаллических фаз этих солей с помощью гидротермальной обработки хлорокомплексов родия(III) в присутствии смеси гидроокисей щелочноземельных и щелочных элементов [9,10,12–15,58]. В настоящей работе было обнаружено, что добавление к выдержанному 30 мин при 20°C щелочному раствору $K_3[RhCl_6]$ нитратов ЩЗМ также приводит к выпадению осадков, однако они являются рентгеноаморфными. Для их укрупнения была применена гидротермальная перекристаллизация по разработанному ранее методу [101], которая позволила получать более крупные кристаллиты (Рис. 31). На представленной дифрактограмме видно, что полученное в ходе перекристаллизации соединение действительно является $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$ со структурой гидрогранатов, однако оно загрязнено примесной фазой

карбонатов, поскольку их образования не удастся избежать в столь основной среде из-за абсорбции CO_2 из воздуха. На Рис. 32 представлен КР-спектр $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ до и после перекристаллизации, на котором видно, что пики не меняют положение, однако претерпевают сужение в ходе перекристаллизации. Элементный анализ порошков до и после кристаллизации показал, что соотношение Rh:Sr не меняется в ходе реакции, поэтому можно сделать вывод, что мелкодисперсные фазы гидросордиатов ЦЗМ можно получать без применения гидротермальных методов синтеза.

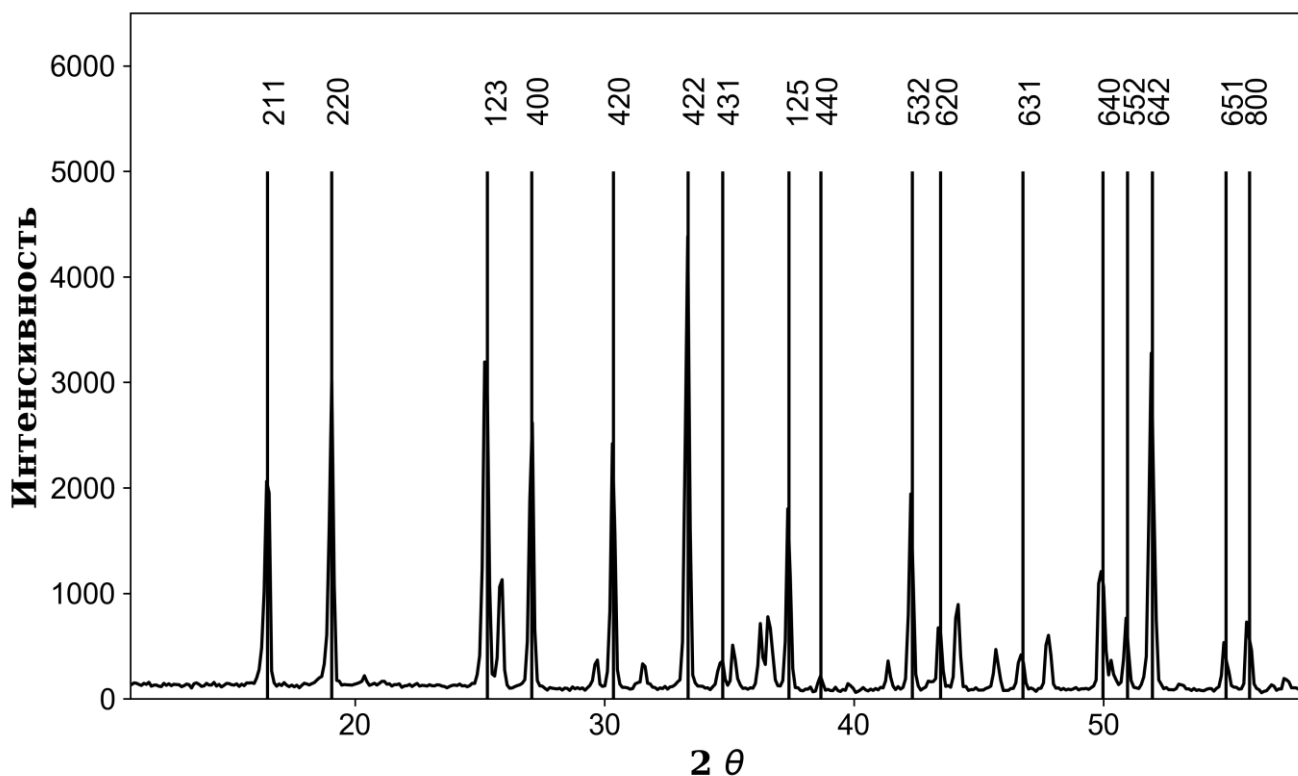


Рис. 31. Дифрактограмма соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ после гидротермальной перекристаллизации. Рефлексы гидрограната (PDF N 37-959) проиндексированы, их положение выделено вертикальными линиями

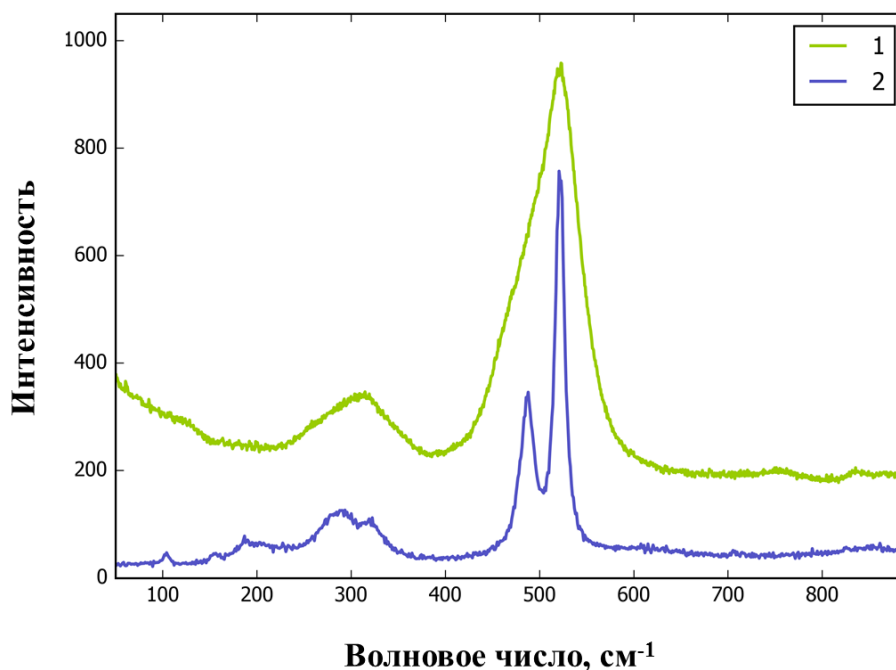


Рис. 32. КР-спектр $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ до гидротермальной перекристаллизации (1) в KOH/NaOH и после обработки (2)

Выделенные из щелочных растворов гидроксородиды(III) щелочноземельных элементов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Для получения образцов были использованы реактивы, максимально очищенные от CO_2 и карбонатов: бескарбонатный NaOH был приготовлен путем разбавления кипяченой дистиллированной водой насыщенного раствора NaOH , а для промывания также использовалась кипяченая дистиллированная вода. Однако даже такие подходы в большинстве случаев не могут служить гарантией полного отсутствия карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, хотя их количество может быть малозаметным благодаря предпринятым мерам.

Для микрофотографий было приготовлено 3 образца гидроксородидов, каждый из которых отличался катионной частью. Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографии представлены на Рис. 33. По полученным данным можно судить о том, что порошки солей образованы не ограниченными частицами малого размера (от 10 нм).

Наиболее дисперсными являются кальциевые гидроксородиды. На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, практически не удастся различить структуру или выделить какие-либо кристаллиты полученных солей. Морфология соединений представляет собой конгломераты частиц диаметром 10-

20 нм, т.е. фактически данные соли существуют в виде разупорядоченных наночастиц. Из-за этого их практически невозможно изучать методами рентгеновской дифракции, однако они могут выступать как вещества, имеющие развитую поверхность, что является необходимым в гетерогенном катализе.

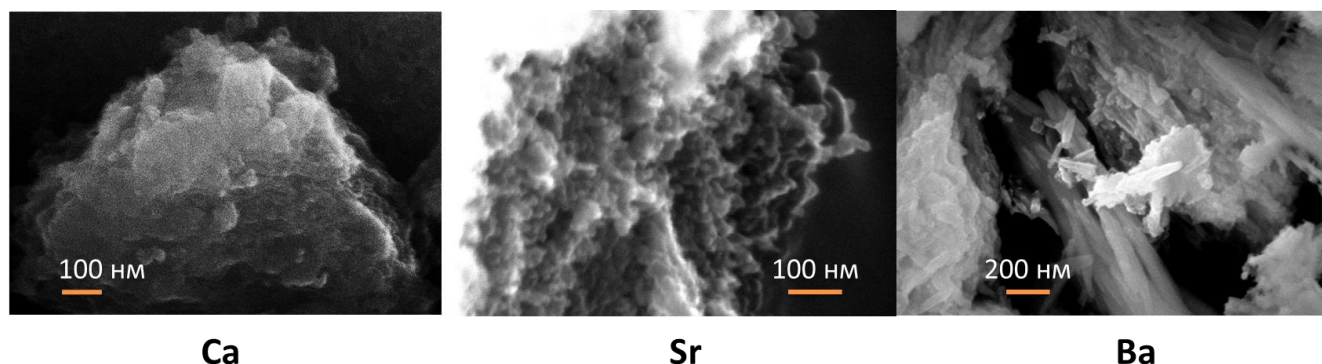


Рис. 33. Микрофотографии гексагидроксородиатов(III) ЩЗМ, осажденных из раствора $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в 2М NaOH. Изображения получены с помощью СЭМ

При переходе от кальциевых солей к стронциевым можно констатировать появление более упорядоченной морфологии: размер частиц достигает 20-50 нм, наблюдается равномерное распределение образующихся частиц, а на срезе можно наблюдать слоистую структуру.

В случае бариевых солей наблюдаются наиболее крупные образования, которые начинают приобретать огранку. Полученные соли существуют в виде игольчатых конгломератов, с шириной игл около 80 нм, а длиной более 1 мкм.

Соли гидроксокомплекса родия(III) с ЩЗМ являются удобными соединениями для количественного выделения родия из раствора в твердую фазу. Высокая дисперсность этих соединений может быть полезна для приготовления гетерогенных катализаторов, обладающих развитой поверхностью. Кроме этого, при обработке этих соединений растворами серной кислоты, образуются нерастворимые сульфаты ЩЗМ, а родий переходит в сульфатный раствор, традиционно используемый для родирования.

3.4. Сравнение щелочного гидролиза хлорокомплексов платиновых металлов

Исследование превращений хлорокомплексов металлов платиновой группы в щелочной среде представляет не только теоретический, но и практический интерес, по-

сколькx это может быть использовано для разделения МПГ (что было показано на примере платины и родия) [16]. Кроме того, полученная информация может быть полезна для оптимизации методов синтеза полиметаллических систем на основе этих металлов, востребованных в материаловедении и катализе. В связи с этим, в данном разделе представлено сравнение гидролиза хлорокомплексов платиновых металлов, изученное ранее, с гидролизом хлорокомплексов родия, представленное в настоящей работе.

Исследование превращений хлорокомплексов металлов платиновой группы в щелочной среде представляет не только теоретический, но и практический интерес. Например, как это было указано в литературном обзоре, щелочная обработка гексахлорометалатов родия и платины может быть использована для разделения этих металлов в аффинажной практике [16]. Кроме того, процесс приготовления ряда промышленно важных соединений ПМ, таких как, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, включает обработку хлорокомплексов этих металлов в крепких растворах щелочей. В связи с этим, в данном разделе представлено сравнение полученных данных о поведении хлорокомплексов родия в щелочных растворах, со сведениями о щелочном гидролизе хлорокомплексов платиновых металлов, имеющимися в литературе.

Для анализа были взяты системы, относительно устойчивые в нормальных условиях и в присутствии кислорода воздуха – плоскоквадратные комплексы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, а также октаэдрические комплексы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, гидролиз которых изучался в предыдущих работах.

Плоскоквдратные комплексы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, несмотря на то, что обладают одинаковой конфигурацией внешних электронов (d^8), гидролизуются со значительно отличающимися скоростями. Гидролиз $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в щелочном растворе протекает практически моментально в избытке щелочи, при этом образуется единственная комплексная форма - $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ [102]. Соль $\text{NaSr}_6[\text{Pd}(\text{OH})_4]_2(\text{OH})_9$ была выделена в твердую фазу при обработке тетрахлоропалладата(II) калия в концентрированном растворе $\text{NaOH}+\text{Sr}(\text{OH})_2$ [101]. Кроме того было показано, что в концентрированных растворах щелочи даже металлический палладий растворяется с образованием $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ иона [103]. При недостатке щелочи (в слабощелочных растворах) гидролиз $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ приводит к выпадению осадка гидрата окиси палладия.

В избытке щелочи $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ гидролизуеться количественно с образованием $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ анионов, однако скорость отдельных стадий невелика, из-за чего полное пре-

вращение $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ может длиться более недели [104]. Существенным отличием гидролиза $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ от $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ является замедление реакции после координации гидроксолиганда, а также более слабое транс-влияние гидроксо-лиганда, по сравнению с хлоридо-лигандом. Примечательно, что комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ относящийся к сравнительно лабильным соединениям, гидролизуется в щелочном растворе медленнее, чем комплекс родия(III), чьи соединения известны своей кинетической инертностью.

При комнатной температуре в концентрированной щелочи комплекс $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ претерпевает медленный (характерные времена полупревращения составляют около суток) процесс замещения с образованием смеси гидроксохлороплатинатов $[\text{PtCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{2-}$ ($n = 1-6$). При этом, предположительно ввиду кинетической инертности формы $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-}$, в растворе практически не образуется продукта полного замещения – аниона $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ [105]. С другой стороны, продолжительное кипячение щелочного раствора $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ приводит к количественному переходу платины в форму $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ [106]. Низкая скорость щелочного гидролиза комплексов платины при комнатной температуре была положена в основу метода разделения платины и родия, подробно описанного в литературном обзоре [16].

Щелочной гидролиз хлорокомплексов иридия(IV) широко используется для приготовления аморфного оксида иридия ($\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – активного катализатора электроокисления воды [107–110]. Постулируется, что в щелочных растворах хлорокомплексы иридия трансформируются в $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ анион, образование которого сопровождается ростом поглощения в области 300 нм и исчезновением полос в видимой области (образуются бесцветные растворы). Полное превращение достигается только при длительном нагревании растворов (70°C) [111], что свидетельствует о большей инертности комплексов иридия(IV), по сравнению с комплексами родия(III).

Анализируя имеющиеся данные можно выстроить представленные комплексы в ряд по скорости замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в щелочи: $\text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Pt}(\text{II}) \approx \text{Ir} > \text{Pt}$. Следует отметить, что в данном ряду только для родия наблюдается значительное ускорение реакции гидролиза при переходе от кислых растворов к щелочным.

Процесс поликонденсации, протекающий с образовавшимися гидроксокомплексами металлов, наблюдался практически во всех рассмотренных случаях, однако в разной степени. Хлорокомплексы палладия в слабощелочных растворах без нагревания быстро

переходят в форму гидратированного оксида палладия – конечного продукта процессов конденсации; в концентрированных растворах щелочей конденсацию анионов $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ не наблюдали. В случае комплексов платины(IV) при кипячении в крепких растворах щелочей генерируется лишь небольшое количество димерного комплекса $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{2-}$ [112]. Нагревание щелочных растворов (рН =13, 90°C) содержащих $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ приводит к образованию зелей гидратированного оксида иридия ($\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [107,110,111]. Процессы гидролиза с участием соединений иридия осложняются спонтанным переходом между двумя степенями окисления (+3 и +4) в зависимости от среды.

Таким образом поликонденсация в концентрированных щелочах, наблюдалась для комплексов родия(III), иридия и платины. Для платины этот процесс ограничивается образованием димерного комплекса, а в щелочных растворах комплексов иридия конденсация осложняется редокс процессами. В случае хлорокомплексов родия(III), как указано выше в общем описании, нет необходимости поддерживать высокую температуру для инициации процесса конденсации. Процессы замещения хлоридных лигандов и конденсации гидроксокомплексов для катионов родия(III) разделены во времени. Кроме того, основываясь на данных, полученных при изучении продуктов конденсации акваионов родия, в щелочных растворах возможно наблюдать ряд полиядерных комплексов. Таким образом, комплексы родия(III) являются уникальными объектами для постадийного изучения процесса поликонденсации.

3.5. Изучение процесса поликонденсации

Как уже было указано ранее, превращения в системе $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]\text{-NaOH}$ не заканчивается образованием гексагидроксородиа-аниона. При длительном выдерживании растворов при комнатной температуре происходит поликонденсация гидроксокомплексов с образованием полиядерных комплексов с мостиковыми гидроксогруппами. В конечном итоге этот процесс приводит к выпадению рентгеноаморфного осадка, причем в 0.1М щелочи это проходит за минуты. Нагревание растворов заметно ускоряет процесс – при кипячении осадок выпадает через несколько минут при любой концентрации щелочи. Исследования состава щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) представляет большой интерес, поскольку это позволяет установить закономерности формирования полиядерных комплексов в таких условиях, что может помочь при разработке методов синтеза катализаторов для органических и неорганических реакций, в которых активны изучаемые соединения.

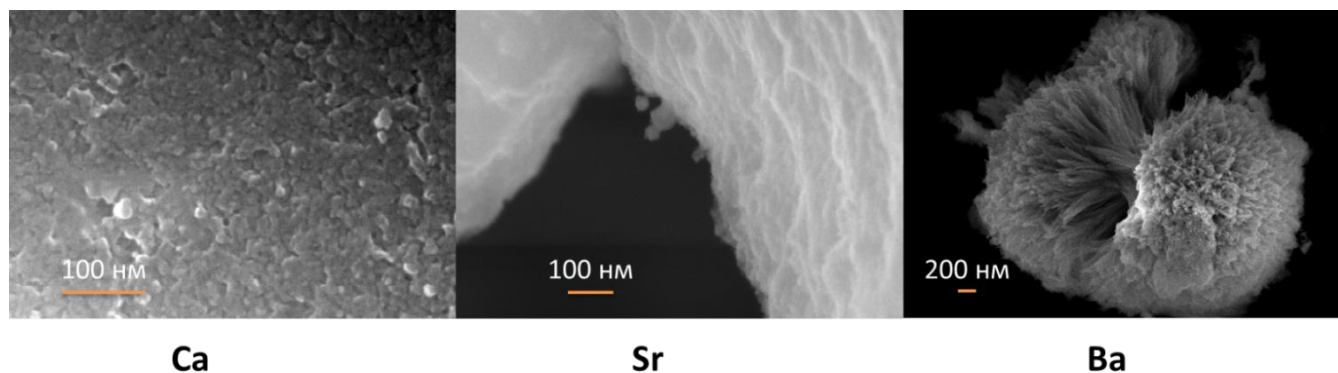


Рис. 34. Микрофотографии гидроксородиатов ШЗМ состава $M_{(3n-m)/2}[Rh_n(OH)_m]$, осажденных из раствора $0.005M K_3[RhCl_6]$ в $2M NaOH$ после 30 мин нагрева при $60^\circ C$
Изображения получены с помощью СЭМ

Попытки выделить какие-либо индивидуальные полиядерные гидроксокомплексы в состав кристаллических твердых фаз были безуспешными. Однако, было обнаружено, что, как и в случае с $[Rh(OH)_6]^{3-}$, добавление к щелочному раствору солей ШЗМ приводит к количественному осаждению родия в осадок в виде смешанных рентгеноаморфных гидроксородиатов. Полученные осадки были исследованы методом СЭМ (Рис. 34), который показал, что они представляют собой мелкодисперсные порошки, состоящий из частиц без огранки, во многом похожие на таковые для мономерных гексагидроксородиатов.

Индивидуальные олигомерные гидроксородиаты в твердую фазу не были выделены ни в настоящей работе, ни в предыдущих исследованиях. Однако, как было подробно описано в обзоре литературы, можно выделять соответствующие им аквагидроксокомплексы из кислот в виде солей с органическими и макроциклическими противоионами [22,26].

В настоящей работе также были предприняты попытки выделить полиядерные аквагидроксокомплексы из кислот, в результате чего был закристаллизован димерный комплекс в виде соответствующего нитрата состава $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$. Полученное соединение было структурно охарактеризовано, а также были изучены его спектральные и термические свойства, и устойчивость в различных растворителях.

3.5.1. Кристаллическая структура и свойства $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Соль $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пространственной группе P-1 с параметрами ячейки $a = 5.8763(2)$, $b = 9.4749(4)$, $c = 9.6249(3)$, $\alpha = 79.905(1)$, $\beta = 84.324(1)$, $\gamma = 82.922(1)$. Структурными единицами соединения являются димерные катионы состава $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (Рис. 35), нитрат-анионы и молекулы кристаллизационной воды. Они связаны между собой за счет разветвленной сети водородных связей, представленной на Рис. 36 пунктирными линиями.

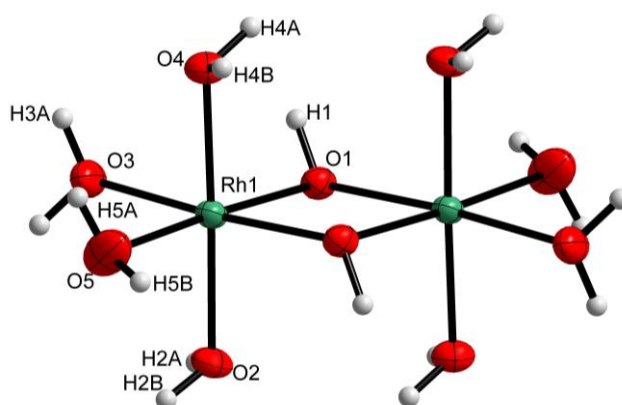


Рис. 35. Строение комплексного катиона $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$

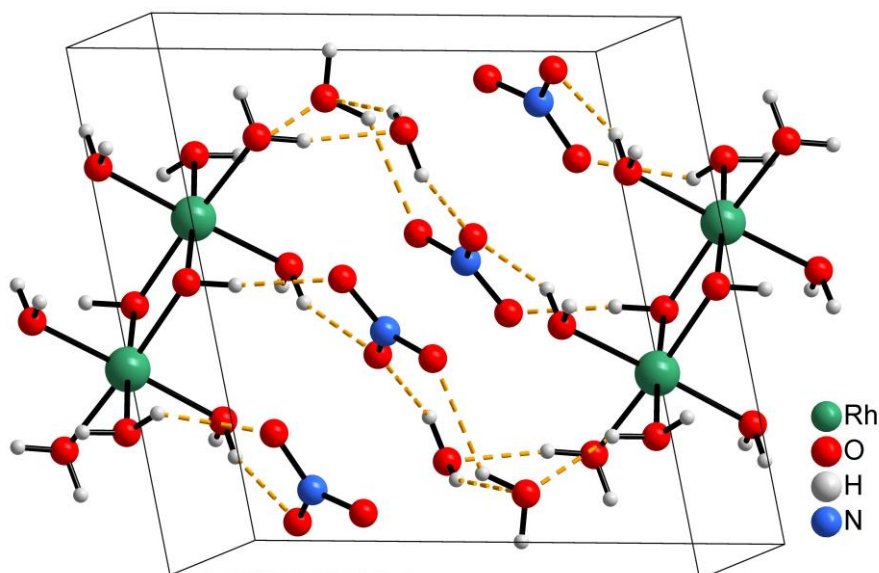


Рис. 36. Упаковка структурных единиц в $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пунктирными линиями обозначены водородные связи)

Атомы Rh в катионе имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию, образованную 4 молекулами воды и 2 гидроксолигандами. Гидроксолиганды находятся в *цис*-положении и играют роль мостиков с длиной связи Rh-O 2.004 Å, связывая октаэдры Rh в centrosymmetric димер с расстоянием Rh...Rh 3.045 Å и углом Rh-O-Rh 98,91°. Молекулы воды занимают оставшиеся позиции в координационной сфере Rh. Так, для координированных в *цис*-положение к OH-группе молекул воды длины связей составляют: Rh-O2 – 2.027 Å и Rh-O4 – 2.012 Å, в *транс*-положение: Rh-O3 – 2.034, Rh-O5 – 2.036, причем это расстояние увеличивается с увеличением расстояния до ближайших атомов кислорода кристаллизационной воды, либо нитрат-аниона. Валентные углы O-Rh-O значительно отклоняются от прямых и находятся в пределах от 81,1° в случае координации 2 мостиковых гидроксолигандов до 96,7° для угла O1-Rh-O5. Указанные параметры находятся в соответствии с полученными ранее данными для тозилатной соли [22].

Нитрат-анионы имеют строение, близкое к найденному ранее для случаев ионных соединений [113]. Однако, наблюдается варьирование длин связей N-O в пределах 1.224-1.261 Å, которое может быть обусловлено особенностями упаковки и наличием водородных связей.

В КР-спектрах соединения (Рис. 37) наблюдаются полосы, относящиеся к нормальным симметричным колебаниям связей N-O в NO₃⁻-анионе (1043, 1054 см⁻¹) [114], а также к нормальным колебаниям связей Rh-O в комплексе (504, 519, 557 см⁻¹) [115].

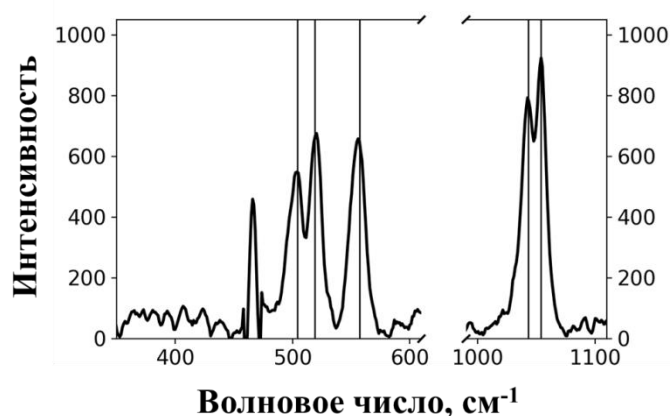


Рис. 37. КР-спектр $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вертикальными линиями выделены характеристичные колебания связей Rh-O (левая часть спектра) и N-O (правая часть спектра)

В электронных спектрах спиртового раствора полученной соли ($C(\text{Rh}) \sim 5$ ммоль/л) присутствует полоса d-d-перехода родия с максимумом на длине волны 409 нм, а также

интенсивная полоса переноса заряда с мостикового гидроксолиганда на металл в ближней УФ области, на которую накладывается вторая полоса d-d-перехода (Рис. 38) [25]. Спектр раствора практически не претерпевает изменений в течение по крайней мере нескольких часов, что может свидетельствовать о стабильности комплекса.

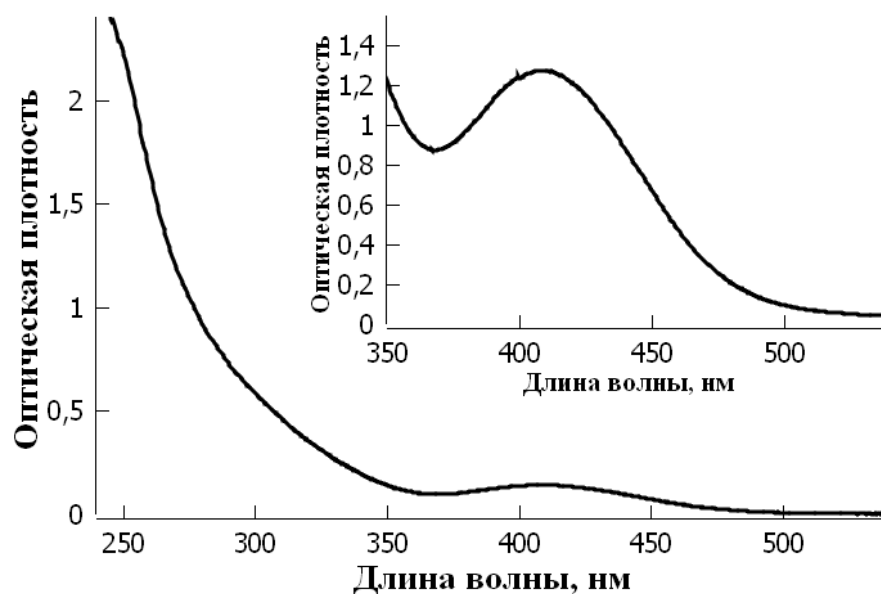


Рис. 38. Электронные спектры поглощения спиртового раствора $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($C(\text{Rh}) \sim 10^{-4}\text{M}$, на вставке $C(\text{Rh}) \sim 10^{-3}\text{M}$), $l = 1\text{ см}$

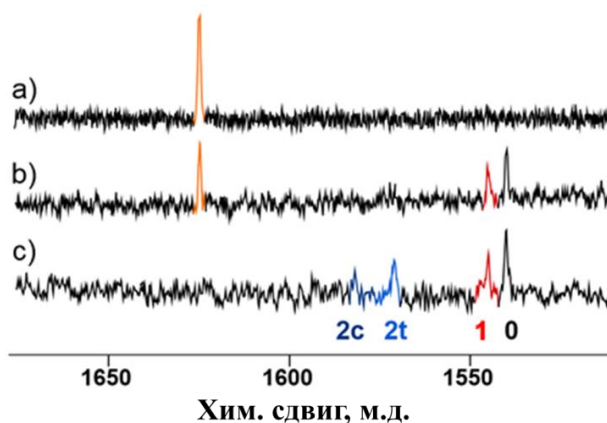


Рис. 39. ^{103}Rh ЯМР спектр азотнокислого раствора $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в разные моменты времени: после растворения (а); после недели выдерживания (b); после 2 недель выдерживания (с).

$C(\text{Rh}) = 0.2\text{ M}$, $C(\text{HNO}_3) = 5\text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Сигнал при 1625 м.д. относится к $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$

В спектрах ^{103}Rh ЯМР свежеприготовленного раствора полученного соединения в 5М азотной кислоте наблюдается сигнал при 1625 м.д., который не исчезает в течение недели хранения раствора при комнатной температуре, свидетельствуя о стабильности

димера в таких условиях (Рис. 39а, 39b). Тем не менее, со временем происходит разрушение биядерного комплекса с образованием мономерного акваиона родия $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (**0**), а также акванитратных комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)]^{2+}$ (**1**) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]^+$ (**2c**, **2t**) (Рис. 39с), сигналы которых были отнесены в предыдущей работе.

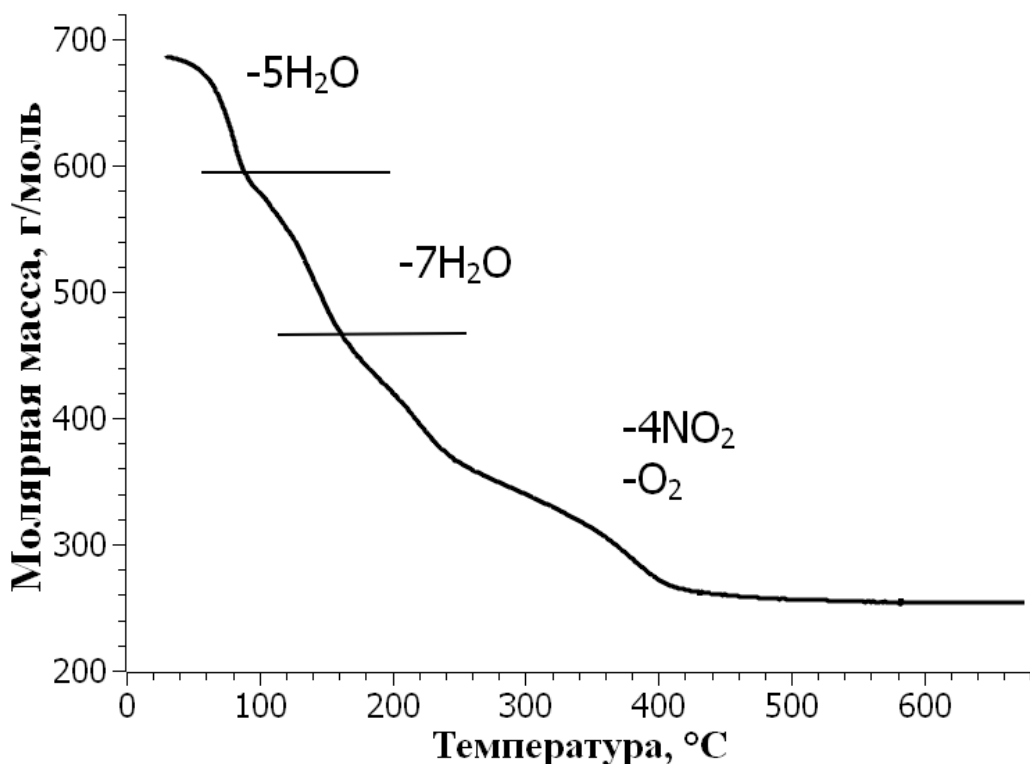


Рис. 40. Кривая потери массы $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при термическом разложении в атмосфере 20% O_2 /80% Ar , скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

Термический анализ в окислительной атмосфере (20% O_2 /80% Ar) показал, что соль разлагается в несколько этапов (Рис. 40). До температуры 160°C отщепляются молекулы воды, а дальнейший нагрев приводит к распаду продукта дегидратации с образованием NO_2 , O_2 , и выше 580°C происходит полное разложение с образованием Rh_2O_3 . Вид начальной области термограммы свидетельствует о высокой лабильности кристаллизационной воды, которая улетучивается даже при температуре, близкой к комнатной.

Полученная соль $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ благодаря низкой температуре разложения может быть использована как бесхлоридный предшественник для получения родий-содержащих оксидных фаз или гетерогенных катализаторов.

3.5.2. Исследование поликонденсации методом электронной спектроскопии

Процесс поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) в щелочных растворах сопровождается появлением интенсивного поглощения в области ближнего ультрафиолета (Рис. 41), связанного с тем, что полосы переноса заряда у комплексов с мостиковыми гидроксолигандами расположены ближе к видимой части спектра, относительно таковых для $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ [23]. Нами был использован этот факт, чтобы исследовать динамику поликонденсации в различных условиях. Для этого мы наблюдали за изменением поглощения щелочных растворов $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ во времени на длине волны 300 нм, являющейся минимумом поглощения гексагидроксородидат-аниона. Рост поглощения относительно начального раствора, содержащего $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, в этом случае, относится к образованию полиядерных гидроксокомплексов.

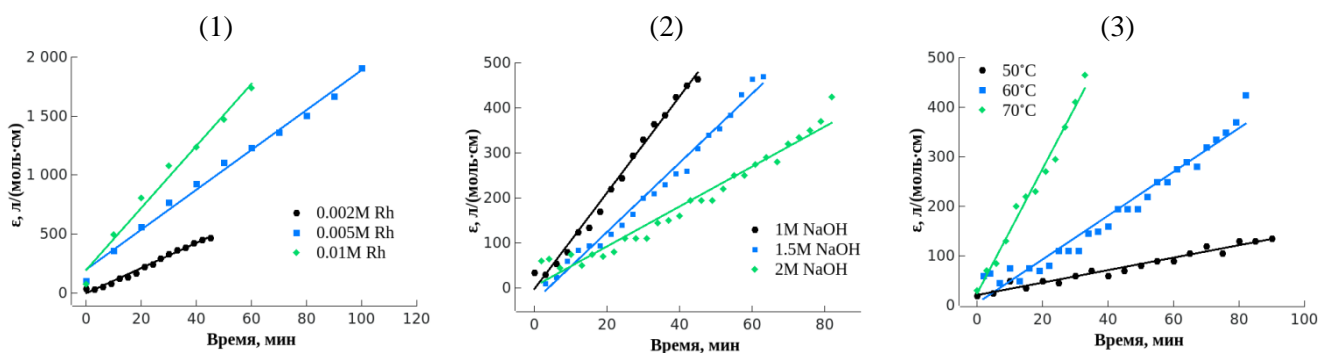


Рис. 41. Динамика роста поглощения щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) на длине волны 300 нм в зависимости от изменяемых условий

Постоянные условия: (1) $C(\text{NaOH}) = 1\text{M}$, $T = 60^\circ\text{C}$, (2) $C(\text{Rh}) = 2\text{M}$, $T = 60^\circ\text{C}$, (3) $C(\text{NaOH}) = 2\text{M}$, $C(\text{Rh}) = 0.002\text{M}$

Было установлено, что поглощение растет линейно (Рис. 41) от начала реакции до момента выпадения аморфного осадка, то есть на всем наблюдаемом промежутке. Поскольку поглощение связано с образованием целого набора полиядерных форм (Рис. 42) [22], спектр раствора является суперпозицией каждой из этих форм, а мостиковый гидроксолиганд выступает как хромофорная группа [25]. В таком случае скорость роста поглощения будет описывать скорость накопления этой группы. Поэтому из полученной линейной зависимости поглощения от времени не следует вывод о нулевом порядке этой реакции по родию.

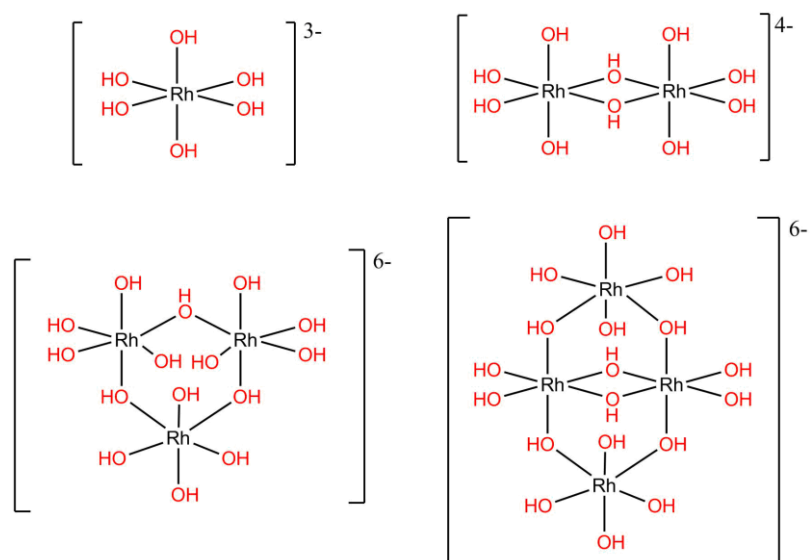


Рис. 42. Формы гидроксокомплексов родия(III) в щелочном растворе

Таким образом, скорость роста поглощения, приведенная к одной концентрации родия (Табл. 18), может быть использована для полуколичественного описания зависимости суммарной скорости поликонденсации от различных условий.

Таблица 18

Значения констант скорости поликонденсации по данным электронной спектроскопии щелочных растворов

$C(\text{NaOH}), \text{M}$	$C(\text{Rh}), \text{M}$	$T, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^4$
2	0.005	40	2.58 ± 0.05
2	0.002	50	2.56 ± 0.07
2	0.001	60	4.1 ± 0.1
1.5	0.002	60	1.5 ± 0.4
1	0.002	60	2.1 ± 0.5
2	0.002	60	8.9 ± 0.3
2	0.004	60	14.3 ± 0.2
1	0.005	60	34 ± 1
1, I=5M	0.005	60	37.1 ± 0.6
2	0.005	60	18.0 ± 0.4
5	0.005	60	12.3 ± 0.2
1	0.01	60	52.6 ± 3
2	0.002	70	25.2 ± 0.1

Так, было обнаружено, что при увеличении температуры и концентрации родия поликонденсация ускоряется (Рис. 43). Однако при увеличении концентрации щелочи скорость реакции, напротив уменьшается, причем линейно в изученном диапазоне концентраций щелочи.

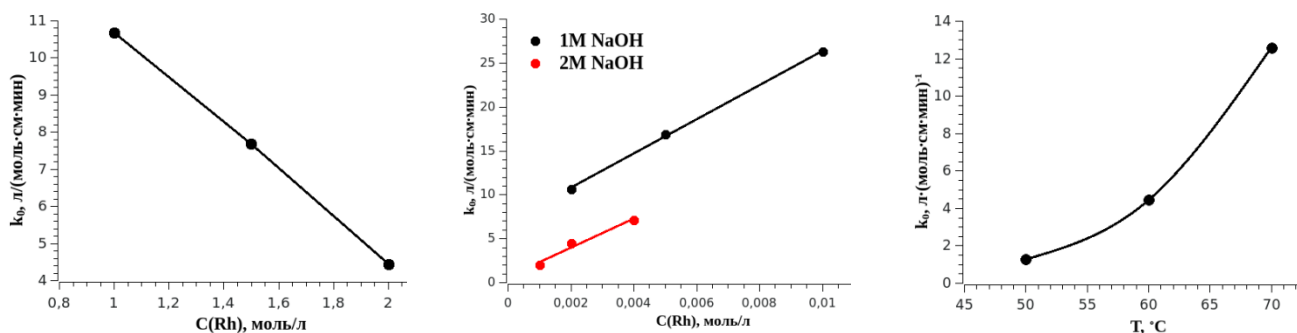


Рис. 43. Зависимость k_0 от различных условий, определенная с помощью электронной спектроскопии растворов на длине волны 300 нм. Значение k_0 пересчитаны в л/(моль·см·мин) для того, чтобы учесть разбавление растворов

Описанный подход для изучения скорости поликонденсации является интегральным, поскольку рост поглощения, как было указано выше, обусловлен ростом концентрации одновременно нескольких комплексов, имеющих близкие спектры поглощения. Для более детального изучения процесса необходимо применять разделительные методы. Тем не менее, даже по полученным данным можно утверждать, что поликонденсация в значительной мере зависит от условий реакции, поэтому появляется возможность изменять глубину поликонденсации путем регулирования температуры и концентраций реагентов, чтобы останавливаться на определенной глубине.

3.5.3. Изучение поликонденсации методом капиллярного зонного электрофореза

3.5.3.1. Выбор метода и разработка методики

В предыдущих работах, посвященных исследованию полиядерных гидроксокомплексов, их разделение напрямую в щелочных условиях не применялось, что вероятно связано с наличием высокой концентрации конкурирующего гидроксид-аниона, препятствующего сорбции гидроксокомплексов на поверхность какого-либо ионообменника. В связи с этим использовались кислые условия, в которых гидроксокомплексы протонируются с образованием катионов аквагидроксокомплексов.

Единственным способом для разделения этих комплексов, представленным в литературе, является ионообменная хроматография на смоле Sephadex SP-25 [22]. Несмотря на то, что этим способом можно выделить аквагидроксокомплексы с числом ядер от 1 до 4, время- и трудозатраты данного подхода высокие, что препятствует его применению для изучения процессов, протекающих в щелочных растворах гидроксокомплексов родия(III). Другой проблемой, возникающей при использовании этого метода, является

малая растворимость аквагидрокомплексов при небольших значениях рН, в которых адсорбционные свойства ионообменных смол наиболее оптимальные, что приводит либо к высокой погрешности результата анализа из-за плохого разделения, либо к образованию нерастворимого осадка на колонке.

Альтернативным решением указанных проблем является использование капиллярного зонного электрофореза с фотометрической или ИСП-МС регистрацией фракций. Суть КЗЭ заключается в том, что разделение достигается за счет разницы в параметре r/z , где r – радиус иона, z – заряд. Хотя образование полиядерных комплексов и сопровождается одновременным увеличением ионного радиуса и заряда, скорость их роста разная, о чем можно судить по предыдущим работам. В связи с этим, подобрав оптимальные условия, можно добиться высокой степени разделения катионов, что позволит анализировать состав щелочных растворов гидрокомплексов родия(III). Основными преимуществами капиллярного электрофореза являются отсутствие подвижной фазы, высокая эффективность разделения благодаря плоскому профилю потока, а также возможность варьирования большого количества параметров для оптимизации. Несмотря на то, что этот метод применяли для исследования состава хлоридных растворов родия и других платиновых металлов [71,116], аквагидрокомплексы родия(III) им не изучались.

Поскольку напрямую гидрокомплексы родия(III) изучать методом КЗЭ так же, как и ионообменной хроматографией, не представляется возможным из-за высокой концентрации щелочи, которая повреждает капилляр, необходимо использовать кислые растворы аквагидрокомплексов родия(III). Прямое подкисление растворов добавлением кислоты приводит к разогреву раствора, в результате чего в нем могут ускоряться процессы поликонденсации, изменяя исходный состав раствора, поэтому из щелочного раствора количественно осаждались гидроксородиаты(III) стронция, которые после промывания от щелочи растворялись в кислоте. При этом не происходит заметного разогрева раствора, а резкий переход в кислую область гарантирует сохранение распределения родия по формам с различной ядерностью, которое может изменяться при пересечении нейтральных значений рН из-за ускорения поликонденсации.

Таким образом, растворенные в хлорной кислоте гидроксородиаты стронция анализировались методом КЗЭ. Такой метод позволяет останавливать поликонденсацию на интересующей глубине и, таким образом, исследовать состав системы гидроком-

плексов родия(III) в щелочи. В качестве раствора-носителя использовалась смесь $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$, поскольку анионы традиционных буферных растворов могут координироваться к родию, в отличие от перхлората, обладающего слабой донорной способностью. Пример электрофореграммы раствора аквагидроксикомплексов родия(III) в 0.01M HClO_4 , полученных при $\text{pH} = 2.6$, представлен на Рис. 43.

3.5.3.2. Идентификация пиков

На полученной электрофореграмме (Рис. 44) наблюдается четыре фракции, каждая из которых соответствует определенной форме родия, находящейся в растворе. В предыдущих исследованиях аналогичных растворов методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^{103}Rh [25], также обнаруживались 4 комплекса, которым приписывался следующий состав: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ и $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, поэтому мы предположили, что наблюдаем эти же комплексы. Следует отметить, что концентрация комплексов с большим числом центральных атомов в исследованных условиях была вне пределов обнаружения, поэтому образованием этих комплексов можно было пренебречь.

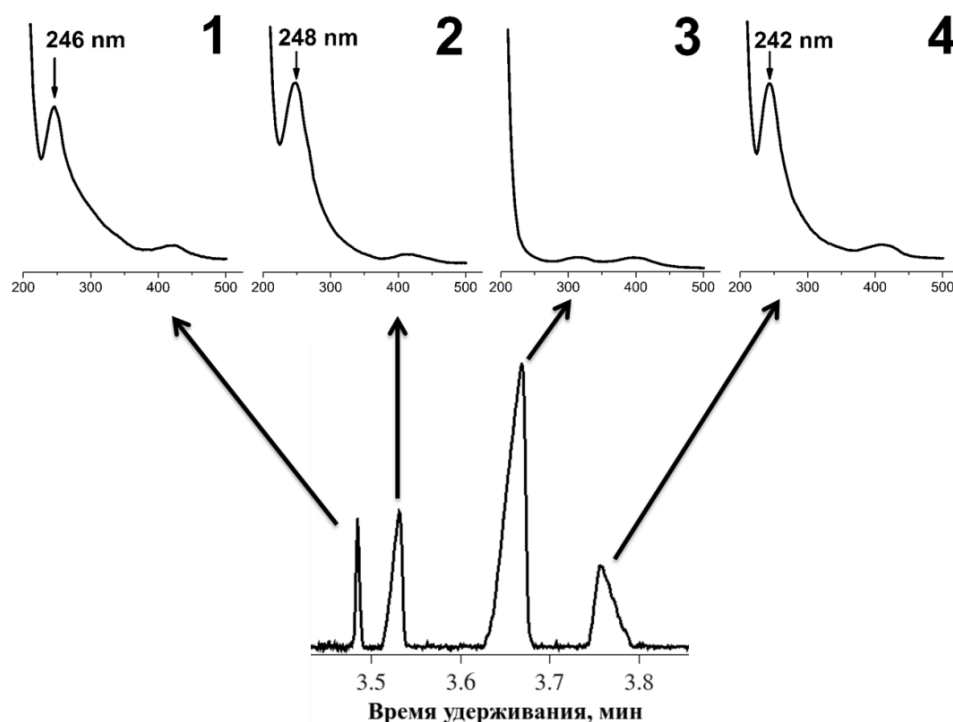


Рис. 44. Пример электрофореграммы раствора аквагидроксикомплексов родия(III) в 0.01M HClO_4 и спектры фракций, зарегистрированные в конце капилляра
 Фоновый электролит: $\text{NaClO}_4 0.01\text{ M} + \text{HClO}_4 0.01\text{ M}$, $\text{pH} = 2.6$. Условия КЗЭ: гидродинамическое введение образца $30\text{мбар}\cdot 10\text{с}$, $+20\text{ кВ}$; UV детектирование, $\lambda = 195\text{ нм}$, 25°C

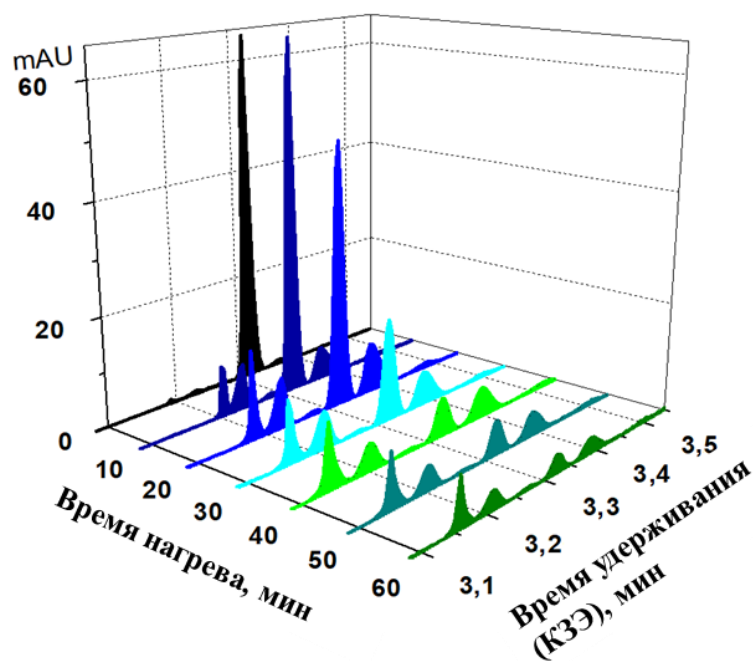


Рис. 45. Электрофореграммы растворов аквагидрокомплексов родия в зависимости от времени нагревания щелочного раствора гидрокомплексов

Исходный щелочной раствор: 2M NaOH, 0.005M Rh, 60°C; Фоновый электролит: NaClO₄ 0.01 M + HClO₄ 0.01 M, pH = 2.6; Условия КЗЭ: гидродинамическое введение образца 30мбар·10с, +20 кВ; UV детектирование, λ: 195 нм, 25°C

Идентифицировать пики, полученные в ходе разделения смеси аквагидрокомплексов родия(III), можно различными путями. Наиболее простым, использованным для акваиона родия(III), является использование того факта, что в начальный момент реакции его концентрация максимальна (Рис. 45), и таким образом, пик, соответствующий этой форме будет самым высоким. Таковым является пик N3, поэтому он был отнесен к комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Положение пика, соответствующего димерному комплексу $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, было определено методом добавок (Рис. 46). Для этого к раствору аквагидрокомплексов родия(III) (b) заведомо содержащему все 4 комплекса был добавлен раствор синтезированной ранее нитратной соли $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a), что привело к увеличению интенсивности пика 4 (c).

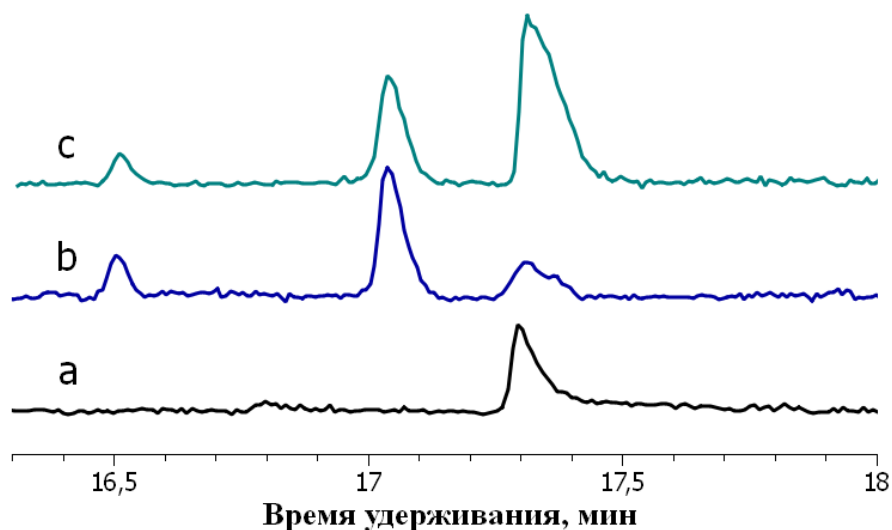


Рис. 46. Сравнение электрофореграмм раствора $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a), и раствора аквагидрохсокомплексов родия(III) до (b) и после (c) добавления к нему $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Для идентификации пиков, обозначенных № 1 и 2 мы воспользовались тем фактом, что полиядерные комплексы имеют полосу переноса заряда в ближнем УФ, положение которой зависит от строения комплекса. На Рис. 43 представлены спектры фракций, которые были зарегистрированы на выходе из капилляра. У пика 3 отсутствует полоса в ближнем УФ, поэтому его можно однозначно отнести к мономерному комплексу, что согласуется с предыдущими наблюдениями. В свою очередь, у пиков 1, 2 и 4 такая полоса имеется, однако максимумы поглощения отличаются друг от друга. Максимум поглощения фракции 4 $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, 242 нм, согласуется с предыдущими данными для этого комплекса [22]. Используя литературные данные [25], пик 2, вероятно, относится к тримеру состава $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$. Последняя фракция, предположительно, относится к тетрамерному комплексу $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, который ранее был выделен с помощью ионно-обменной хроматографии и закристаллизован в виде соли с супрамолекулярным противоионом [26], однако в литературе не было представлено спектров для этого комплекса.

Эксперименты, проведенные в ходе оптимизации условий анализа, показали, что КЗЭ является эффективным инструментом не только для анализа состава растворов, содержащих полиядерные аквагидрохсокомплексы родия(III), но и для быстрого мониторинга процессов, протекающих в щелочных растворах гидрохсокомплексов (Рис. 44). Поскольку время анализа не превышает 10-15 минут, в отличие от ионообменной хроматографии, за короткий промежуток времени можно обработать большое количество

образцов для изучения зависимостей скоростей процессов от температуры и концентрации реагентов.

3.5.3.3. Изучение кинетики реакции поликонденсации гидрокомплексов родия(III)

В качестве базовой длины волны, на которой изучалась зависимость концентрации соединений от времени, была выбрана 195 нм, поскольку на ней все комплексы имеют практически одинаковый (Рис. 47) высокий коэффициент экстинкции. Это связано с тем, что в области <210 нм все аквагидрокомплексы, в том числе акваион родия(III), имеют широкую мощную полосу поглощения, связанную с переносом заряда с родия на терминальные гидроксолиганды, интенсивность которой слабо зависит от строения комплекса. Таким образом, площади пиков аквагидрокомплексов будут пропорциональны их концентрации в кислом растворе, а также концентрации соответствующих гидрокомплексов в щелочи. Далее в тексте для простоты обсуждения, речь идет о формах, существующих в щелочном растворе.

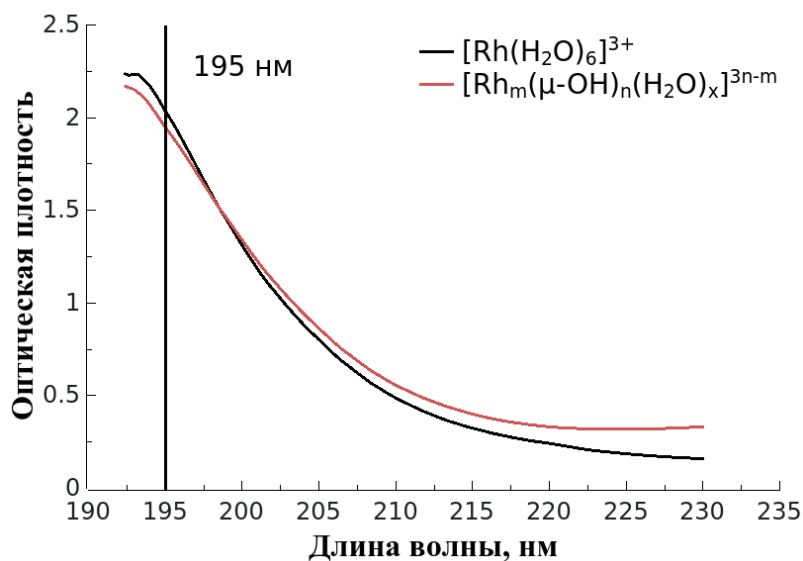


Рис. 47. Спектры $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (а) и смеси моно и полиядерных аквагидрокомплексов родия(III) (б), в HClO_4 . $C(\text{Rh}) = 10^{-2}$ ммоль/л, $C(\text{HClO}_4) = 0.1\text{M}$, $l = 1$ см

Для исследования кинетики поликонденсации гидрокомплексов родия(III) методом КЗЭ были выбраны условия, в которых реакция изучалась спектрофотометрическими методами (Табл. 18), чтобы можно было сопоставить зависимости, найденные с помощью КЗЭ и ЭСП. Для расчета доли комплекса, площадь каждого пика делилась на

суммарную площадь пиков, которая соответствовала суммарной концентрации родия в растворах.

При изучении зависимости состава растворов от времени методом КЗЭ было обнаружено, что суммарная интенсивность четырех пиков заметно уменьшается во времени после некоторого времени протекания поликонденсации (Рис. 45, резкое уменьшение после 30 мин выдерживания), и она более не может быть использована для расчета доли комплексов в растворе. Это связано с тем, что образующиеся комплексы с числом центральных атомов более 4 начинают вносить значительный вклад в базовую линию, вычитание которой необходимо для корректных вычислений.

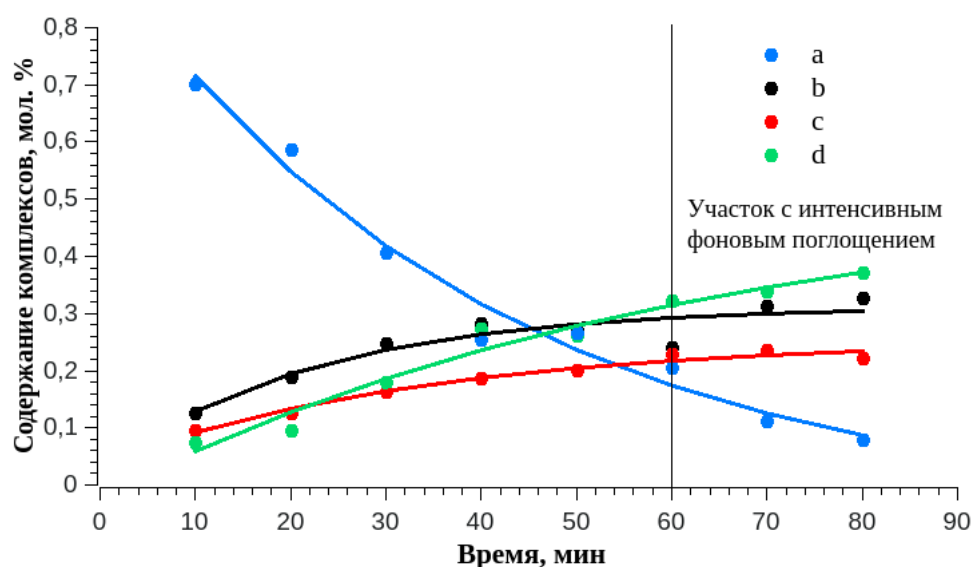


Рис. 48. Зависимость распределения родия по 4 комплексным формам (a – $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, b – $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4+}$, c – $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$, d – $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$) от времени, определенная методом КЗЭ

Исходный щелочной раствор: 2M NaOH, 0.002M Rh, 60°C; фоновый электролит: NaClO₄ 0.01 M + HClO₄ 0.01 M, pH = 2.6; условия КЗЭ: гидродинамическое введение образца 30мбар·10с, +20 кВ; UV детектирование, λ = 195 нм, 25°C

В связи с этим временной интервал для кинетических измерений выбирался такой, за который поглощение растворов на длине волн 250 нм становилось приблизительно равным 0.3, которое соответствовало модельному раствору гидроксокомплексов родия(III) ($C(\text{Rh}) = 2$ ммоль/л), выдержанному в 2M NaOH в течение 60 мин при 60°C. При изучении такого раствора с помощью КЗЭ (Рис. 48) было установлено, что суммарная интенсивность четырех практически не изменяется за указанный промежуток времени, что способствует корректному проведению вычислений. Для других условий

предполагалось, что при одинаковом поглощении можно получить близкий состав раствора и не допустить образования большого количества комплексов с числом ядер больше 4. Таким образом, для изучения процессов поликонденсации использовался только начальный участок кинетических кривых (Пример на Рис. 48).

Как было установлено ранее (Рис. 44 и Рис. 47), доля комплекса $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ падает со временем, что объясняется его расходом в процессе поликонденсации. Для установления порядка реакции по $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ аниону были найдены времена полупревращения в зависимости от исходной концентрации родия при постоянной концентрации щелочи и температуре на начальном участке кривой, которые представлены в Табл. 19.

Таблица 19
 $t_{1/2}$ $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в зависимости от $C(\text{Rh})$. $T = 60^\circ\text{C}$, $C(\text{NaOH}) = 2.0\text{M}$, $I = 2\text{M}$

$C(\text{Rh})$, моль/л	0.001	0.002	0.004
$t_{1/2}$, мин	52	24	25

Можно обратить внимание на тот факт, что при повышении концентрации родия время полупревращения сначала увеличивается, а затем практически не изменяется. Неизменность времен полупревращения при изменении концентрации исходного соединения характерна для реакций первого порядка, и часто наблюдается в растворах с высокой концентрацией реагирующего компонента. В случае $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ такой порядок реакции может реализоваться через образование пятикоординированного комплекса, как в случае с хлорокомплексами, описанными в разделе 4.2.1. Последующие кинетические кривые расходования $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ получали при концентрации родия 0.002M и выше, и поэтому кинетические кривые обрабатывали с использованием кинетического уравнения первого порядка. Результаты этой обработки представлены в Табл. 20.

Таблица 20
Результаты линейной аппроксимации кинетических кривых расходования $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, построенных в координатах реакции первого порядка

$C(\text{NaOH})$, моль/л	$C(\text{Rh})$, ммоль/л	T , °C	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹
2	0.002	70	36 ± 14
2.35	0.002	60	1.11 ± 0.07
2	0.004	60	2.2 ± 0.1
2	0.002	60	2.3 ± 0.2
1	0.002	60	6.4 ± 0.6
2	0.002	40	0.13 ± 0.04

Зависимость константы скорости расходования $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ k_1 от температуры построена в координатах Аррениуса и аппроксимирована линейной функцией, в результате чего была получена энергия активации реакции, которая составила 96 ± 2 кДж/моль. Это значение сопоставимо с энергией активации в реакции обмена лигандов с молекулами воды обнаруженное

для аквагидроксокомплекса родия $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ [117].

Значение константы скорости расщепления $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ k_1 уменьшается с увеличением концентрации щелочи, что коррелирует с зависимостью константы скорости k_0 (Табл. 18, Рис. 43), обнаруженной спектрофотометрическим методом в исследуемой области концентрации щелочи. Уменьшение констант скорости при увеличении концентрации щелочи, как уже указывалось выше, можно объяснить тем, что в системе существует равновесие $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-} + \text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$, которое смещается в ту или иную сторону при варьировании концентрации щелочи. Частица $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$ представляется более реакционно-способной, во-первых, потому что ее заряд меньше, что способствует уменьшению кулоновского взаимодействия между реагирующими анионами, во-вторых, потому что в ней содержится легкоуходящая группа H_2O , которая может быть замещена на соответствующий металлосодержащий анион. Поскольку доля аквагидроксокомплексов в равновесии увеличивается при уменьшении концентрации щелочи, реакция поликонденсации ускоряется.

Корреляция констант скорости расщепления $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ (k_1) и суммарной константы образования полиядерных комплексов (k_0) от варьируемых параметров свидетельствует о корректности построенной кинетической модели для изученных условий. Зависимость концентрации полиядерных комплексов от времени более сложная, поскольку они не являются конечными продуктами реакции поликонденсации. Так, во всех изученных случаях, концентрация реагентов сначала растет, достигая максимума, а затем падает до тех пор, пока компонент не израсходуется (Рис. 45).

Полностью этот процесс, как указывалось выше, изучить не удастся из-за указанного ранее падения суммарной интенсивности пиков. Тем не менее даже на начальном участке кривой, где наблюдается рост концентрации полиядерных комплексов, на себя обращает внимание тот факт, что отношение полиядерных комплексов друг к другу со временем изменяется. В начальный момент времени доминирующей формой является димерный комплекс, а через некоторое время (30-40 мин) таковым становится тетрамерный комплекс, при этом тример накапливается более медленно, чем оба других комплекса. Такое наблюдение объясняется тем, что поликонденсация протекает нелинейно, и образующиеся в ходе реакции полимерные комплексы могут взаимодействовать как сами с собой, так и друг между другом. Например, тетрамерный комплекс может образовываться как из двух димерных комплексов, так и конденсацией мономерного и три-

мерного комплексов. Эти процессы, вероятно, не только протекают с разными константами скорости, но и определяются наличием компонентов в смеси, поэтому концентрации сосуществующих комплексов будут описываться сложными дифференциальными уравнениями, численное моделирование которых выходит за рамки данной работы.

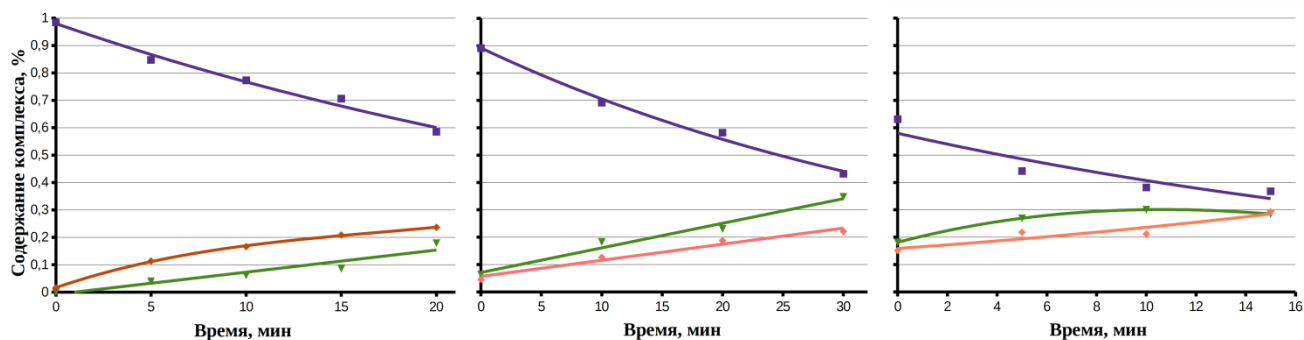


Рис. 49. Состав растворов гидроксокомплексов родия(III) в 2М NaOH в зависимости от времени при различной температуре (слева направо – 50°C, 60°C, 70°C), $C(\text{Rh}) = 2$ ммоль/л
 синий – $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, красный – $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4-}$, зеленый – $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-} +$
 $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$

В ходе исследования было также обнаружено, что соотношение комплексов может меняться при изменении температуры при прочих равных условиях. Стоит отметить, что при низкой концентрации трех- и четырехядерного комплекса их не удастся разделить, поэтому, поэтому на Рис. 49 представлены кривые, соответствующие моноядерному, двухядерному и суперпозиции трех- и четырехядерного комплекса. Можно обратить внимание на тот факт, что при пониженной температуре доминирующей формой является димерный комплекс на всем изученном участке, в то время как при повышении температуры он накапливается медленнее остальных комплексов. При 70°C его содержание еще возрастает, несмотря на то, что суммарная концентрация тримера и тетрамера уже достигла максимума. Эти данные подтверждают нелинейность процесса поликонденсации.

В завершение, интересно было проверить, есть ли корреляция между составом щелочного раствора, содержащего смесь гидроксокомплексов родия, и его поглощения. Для этого сравнивали поглощение на длине волны 250 нм растворов, которые соответствуют конечным точкам на Рис. 49, и их состав. Было обнаружено, при приблизительно одинаковом поглощении (0.27 ± 0.02) достигается близкий состав растворов в пределах погрешности до 15%. Это имеет большую практическую ценность, поскольку позволит

более экспрессно, чем с помощью КЗЭ, анализировать состав растворов на начальных этапах конденсации, когда доминирующими формами являются гидроксокомплексы с числом ядер от 1 до 4.

3.6. Заключение к результатам исследования гидролиза хлорокомплексов родия(III) в щелочах

Подводя итоги исследования процесса гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в крепких растворах щелочей, можно сделать несколько основных выводов. При достаточно высокой концентрации щелочи и комнатной температуре происходит количественное образование $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, при этом конденсации не наблюдается в течение длительного промежутка времени. Это можно использовать для оптимизации методов синтеза гидроксородиатов щелочных и щелочноземельных элементов, и получать соответствующие соли в виде дисперсных порошков, что было продемонстрировано экспериментально, без необходимости проведения синтеза в гидротермальных условиях. Интересным с теоретической точки зрения фактом является ускорение замещения лигандов при введении во внутреннюю координационную сферу родия гидроксолигандов, который наблюдался на таких системах впервые. При повышении температуры в системе с заметной скоростью начинает протекать процесс поликонденсации, который является нелинейным из-за большого разнообразия взаимодействующих друг с другом комплексов, генерирующихся в ходе этого процесса. Для контроля глубины реакции можно использовать метод электронной спектроскопии растворов, благодаря которому удалось установить на качественном уровне как зависит скорость процесса от внешних условий. Эти зависимости, по данным КЗЭ коррелируют с зависимостями скорости расходования $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, что, при более детальном рассмотрении, может быть использовано для построения корректной кинетической модели процесса. С практической точки зрения, интересным наблюдением является установление диапазона поглощения растворов, при котором в растворе доминирующими формами являются комплексы с числом ядер от 1 до 4, при этом более крупные полиядерные комплексы находятся ниже предела обнаружения (метода КЗЭ).

3.7. *Каталитическая активность гидроксокомплексов родия(III) в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид*

Как было сказано во введении, гидроксокомплексы родия(III) обладают каталитической активностью в ряде химических превращений, из которого была выбрана реакция, не требующая создания сложных приборов для ее проведения –перегруппировка оксимов в амиды. Для того, чтобы иметь возможность управлять составом катализатора, методика, представленная в литературе, была взята за основу и оптимизирована с использованием данных, полученных в настоящей работе. Так, основываясь на том, что при $C(\text{Rh}) = 0.005\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C(\text{NaOH}) = 2.0\text{M}$ $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ количественно превращается в $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в течение порядка 30 мин, был приготовлен **Раствор-предшественник М**, содержащий исключительно моноядерный комплекс $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, по данным анализа методом КЗЭ. Этот анион способен образовывать малорастворимые соли с ЩЗМ со структурой гидрограната состава $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), причем при осаждении этих солей добавлением нитрата соответствующего металла к **Раствору-предшественнику М** образуются высокодисперсные осадки с размерами кристаллитов, рассчитанными по формуле Шеррера, порядка 10 нм. Для осаждения солей на поверхность Al_2O_3 готовили суспензию носителя в **Растворе-предшественнике М** и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли разбавленный раствор нитрата ЩЗМ для того, чтобы нанесение происходило равномерно. Полученный катализатор отфильтровывали и многократно промывали водой для очистки от щелочи. Катализатор состава $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ далее будет именоваться **Катализатор М** для упрощения.

При длительном выдерживании **Раствора-предшественника М** при комнатной температуре или нагревании происходит поликонденсация гидроксокомплексов, причем на начальном этапе этого процесса в растворе присутствуют комплексы состава $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$, $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$ (Рис. 41). Условия обработки **Раствора-предшественника М** ($C(\text{Rh}) = 0.005\text{M}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $C(\text{NaOH}) = 2.0\text{M}$, 30 мин) были подобраны так, чтобы в нем поликонденсация прошла на значительную глубину, при этом не образовывалось более высоких, чем четырехядерный, комплексов. В результате состав **Раствора-предшественника П**, определенный комплексным методом КЗЭ/ИСП-МС был следующим: 55% $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, 20% $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4+}$, 15% $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$ and 5% $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$. Эти комплексы, как и моноядерный, осажда-

емы солями щелочноземельных металлов (Подробнее в разделах 4.4 и 4.5), поэтому методика нанесения оставалась без изменений. Осаждением солями кальция был приготовлен катализатор, содержащий полиядерные гидроксокомплексы, именуемый далее **Катализатор П**.

3.7.1. Исследование катализаторов физико-химическими методами

На дифрактограммах **Катализаторов М** и **П** четко прослеживаются пики, соответствующие фазе носителя. Рефлексы, относящиеся к фазе гидрограната состава $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ видны только на дифрактограмме **Катализатора М**, причем из-за локализации фазы на поверхности носителя, интенсивность пиков довольно высокая. На дифрактограмме **Катализатора П** видны только пики, относящиеся к фазе носителя, а в области 2Θ 15-35° не зарегистрировано никаких рефлексов. Несмотря на тот факт, что изначально в **Растворе-предшественнике П** содержалось 55% $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, фаза гидрограната не сформировалась, а вместо нее образовалась рентгеноаморфная смесь с усредненным составом $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ (Рис. 50).

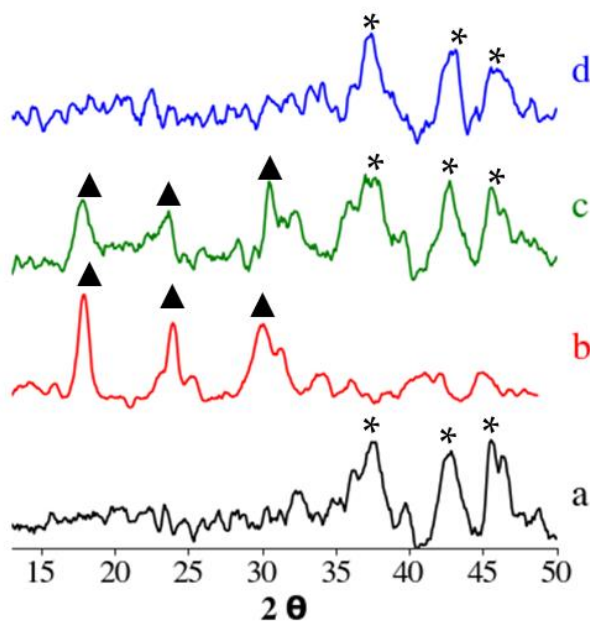


Рис. 50. РФА Al_2O_3 (a), свежеприготовленного $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ (b), **Катализатора М** (c), **Катализатора П** (d); * - рефлексы фазы Al_2O_3 , ▲ - рефлексы фазы $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$

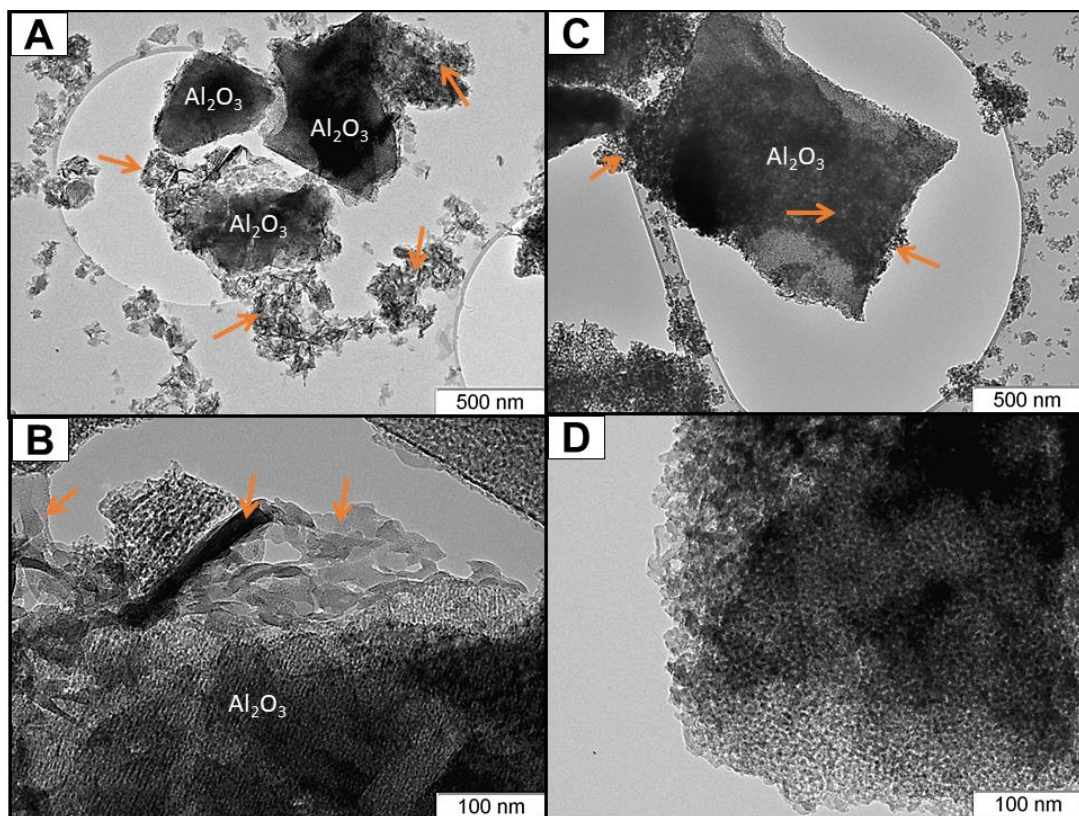


Рис. 51. HR-ТЕМ микрофотографии свежеприготовленных **Катализатора М** (А, В) и **Катализатора П** (С, D) при различном увеличении

Стрелки указывают расположение частиц $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ и $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ соответственно; частицы Al_2O_3 обозначены вставками поверх фотографии; на рисунке D они полностью закрыты фазой $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$

HR-ТЕМ микрофотографии катализаторов (Рис. 51), также, как и РФА, демонстрируют, что в случае **Катализатора М** крупные кристаллиты фазы $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ длиной порядка 100 нм неравномерно распределены по поверхности оксида алюминия, а также объединены в группы. Напротив, небольшие частицы аморфного $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ (порядка 10 нм) в **Катализаторе П** практически равномерно покрывают частицы оксида алюминия. Таким образом, полимерный предшественник в случае **Катализатора П** обеспечивает более высокую дисперсность активного компонента на подложке носителя. Более детально изучать частицы с помощью HR-ТЕМ не представлялось возможным из-за восстановления родия до наночастиц Rh^0 под электронным пучком микроскопа.

В КР-спектрах свежеприготовленного $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ (Рис. 52) наблюдаются две характерные полосы на 520 и 480 см^{-1} , соответствующие вибрационным колебаниям Rh-OH (Т-(ОН) мода) в структуре гидрограната. Эти же полосы присутствуют в спектре **Катализатора М**, указывая на то, что структура $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ сохраняется при нанесении на оксид алюминия, что также согласуется с данными порошковой рентгеновской

дифракции. В свою очередь, в КР-спектре **Катализатора II** между 400 и 600 см^{-1} наблюдаются 2 широкие полосы, которые можно отнести к высокодисперсной смеси солей $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$, составляющие которую комплексы имеют близкие друг к другу колебательные частоты, накладывающиеся друг на друга.

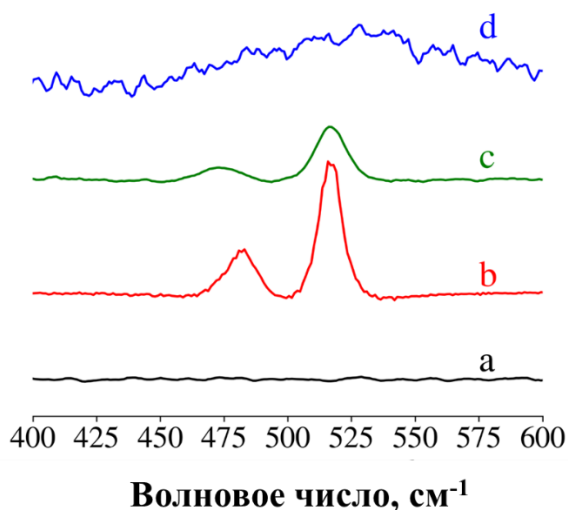


Рис. 52. КР-спектры Al_2O_3 (a), свежеприготовленного $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ (b), **Катализатора М** (c) и **Катализатора II** (d)

Локальная структура родия в приготовленных образцах изучалась с помощью EXAFS спектроскопии. Фурье-преобразование (ФП) EXAFS спектра на К-краю Rh для **Катализатора М** и **Катализатора II** представлены на Рис. 53. На ФП **Катализатора М** наблюдается главный пик, который относится к связи Rh-O, имеющей длину около 2.0 Å , что является типичным для комплексов родия, содержащих кислородный атом в первой координационной сфере [34,35]. Принимая во внимание тот факт, что нанесение родия на поверхность носителя происходило осаждением в виде гексагидроксородиата(III) кальция, который изоструктурен соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$, последняя была выбрана в качестве модельной структуры. Аппроксимация данных с использованием этой модели (R-фактор 0.01) показывает, что координационное окружение родия действительно состоит из 6 атомов кислорода, расположенных на расстоянии 2.033(9) Å (Табл. 21). Низкое значение фактора Дебая-Валлера, свидетельствующее о степени разупорядоченности, является характеристичным для твёрдых кристаллических образцов, что согласуется с данными КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Подобная локальная структура была об-

наружена и в катализаторах реакций присоединения, приготовленных интеркаляцией анионов $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ в межслоевое пространство двойных слоистых гидроксидов [36,37].

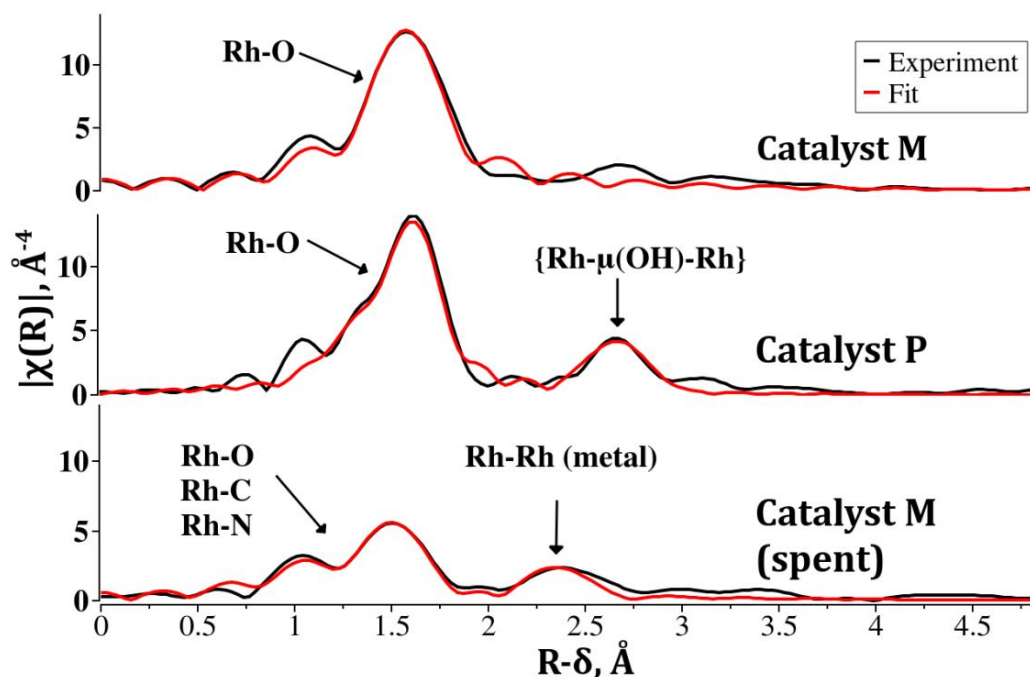


Рис. 53. FT-EXAFS К-края Rh с весовым коэффициентом $k^3\chi(k)$ Катализатора М, Катализатора П и Катализатора М после 14 часов реакции (черные линии) и результаты аппроксимации (красные линии).

Аппроксимация была выполнена с учетом весовых коэффициентов $k^n\chi(k)$, где $n=1, 2$ и 3 в области значений k $[2.6; 12.0\text{Å}^{-1}]$ для обоих катализаторов, в то время как область значений R была $[1.0; 2.0\text{Å}]$ для свежеприготовленных катализаторов и $[1.0; 3.0\text{Å}]$ для отработавшего. Фазовые поправки не учитывались.

Т а б л и ц а 2 1

Аппроксимация данных EXAFS для катализаторов $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$ до и после перегруппировки бензальдоксима в бензамид с учетом фазовых поправок. Числа в скобках указывают на ошибки в последнем знаке.

	N Rh-O	R, Å Rh-O	$\sigma^2, \text{Å}^2$ Rh-O	N Rh-Rh	R, Å Rh-Rh	$\sigma^2, \text{Å}^2$ Rh-Rh	R-factor
Катализатор М	6	2.033(9)	0.0016(9)				0.01
Катализатор П	6	2.033(9)	0.0028(4)	2(1)	3.027(9)	0.006(1)	0.02
Использованный Катализатор М	1.5(5) 4.5(5)	1.78(2) 1.96(1)	0.0034(9) 0.0034(9)	3(1)	2.667(9)	0.013(2)	0.01

В свою очередь, в ФП Катализатора П для атомов родия обнаруживается две отдельные координационные сферы, появление которых можно объяснить следующим образом: 1) атомы кислорода в первой координационной сфере расположены на том же расстоянии, что и в случае Катализатора М; 2) вторая сфера – Rh-Rh, находящаяся на расстоянии около 3Å , появляется из-за образования полиядерных комплексов, в которых

атомы родия соединены через Rh(μ -OH)Rh мостики. Первый пик был аппроксимирован с высокой точностью структурой Sr₃[Rh(OH)₆]₂, для аппроксимации второго пика были использованы структурные данные катиона [Rh₂(μ -OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺, полученные методом монокристаллической рентгеновской дифракции для нитратной соли, полученной в этой работе. Особый интерес вызывает увеличенный почти в два раза фактор Дебая-Валлера, полученный для сферы Rh-O **Катализатора II**, по отношению к **Катализатору M**. Это указывает на высокую степень разупорядоченности локальной атомной структуры родия, которая могла появиться из-за наличия нескольких комплексов, содержащих как терминальные, так и мостиковые гидроксолиганды. Полученные аппроксимацией значения координационного числа для сферы Rh-Rh составили 2 \pm 1, что можно интерпретировать как среднее значение по всем формам, образовавшимся в **Растворе-предшественнике II** и осажденным на Al₂O₃. КЧ, рассчитанные для разных комплексов следующие: 0 для [Rh(OH)₆]³⁻, 1 для [Rh₂(μ -OH)₂(OH)₈]⁴⁻, 2 для [Rh₃(μ -OH)₃(OH)₁₂]⁶⁻ и 3 для [Rh₄(μ -OH)₆(OH)₁₂]⁶⁻.

Следует отметить, что в предыдущих работах ФП катализаторов Rh(OH)₃/Al₂O₃ также содержало низкоинтенсивные пики на расстоянии около 3.0 Å (с учетом фазовой поправки), указывая на то, что в них присутствовала небольшая часть полиядерных комплексов.

3.7.2. Сравнение каталитической активности полученных образцов

Каталитическая активность гидроксокомплексов родия(III), нанесенных на подложку Al₂O₃ была протестирована в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид. Эти реактивы были выбраны в качестве модели, поскольку являются простыми и коммерчески доступными. Тестирование активности подложки в этой реакции, проведенное в этой, а также в предыдущих работах, показало отсутствие каталитических свойств. Перед проведением основных экспериментов, было изучено влияние осадителя на каталитические свойства на примере катализатора, осажденного из **Раствора-предшественника M** M₂[Rh(OH)₆]₂/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba). Все 3 образца были протестированы в тех же условиях, в которых проводили каталитические эксперименты в течение 16 часов, состав реакционной смеси изучался методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H NMR в смеси 5% D₂O/H₂O. Было обнаружено, что и конверсия оксима, и выход амида уменьшаются с увеличением массы противоиона, поэтому для дальнейших тестов были выбраны кальциевые соли, дающие наиболее высокие выходы в серии (Табл. 22).

Таблица 2 2

Каталитическая активность $M_2[Rh(OH)_6]_2/Al_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид, согласно данным 1H спектроскопии. Условия реакции: $140^\circ C$, 100 мг $PhCHNOH$, 10 мл H_2O , 2 мол % Rh , 16 ч.

M^{2+}	Конверсия оксима	Выход амида
Ca^{2+}	90%	80%
Sr^{2+}	60%	40%
Ba^{2+}	70%	40%

продолжительном промежутке времени. Зависимость состава реакционной смеси от времени, представленная на Рис. 54, помогает сравнить активность **Катализатора М** и **Катализатора П**.

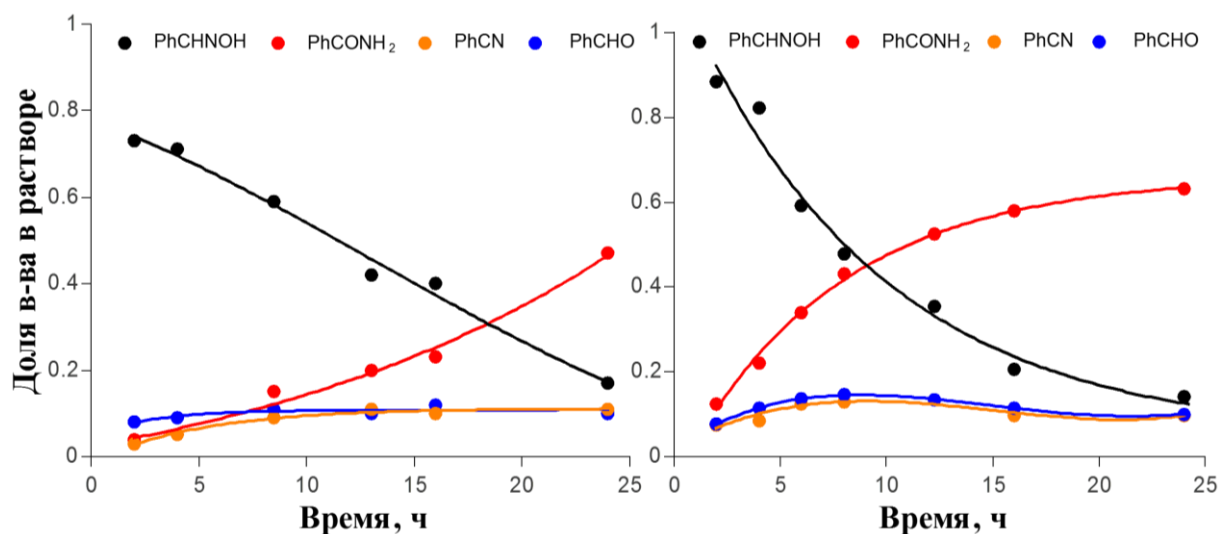


Рис. 54. Зависимость состава реакционной смеси от времени для реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамиды с использованием **Катализатора М** и **Катализатора П**
Условия реакции: $140^\circ C$, 100 мг $PhCHNOH$, 10 мл H_2O , 2 мол % Rh .

При изучении состава смеси методом ВЭЖХ было обнаружено 4 основных пика, которые были идентифицированы методом внешних стандартов как субстрат ($PhCHNOH$), продукт ($PhCONH_2$), интермедиат ($PhCN$) и побочный продукт ($PhCHO$). Следов бензойной кислоты обнаружено не было, что можно объяснить достаточно мягкими условиями проведения синтеза, в которых не происходит гидролиз продуктов или

окисление субстрата. Эти данные согласуются с литературными данными, опубликованными ранее для катализаторов на основе гидроксида родия(III) [1,2].

В случае **Катализатора II** зависимость состава от времени ожидаемая: скорость расходования субстрата и образования продукта уменьшается со временем по мере израсходования субстрата. Кривая расходования альдоксима с высокой точностью аппроксимируется экспоненциальным убыванием с соответствующей константой псевдо-первого порядка $k_1 = 8.9 \pm 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$. Кроме этого, концентрация нитрила достигает псевдо-стационарной через 5 ч после реакции с мольным содержанием около 10%, которое также убывает по ходу реакции, что согласуется с предполагаемым механизмом, в котором нитрил выступает в качестве интермедиата и может обратимо координироваться к родию.

Напротив, в случае **Катализатора M** наблюдается практически линейная зависимость концентрации оксима от времени (2.6%/ч) на всем изученном временном интервале, в то время как скорость образования амида незначительно увеличивается во времени.

Число оборотов за единицу времени (turnover frequency/TOF), рассчитанное для начальных этапов реакции по расходованию альдоксима на **Катализаторе M** ($1.1 \pm 0.1 \text{ ч}^{-1}$) около 3 раз меньше, чем таковое для **Катализатора II** ($3.6 \pm 0.5 \text{ ч}^{-1}$). Более того, принимая во внимание тот факт, что в течение первых 5 часов количество бензальдегида в смеси, образованного в ходе гидролиза исходного оксима, больше, чем содержание амида или нитрила, можно утверждать, что **Катализаторе M** на начальном этапе практически неактивен.

Это можно объяснить с точки зрения перестройки активных центров **Катализатора M** в процессе реакции (твердофазной поликонденсации $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ или восстановления активных центров родия). В это же время, **Катализатор II** демонстрирует высокие значения конверсии PhCHNOH и образования PhCONH₂ в начале процесса, а после 24 часов реакции, 86% PhCHNOH конвертировано в PhCONH₂ с выходом 63%. В противоположность этому, после 24 часов реакции с **Катализатором M** 83% PhCHNOH конвертируется в PhCONH₂ с выходом лишь 47%.

Более высокая активность **Катализатора II**, содержащего полиядерные формы родия может быть объяснена несколькими факторами: 1) высокой дисперсностью активного компонента из-за аморфной природы смеси солей $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$; 2) активаци-

ей мостиковыми лигандами родиевых центров в полиядерных комплексах для процессов замещения, обнаруженного ранее; 3) наличием частиц $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]^{3n-m}$ с полиядерной структурой, которая может быть необходима для протекания процесса. Определить, какой из факторов вносит наибольший вклад в увеличение активности по полученным данным, является нетривиальной задачей. Тем не менее, для того чтобы пролить свет на то, как функционирует система, мы провели дополнительные исследования методами XAFS и просвечивающей микроскопии чтобы установить, какие изменения происходят в ходе функционирования **Катализатора М**.

Было установлено, что амплитуда ФП пика Rh-O отработавшего 14 часов катализатора как минимум в 2 раза меньше, чем со свежеприготовленным катализатором, и сдвинута на 0.1 \AA в сторону меньших значений (Рис. 53). Более того, второй пик, появившийся в спектре отработавшего **Катализатора М**, можно связать с образованием металлической связи Rh-Rh, которая обнаруживается в металлическом родии, наночастицах родия или в кластерах. Поэтому EXAFS-спектры этого образца были обработаны с использованием моделей $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ и металлического родия. Результаты данной обработки представлены в Табл. 20.

Присутствие частиц со связью Rh-Rh и низким КЧ ($N_{\text{Rh-Rh}} = 3 \pm 1$), определенным из EXAFS указывает на частичное восстановление родия с образованием небольших кластеров, а не металлической фазы. Межатомное расстояние Rh-Rh (2.667 \AA) близко к таковому для различных кластерных соединений родия, таких как карбонильные кластеры или кластеры, содержащие Rh(II) с мостиковыми органическими лигандами. Последний тип кластеров –наиболее подходящий для изучаемой системы, поскольку органические компоненты реакционной смеси могут выступать не только как потенциальные лиганды для центров родия, но и быть восстановителями [45]. Уменьшение амплитуды ФП пиков Rh-O связано с увеличением фактора Дебая-Валлера ($0.013(2)$) у отработавшего **Катализатора М**. Этот результат можно объяснить увеличением разупорядочения в локальной структуре родия, которая, в этом случае, имеет статистическую природу, поскольку спектры регистрировались при одной и той же температуре (комнатной). Это разупорядочение относится к перестройке первой координационной сферы родия в $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ за счет замещения OH-лигандов донорными атомами альдоксима или продуктами его превращения.

Исследование этого же образца с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (Рис. 55) не выявило образования металлических наночастиц на поверхности оксида алюминия, подтверждая предложенную гипотезу о формировании небольших кластеров (несколько атомов). Согласно EDX микроанализу, ионы кальция вымываются из катализатора почти полностью в результате работы катализатора, в то время как содержание родия остается таким же, как и в свежеприготовленном катализаторе (2%).

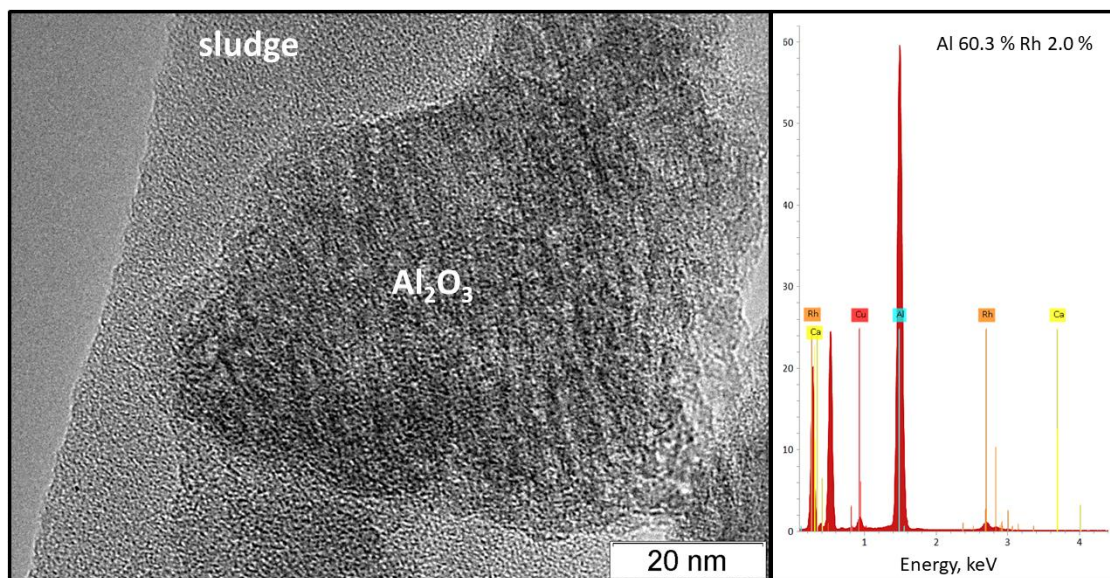


Рис. 55. Микрофотография, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (слева) и соответствующий EDX спектр (справа) для использованного **Катализатора М** после 24 ч реакции

Принимая во внимание изложенные факты, вышеупомянутую активацию **Катализатора М** в первые несколько часов реакции можно объяснить образованием кластеров родия с органическими лигандами, которые, предположительно, и являются активными центрами катализа. Такие кластерные структуры могут координировать органические лиганды по различным положениям, активируя таким образом субстраты для дегидратирования (альдоксим) или гидратирования (нитрил) соответственно.

Сравнение активности **Катализатора М** и **Катализатора II** с данными представленными в литературе для катализаторов на основе гидроксида родия показано в Табл. 23. **Катализатор М** демонстрирует более низкую конверсию среди всех родий-содержащих катализаторов, что объясняется более высокой кристалличностью $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ по сравнению со смешанными солями $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ в составе **Катализатора II**. В результате, лимитирующим фактором становится перестройка исходной структуры $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ в активную форму. В тоже время, ввиду высокой диспер-

ности и наличием полиядерных фрагментов формирование активной формы из смешанных солей $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ происходит легче. Как следствие, Катализатор II обладает конверсией, сравнимой с катализаторами на основе $\text{Rh}(\text{OH})_3$, исследованными Фудживарой [12].

Т а б л и ц а 23

Сравнение различных каталитических систем, основанных на гидроксокомплексах родия(III) в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид

Катализатор	Выход PhCONH_2	Условия реакции
Катализатор М	47%	140°C, 2 мол.% Rh, 24 ч
Катализатор П	63%	140°C, 2 мол.% Rh, 24 ч
$\text{Rh}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]	84% 74% для отработавшего катализатора	160°C, 4 мол.% Rh, 8 ч
$\text{Rh}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]	11%	140°C, 1.6-1.8 мол.% Rh, 7 ч ²
$\text{Rh}(\text{OH})_3/\text{TS-1@KCC-1}$ [3]	68.5%	140°C, 1.6-1.8 мол.% Rh, 7 ч ²
$\text{Rh}(\text{OH})_3/\text{TS-1@MWW}$ [4]	72%	140°C, 1.6-1.8 мол.% Rh, 7 ч ²

¹TS - титаносиликат, KCC, MWW – мезопористый оксид кремния

² Одностадийный синтез из альдегида, аммиака и пероксида водорода.

В этой связи следует отметить, что, принимая во внимание условия нанесения гидроксида родия, представленные в работах [1–6] (слабощелочная среда, длительное выдерживание растворов), в его состав должна входить смесь моно- и полиядерных аквагидроксокомплексов аналогичная той, что содержится в смешанных солях $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$. Как указано выше, в условиях реакции катионы кальция вымываются из состава Катализатора II, поэтому в своей активной форме катализаторы, приготовленные нанесением гидроксида родия и смешанных солей $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ достаточно близки. С другой стороны, состав гидроксокомплексов в солях может быть достоверно определен описанными ранее методами, в то время как установление состава (распределение комплексных форм) гидроксида родия является нетривиальной задачей. С этой точки зрения катализаторы, приготовленные на основе солей гидроксокомплексов родия с катионами ЦЗМ являются удобными модельными системами для изучения процессов формирования активных центров катализаторов данного класса.

Заключение

В результате проделанной в данном исследовании работы была установлена детальная картина процессов, протекающих при гидролизе хлорокомплексов родия в щелочных растворах. Было установлено, что в растворах щелочей с концентрацией выше 0.5 М, при комнатной температуре и ниже, количественно образуется гомолептический комплексный анион $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$. Проведенные кинетические эксперименты в совокупности с теоретическими вычислениями в рамках DFT показали, что гидроксолиганд при вхождении координационную сферу родия лабилизует ее, тем самым ускоряя процесс замещения и управляя стереохимическим маршрутом реакции. Нагревание, либо длительное выдерживание образовавшихся растворов, содержащих анион $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, приводит к формированию полиядерных комплексов с мостиковыми гидроксо-лигандами. Контроль температуры и концентрационных параметров растворов позволяет регулировать долю полиядерных форм.

Практическая применимость полученных в работе данных и разработанных подходов была проиллюстрирована на примере приготовления гетерогенных катализаторов для реакции перегруппировки оксимов в амиды. Было установлено, что наличие полиядерных комплексов благоприятно сказывается на активности катализаторов, поэтому необходимо совершенствовать методы синтеза и анализа таких систем.

Кроме этого, полученные сведения могут быть использованы для приготовления бесхлоридных растворов нитрата и сульфата родия, востребованных в катализе и гальваностегии соответственно. Отдельно следует упомянуть возможность регулирования состава гидроксородиатов(III) щелочноземельных металлов за счет того, что образование полиядерных комплексов приводит к уменьшению суммарного заряда и соотношения Sr:Rh с 1.5 в случае моноядерного комплекса $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ до 0.75 в случае тетрамерного $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$ и ниже для более глубоких степеней конденсации. Это открывает широкие перспективы для низкотемпературного синтеза смешаннооксидных систем на основе оксидов родия и щелочноземельных металлов с регулируемым составом, как для уточнения фазовых диаграмм, так и для открытия новых свойств таких систем.

Выводы

1. Показано, что в водных растворах щелочей с хлорокомплексами родия(III) протекают два процесса: замещение хлоридных лигандов на гидроксидные и поликонденсация образующихся гидроксокомплексов посредством формирования мостиковых гидроксо-лигандов. При нормальных условиях и достаточно высоких концентрациях щелочи в растворе ($>0.5M$) скорость замещения на порядок выше скорости поликонденсации и указанные процессы проходят последовательно.
2. Установлено, что при наличии достаточного избытка щелочи в растворе, замещение хлоридных лигандов в комплексе $[RhCl_6]^{3-}$ идет до конца, с количественным переходом родия в форму $[Rh(OH)_6]^{3-}$, даже при высокой концентрации хлорид ионов в растворе, сравнимой с концентрацией щелочи.
3. Определена лимитирующая стадия замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в комплексе состава $[RhCl_6]^{3-}$, которой является замещение первого хлоридного лиганда. Замещение остальных лигандов совокупно протекает в 15-20 раз быстрее первой стадии. На скорость реакции $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$ значительное влияние оказывают солевые эффекты.
4. Установлено, что скорость конденсации $[Rh(OH)_6]^{3-}$ с образованием полиядерных гидроксокомплексов увеличивается при повышении температуры и концентрации родия, однако сильно замедляется с повышением концентрации щелочи. Даже при непродолжительном нагревании щелочных растворов, содержащих $[Rh(OH)_6]^{3-}$ протекание реакции поликонденсации приводит к образованию более четырех форм родия, включая димерный, тримерный и тетрамерный комплексы.
5. Показано, что установленная взаимосвязь между электронными спектрами поглощения и составом выдержанных щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) позволяет экспрессно контролировать глубину конденсации и, при необходимости, избегать образования крупных полимерных комплексов.
6. Продемонстрировано, что осаждение как $[Rh(OH)_6]^{3-}$, так и полиядерных гидроксокомплексов родия(III), в виде солей с катионами ЩЗМ приводит к количественному извлечению родия из щелочных растворов. Данный подход позволяет осажда

роксокомплексы родия(III) на различные носители, являясь удобным методом для приготовления гетерогенных катализаторов.

7. Обнаружено, что в реакции перегруппировки бензальдоксим-бензамид каталитическая активность смеси полиядерных гидроксокомплексов родия и $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, осажденных на оксид алюминия в виде солей ЦЗМ, существенно превышает таковую для катализатора, содержащего только $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Список цитируемой литературы

1. Fujiwara H., Ogasawara Y., Kotani M., Yamaguchi K., Mizuno N. A Supported Rhodium Hydroxide Catalyst: Preparation, Characterization, and Scope of the Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes // *Chem.: An Asian J.* – 2008. – V. 3. – N 8-9. – P. 1715-1721.
2. Fujiwara H., Ogasawara Y., Yamaguchi K., Mizuno N. A One-Pot Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes in Water in the Presence of a Supported Rhodium Catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N 27. – P. 5202-5205.
3. Peng H., Wang D., Xu L., Wu P. One-pot synthesis of primary amides on bifunctional Rh(OH)_x/TS-1@KCC-1 catalysts // *Chinese J. Catal.* – 2013. – V. 34, – N 11. – P. 2057-2065.
4. Xu L., Li N., Peng H., Wu P. Clean Synthesis of Amides over Bifunctional Catalysts of Rhodium-Loaded Titanosilicates // *ChemCatChem.* – 2013. – V. 5, – N 8. – P. 2462-2470.
5. Hara T., Fujita N., Ichikuni N., Wilson K., Lee A.F., Shimazu S. Hydrophenylation of internal alkynes with boronic acids catalysed by a Ni–Zn hydroxy double salt-intercalated anionic rhodium(III) complex // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6, – N 3. – P. 863-868.
6. Hara T., Fujita N., Ichikuni N., Wilson K., Lee A.F., Shimazu S. Efficient 1,4-Addition of Enones and Boronic Acids Catalyzed by a Ni–Zn Hydroxyl Double Salt-Intercalated Anionic Rhodium(III) Complex // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4, – N 11. – P. 4040-4046.
7. Hata H., Kobayashi Y., Bojan V., Youngblood W.J., Mallouk T.E., Justin Youngblood W., Mallouk T.E. Direct Deposition of Trivalent Rhodium Hydroxide Nanoparticles onto a Semiconducting Layered Calcium Niobate for Photocatalytic Hydrogen Evolution // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N 3. – P. 794-799.
8. Ma R., Kobayashi Y., Youngblood W.J., Mallouk T.E. Potassium niobate nanoscrolls incorporating rhodium hydroxide nanoparticles for photocatalytic hydrogen evolution // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – N 48. – P. 5982-5985.
9. Albrecht R., Hunger J., Doert T., Ruck M. Syntheses, Crystal Structures and Physical Properties of Chromium and Rhodium Hydrogarnets Ca₃[Cr(OH)₆]₂, Sr₃[Cr(OH)₆]₂ and Sr₃[Rh(OH)₆]₂ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – N 10. – P. 1398-1405.
10. Cook D.S., Clarkson G.J., Dawson D.M., Ashbrook S.E., Fisher J.M., Thompsett D., Pickup D.M., Chadwick A. V., Walton R.I. Alkaline-Earth Rhodium Hydroxides: Synthesis, Structures, and Thermal Decomposition to Complex Oxides // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N 17. – P. 11217-11224.
11. Yamaura K., Huang Q., Moldovan M., Young D.P., Sato A., Baba Y., Nagai T., Matsui Y., Takayama-Muromachi E. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure Determination, and a Ca Substitution Study of the Metallic Rhodium Oxide NaRh₂O₄ // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – N 2. – P. 359-365.

12. Boulahya K., Hernando M., Varela A., González-Calbet J.M., Parras M., Amador U. Strategies to Stabilize New Members of the $(A_3A'BO_6)$ ($A_3B_3O_9$) Homologous series in the Sr-Rh-O System: Structure of the One-Dimensional ($=3, =2$) $[Sr_{10}(Sr_{0.5}Rh_{1.5})_{TP}(Rh_6)_{Oh}]O_{24}$ Oxide // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8. – N 21. – P. 4973-4979.
13. Shimura T., Itoh M., Nakamura T. Novel two-dimensional conductor Sr_2RhO_4 // *J. Solid State Chem.* – 1992. – V. 98. – N 1. – P. 198-200.
14. Yamaura K., Huang Q., Young D.P., Noguchi Y., Takayama-Muromachi E. Crystal structure and electronic and magnetic properties of the bilayered rhodium oxide $Sr_3Rh_2O_7$ // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – N 13. – P. 134431.
15. Claridge J.B., zur Loye H.-C. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Novel Mixed-Valent Strontium Rhodium Oxide // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – N 9. – P. 2320-2322.
16. Brajter K. Studies on optimization of conditions for separating rhodium and platinum by cation-exchange // *Talanta.* – 1980. – V. 27. – N 5. – P. 433-435.
17. Belskaya O.B., Duplyakin V.K., Likholobov V.A. Molecular design of precursor in the synthesis of catalytic nanocomposite system Pt- Al_2O_3 // *Smart Nanocomposites.* – 2011. – V. 1. – N 2. – P. 99-133.
18. Pakharukova V.P., Pakharukov I.Y., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. Alumina-supported platinum catalysts: Local atomic structure and catalytic activity for complete methane oxidation // *Appl. Catal. A Gen.* – 2014. – V. 486. – P. 12-18.
19. Zhai Y., Pierre D., Si R., Deng W., Ferrin P., Nilekar A.U., Peng G., Herron J.A., Bell D.C., Saltsburg H., Mavrikakis M., Flytzani-Stephanopoulos M. Alkali-stabilized Pt- OH_x species catalyze low-temperature water-gas shift reactions // *Science.* – 2010. – V. 329. – N 5999. – P. 1633-1636.
20. Shukla S.K. The study of rhodium(III) complexes by paper electrophoresis and ion-exchange chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1958. – V. 1. – P. 457-460.
21. Бардин М.Б., Шапиро В.И. Новая электрохимическая реакция для определения содержания родия // *Ж. аналит. химии.* – 1970. – Т. 25. – N 7. – С. 1353-1359.
22. Cervini R., Fallon G.D., Spiccia L. Hydrolytic polymerization of rhodium(III). 1. Preparation, solution studies, and x-ray structure of the doubly bridged dimer $[(H_2O)_4Rh(\mu-OH)_2Rh(OH_2)_4](dmtos)_4 \cdot 8H_2O$ // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – N 5. – P. 831-836.
23. Crimp S., Spiccia L. Characterization of Three “Active” Rhodium(III) Hydroxides // *Aust. J. Chem.* – 1995. – V. 48. – N 3. – P. 557-566.
24. Spiccia L., Aramini J.M., Crimp S.J., Drljaca A., Lawrenz E.T., Tedesco V., Vogel H.J. Hydrolytic polymerization of rhodium(III). Characterization of various forms of a trinuclear aqua ion // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – N 23. – P. 4603-4610.

25. Spiccia L. Homopolynuclear and heteropolynuclear Rh(III) aqua ions – a review // *Inorganica Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – N 10. – P. 2799-2817.
26. Drljaca A., Hardie M.J., Ness T.J., Raston C.L. Rhodium(III) Aqua Ion Salts of Ambivalent Self Assembled Superanion Capsules // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – V. 2000. – N 10. – P. 2221-2229.
27. Ivanov-Ehmin, B. N.; Nevskaya N.A., Zajtsev B.E., Tsirel'nikov V.I. Synthesis and investigation of strontium hexahydroxorhodate. // *USSR Zhurn. Neorg. Khim.* – 1983. – V. 28. – P. 982-984.
28. Liu D., Tian H., Zhang L. Influence of Different Amides as Plasticizer on the Properties of Soy Protein Plastics // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 106. – P. 130-137.
29. Strauss C.R. A strategic, green approach to organic chemistry with microwave assistance and predictive yield optimization as core, enabling technologies // *Aust. J. Chem.* – 2009. – V. 62. – N 1. – P. 3-15.
30. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. / ed. Kroschwitz J. J. Wiley & Sons, –1998.
31. Gasparini G.M., Grossi G. Review article long chain disubstituted aliphatic amides as extracting agents in industrial applications of solvent extraction // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1986. – V. 4. – N 6. – P. 1233-1271.
32. Zaretskii M.I., Rusak V. V., Chartov E.M. Amides of organic acids as solvents in extraction processes: A review // *Coke Chem.* – 2008. – V. 51. – N 1. – P. 24-28.
33. Carey J.S., Laffan D., Thomson C., Williams M.T. Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V. 4. – N 12. – P. 2337-2347.
34. Montalbetti C.A.G.N., Falque V. Amide bond formation and peptide coupling // *Tetrahedron.* – 2005. – V. 61. – N 46. – P. 10827-10852.
35. Gawley R.E. *The Beckmann Reactions: Rearrangements, Elimination-Additions, Fragmentations, and Rearrangement-Cyclizations* // *Organic Reactions*. New Jersey, USA, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 1988. 420 p.
36. Chandrasekhar S., Gopalaiah K. Beckmann reaction of oximes catalysed by chloral: mild and neutral procedures // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – N 4. – P. 755-756.
37. Allen C.L., Williams J.M.J.J. Metal-catalysed approaches to amide bond formation // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, – 2011. – V. 40. – N 7. – P. 3405-3415.
38. Atkinson B.N., Rosie Chhatwal A., Williams J.M.J. Catalytic Amide Bond Forming Methods // *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – 2017. – P. 1427-1462.

39. Sharma S.K., Bishopp S.D., Liana Allen C., Lawrence R., Bamford M.J., Lapkin A.A., Plucinski P., Watson R.J., Williams J.M.J. Copper-catalyzed rearrangement of oximes into primary amides // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – N 33. – P. 4252-4255.
40. Owston N.A., Parker A.J., Williams J.M.J.J. Iridium-Catalyzed Conversion of Alcohols into Amides via Oximes // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – N 1. – P. 73-75.
41. Owston N.A., Parker A.J., Williams J.M.J. Highly Efficient Ruthenium-Catalyzed Oxime to Amide Rearrangement // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – N 18. – P. 3599-3601.
42. Belyaev A. V, Venediktov A.B., Khrenenko S.P. About the nature of rhodium(III) chloride // *USSR J. Koord. Khim.* – 1983. – V. 9. – N 1. – P. 120-129.
43. Moritanl I., Fujiwara Y. Aromatic substitution of styrene-palladium chloride complex // *Tetrahedron Lett.* – 1967. – V. 8. – N 12. – P. 1119-1122.
44. Mizoroki T., Mori K., Ozaki A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1971. – V. 44. – N 2. – P. 581-581.
45. Rossiter B.E., Swingle N.M., Noyori R., Knöbel A.K.H., Escher I.H., Pfaltz A., Alexakis A., Burton J., Vastra J., Mangeney P., Imbos R., Feringa B.L., Meetsma A., Kanai M., Tomioka K. Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis // *In Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis.* John Wiley and Sons, – 1991. – V. 4. – P 5579-5580.
46. Hayashi T., Takahashi M., Takaya Y., Ogasawara M. Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids. Arylrhodium, Oxa- π -allylrhodium, and Hydroxorhodium Intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N 18. – P. 5052-5058.
47. Chandar M.R., Reddy K.N., Prasad T.R., Kinetics of rhodium(III)-catalysed oxidation of some aromatic ketones by diperiodatocuprate(III) in aqueous alkaline medium // *Bull. Pure Appl. Sci. Chem.* – 2014. – V. 33c. – N 1-2. – P. 55-65.
48. Murthy C.P., Sethuram B., Rao T.N. ChemInform Abstract: Kinetics of oxidation of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and butyraldehyde by ditelluratocuprate(III) in alkaline medium // *Chem. Informationsd.* – 1979. – V. 10. – N 38.
49. Ogarev V.A., Rudoi V.M., Dement'eva O. V. Prospects for increasing the efficiency of water photodecomposition on inorganic semiconductors // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. 88. – N 2. – P. 181-191.
50. Parks G.A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems // *Chem. Rev.* – 1965. – V. 65. – N 2. – P. 177-198.
51. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН, – 2011. 262 с.
52. Gupta K.K. Sen, Begum B.A., Pal B. Kinetic behaviour and relative reactivities of some aldoses, amino sugars, and methylated sugars towards platinum(IV) in alkaline medium // *Carbohydr. Res.* – 1998. – V. 309. – N 4. – P. 303-310.

53. Пшеницын Н.К., Гинзбург С.И. Разделение платиновых металлов при помощи ZnO // Изв. Сект. Плат. – 1949. – V. 24. – P. 15-17.
54. Puranik V.G., Tavale S.S., Umaphathy P., Dorai C.S. Crystal structure of $K_3[RhCl]_6$ // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. – 1993. – V. 23. – N 4. – P. 345-347.
55. Tavale S.S., Puranik V.G., Umaphathy P., Dorai C.S. Crystal and molecular structure of dipotassium-aquapentachlororhodate(III): $(K_2)^{++} [RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. – 1993. – V. 23. – N 1. – P. 19-22.
56. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals McGraw-Hill Library of Congress Cataloging-in-Publication Data // Ebook. New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, – 2003. – P 1125.
57. Lager G.A., Armbruster T., Faber J. Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$ // Am. Mineral. – 1987. – V. 72. – P. 756-765.
58. Morán-Miguélez E., Alario-Franco M.A., Joubert J.C. Hydrothermal synthesis and field of existence of silicon-free hydrogarnets // Mater. Res. Bull. – 1986. – V. 21. – N 1. – P. 107–113.
59. Dolzhenko V.D., Komozin P.N., Evtushenko E.G., Kiselev Y.M. Rhodium complexes in alkaline solutions // Russ. J. Inorg. Chem. Springer, – 2002. – V. 47. – N 5. – P. 692–698.
60. Dolzhenko V.D., Koksharov Y.A., Kiselev Y.M. Coprecipitation of a rhodium(VI) oxo hydroxo complex with lithium fluoride // Mendeleev Commun. – 2004. – V. 14, – N 2. – P. 53-55.
61. Dolzhenko V.D., Koksharov Y.A., Kiselev Y.M. Stabilisation of a rhodium(V) complex in the matrix of NaF // Mendeleev Commun., – 2004. – V. 14. – N 2. – P. 56-58.
62. Ermilov A.Y., Avdei A. V., Dolzhenko V.D., Kiselev Y.M. Ab Initio simulation of the structure of the anionic rhodium(V) hydroxo complex. – 2004. – V. 19. – N 10. – P. 1553-1561.
63. Drljaca A., Spiccia L., Krouse H.R., Swaddle T.W. Kinetics of Water Exchange on the Dihydroxo-Bridged Rhodium(III) Hydrolytic Dimer // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – N 4. – P. 985-990.
64. Read M.C., Glaser J., Sandstroem M., Toth I. Hydrolytic oligomers of rhodium(III): a multinuclear NMR study of the doubly hydroxo-bridged dimer and trimer in aqueous solution // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31. – N 20. – P. 4155-4159.
65. Izarova N. V, Pope M.T., Kortz U. Noble metals in polyoxometalates. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – N 38. – P. 9492-9510.
66. Son J.-H., Casey W.H. Two Rh III -substituted polyoxoniobates and their base-induced transformation: $[H_2RhNb_9O_{28}]^{6-}$ and $[Rh_2(OH)_4Nb_{10}O_{30}]^{8-}$ // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – N 47. – P. 20330-20333.

67. Sokolov M.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Mainichev D.A., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Self-assembly of polyoxotungstate with tetra-rhodium-oxo core: synthesis, structure and ^{183}W NMR studies. // *Chem. Commun. (Camb)*. – 2012. – V. 48. – N 53. – P. 6666-6668.
68. Cozzi D., Pantani F. The polarographic behaviour of rhodium(III) chlorocomplexes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1958. – V. 8. – P. 385-398.
69. Wolsey W., Reynolds C., Kleinberg J. Complexes in the rhodium(III)-chloride system in acid solution // *Inorg. Chem.* – 1963. – V. 297. – N 3. – P. 463-468.
70. Aleksenko S.S., Gumenyuk A.P., Mushtakova S.P., Timerbaev A.R. Speciation studies by capillary electrophoresis – distribution of rhodium(III) complexed forms in acidic media // *Fresenius. J. Anal. Chem.* – 2001. – V. 370. – N 7. – P. 865-871.
71. Aleksenko S.S., Gumenyuk A.P., Mushtakova S.P. Study of the speciation of rhodium(III) in a hydrochloric acid solution by capillary electrophoresis // *J. Anal. Chem.* – 2002. – V. 57. – N 3. – P. 215-220.
72. Тоуб М., Берджес Д. Механизмы неорганических реакций // ред. Дроздова А.А. Москва: БИНОМ, –2012. 678 с.
73. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – V. 64, – N 1. – P. 112-122.
74. PDF, Release 2015. USA: International centre for diffraction data, – 2015.
75. Ravel B., Newville M. ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiat.* – 2005. – V. 12. – N 4. – P. 537-541.
76. Pantazis D.A., Chen X.-Y., Landis C.R., Neese F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4. – N 6. – P. 908-919.
77. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – N 18. – P. 3865-3868.
78. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – N 15. – P. 154104.
79. Pye C.C., Ziegler T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package // *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)*. – 1999. – V. 101. – N 6. – P. 396-408.
80. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1993. – N 5. – P. 799-805.

81. Bérces A., Dickson R.M., Fan L., Jacobsen H., Swerhone D., Ziegler T. An implementation of the coupled perturbed Kohn-Sham equations: perturbation due to nuclear displacements // *Comput. Phys. Commun.* – 1997. – V. 100. – N 3. – P. 247-262.
82. Jacobsen H., Bérces A., Swerhone D.P., Ziegler T. Analytic second derivatives of molecular energies: a density functional implementation // *Comput. Phys. Commun.* – 1997. – V. 100. – N 3. – P. 263-276.
83. Wolff S.K. Analytical second derivatives in the Amsterdam density functional package // *Int. J. Quantum Chem.* – 2005. – V. 104. – N 5. – P. 645-659.
84. Fan L., Ziegler T. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – N 12. – P. 9005-9012.
85. Бусько Е.А., К.А. Б., С.К. К. Комплексообразование родия(III) в растворах, содержащих ионы хлора. // *Ж. анал. хим.* – 1970. – Т. 25. – С. 958-961.
86. Vorob'yova S.N., Baidina I.A., Alekseev A. V., Belyaev A. V. X-ray study of rhodium(III) sulfates // *Russ. J. Struct. Chem.* – 2010. – V. 50. – N 6. – P. 1134-1142.
87. Palmer D., Harris G.M. Kinetics, mechanism, and stereochemistry of the aquation and chloride anation reactions of fac- and mer-trichlorotriaquorhodium(III) complexes in acidic aqueous solution. Complete reaction scheme for complex ions of the general formula $[\text{RhCl}_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{3-n}$ // *Inorg. Chem.* – 1975. – V. 14. – N 6. – P. 1316-1321.
88. Алимарин И.П., Шленская В.И., Бирюков А.А., Хвостова В.П., Ефременко О.А., Шумкова Н.Г. Исследование ионного состояния родия палладия(II), родия(III) и рутения(IV) в перхлоратных, галогенидных и нитритных средах // *Изв. СО АН СССР.* – 1970. – Т. 9, – N 4. – С. 3-7.
89. Robb W., Harris G.M. Some Exchange and Substitution Reactions of Hexachlororhodium(III) and Pentachloroaquorhodium(III) Ions in Aqueous Acid Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – V. 87, – N 20. – P. 4472-4476.
90. Gerber W.J., Koch K.R., Rohwer H.E., Hosten E.C., Geswindt T.E. Separation and quantification of $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($n = 0-6$) complexes, including stereoisomers, by means of ion-pair HPLC-ICP-MS // *Talanta.* – 2010. – V. 82. – N 1. – P. 348-358.
91. Jin X., Qian Z., Lu B., Bi S. DFT study on the mechanism for the substitution of F – into Al(III) complexes in aqueous solution // *Dalt. Trans.* – 2011. – V. 40, – N 3. – P. 567-572.
92. Qian Z., Feng H., Yang W., Miao Q., He L., Bi S. Supermolecule density functional calculations on the water exchange of aquated Al(III) species in aqueous solution // *Chem. Commun.* – 2008. – N 33. – P. 3930-3932.
93. Rotzinger F.P. Mechanism and Stereochemistry of the Water Exchange Reactions on Aqua Amine Complexes of Chromium(III): The Role of the “Spectator” Ligands // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – N 38. – P. 8787-8795.

94. De Vito D., Sidorenkova H., Rotzinger F.P., Weber J., Merbach A.E. Can Octahedral t_{2g}^6 Complexes Substitute Associatively? The Case of the Isoelectronic Ruthenium(II) and Rhodium(III) Hexaaquaions // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N 24. – P. 5547-5552.
95. Wilkins R.G. Mechanisms of ligand replacement in octahedral nickel(II) complexes // *Acc. Chem. Res.* – 1970. – V. 3. – N 12. – P. 408-416.
96. Johnson S.A., Basolo F., Pearson R.G. Kinetics and Mechanisms of the Hydrolysis of Some Chloroamminerhodium(III) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – N 12. – P. 1741-1747.
97. Reiß G.J. A reinvestigation of Wilm's salt, $(\text{NH}_4)_4[\text{RhCl}_6]\text{NO}_3$ - structure, spectroscopy and thermal analysis- // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 2002. – V. 217. – N 10. – P. 550-556.
98. Thomas C.K., Stanko J.A. The crystal structure of cesium aquopentachlororhodate(III) // *J. Coord. Chem.* – 1973. – V. 2. – N 3. – P. 231-234.
99. Thomas C.K., Stanko J.A. The crystal structure of tetramethylammonium trans-diaquotetrachlororhodate(III) the crystal structure of tetramethylammonium trans-diaquotetrachlororhodate(III) // *J. Coord. Chem.* – 1973. – V. 23. – N 2. – P. 211-215.
100. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Элементарные химические реакции // *Курс химической кинетики*. 4 изд. Москва: Высшая школа, – 1984. – 463 с.
101. Bugaris D.E., Smith M.D., Zur Loye H.-C.C. Hydroflux crystal growth of platinum group metal hydroxides: $\text{Sr}_6\text{NaPd}_2(\text{OH})_{17}$, $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Sr}_2\text{Pt}(\text{OH})_8$, and $\text{Ba}_2\text{Pt}(\text{OH})_8$ // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, – N 7. – P. 3836-3844.
102. Васильченко Д.Б., Бердюгин С.Н., Ткачев С.В. Гидроксокомплексы родия, палладия и платины // *IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2017*. Новосибирск, –2017.
103. Wood S.A. Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt^{2+} and Pd^{2+} at 25°C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* –1991. – V. 55. – N 7. – P. 1759-1767.
104. Wu L., Schwederski B.E., Margerum D.W. Stepwise hydrolysis kinetics of tetrachloroplatinate(II) in base // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – N 18. – P. 3578-3584.
105. Koch K.R., Engelbrecht L. Intrinsic $^{37/35}\text{Cl}$ and $^{18/16}\text{O}$ isotope shifts in ^{195}Pt and ^{103}Rh NMR of purely inorganic Pt and Rh complexes as unique spectroscopic fingerprints for unambiguous assignment of structure // *Dalt. Trans.* – 2017. – V. 46. – N 29. – P. 9303-9315.
106. Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korenev S. Speciation of Platinum(IV) in Nitric Acid Solutions // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N 18. – P. 10532-10541.
107. Ruiz Esquiús J., Morgan D.J., Spanos I., Hewes D., Freakley S., Hutchings G.J. The effect of Base on the Facile Hydrothermal Preparation of Highly Active IrO_x Oxygen Evolution Catalysts // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. DOI: 10.1021/acsaem.9b01642

108. 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. – V. 19. – N 1. – P. 145-154.
109. Gamsjäger H., Beutler P. The hydrolysis of iridium(III) // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1979. – N 9. – P. 1415-1418.
110. Karthik P.E., Raja K.A., Kumar S.S., Phani K.L.N., Liu Y., Guo S.-X., Zhang J., Bond A.M. Electroless deposition of iridium oxide nanoparticles promoted by condensation of [Ir(OH)₆]²⁻ on an anodized Au surface: application to electrocatalysis of the oxygen evolution reaction // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, – N 5. – P. 3196-3199.
111. 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. – V. 2, – N 5. – P. 402-406.
112. Vasilchenko D., Berdugin S., Tkachev S., Baidina I., Romanenko G., Gerasko O., Korenev S. Polynuclear Hydroxido-Bridged Complexes of Platinum(IV) with Terminal Nitrate Ligands // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, – N 10. – P. 4644-4651.
113. Elliott N. A Redetermination of the Carbon—Oxygen Distance in Calcite and the Nitrogen-Oxygen Distance in Sodium Nitrate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – V. 59, – N 7. – P. 1380-1382.
114. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 2008, – 419 p.
115. Mink J., Németh C., Hajba L., Sandström M., Goggin P.. Infrared and Raman spectroscopic and theoretical studies of hexaaqua metal ions in aqueous solution // *J. Mol. Struct.* – 2003. – V. 661–662. – P. 141-151.
116. Timerbaev A.R., Küng A., Keppler B.K. Capillary electrophoresis of platinum-group elements // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 945. – N 1–2. – P. 25-44.
117. Laurency G., Rapaport I., Zbinden D., Merbach A.E. Variable-pressure oxygen-17 NMR study of water exchange on hexaaquarhodium(III) // *Magn. Reson. Chem.* – 1991. – V. 29. – N 13. – P. S45-S51.

Приложения

Таблица П 1

Кристаллографические характеристики $[\text{Rh}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и параметры дифракционного эксперимента

Формула	$\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Rh}_2$	
М, г/моль	704.07	
Т, К	296(2)	
λ , Å	0.71073	
Сингония	Триклинная	
Пр. гр.	P-1	
Параметры элементарной ячейки	$a = 5.8763(2)$	$\alpha = 79.905(1)$
	$b = 9.4749(4)$	$\beta = 84.324(1)$
	$c = 9.6249(3)$	$\gamma = 82.922(1)$
V , Å ³	521.93(3)	
Z	1	
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.240	
F(000)	352	
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1.709	
Диапазон сбора данных по θ , °	3.50 – 31.55	
Диапазон h,k,l	-8 ≤ h ≤ 8 -13 ≤ k ≤ 13 -8 ≤ l ≤ 14	
Число измеренных рефлексов	6514	
Число независимых рефлексов	3473 [R(int) = 0.0295]	
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$	99.5	
Макс, и мин, пропускание	0. 9194 and 0. 6462	
Метод уточнения	Full-matrix least-squares on F ²	
Число рефлексов / огр. / параметров	3473 / 145	
S-фактор по F ²	1.052	
R-фактор [I>2σ(I)]	R1 = 0.0219, wR2 = 0. 0574	
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0241, wR2 = 0. 0588	

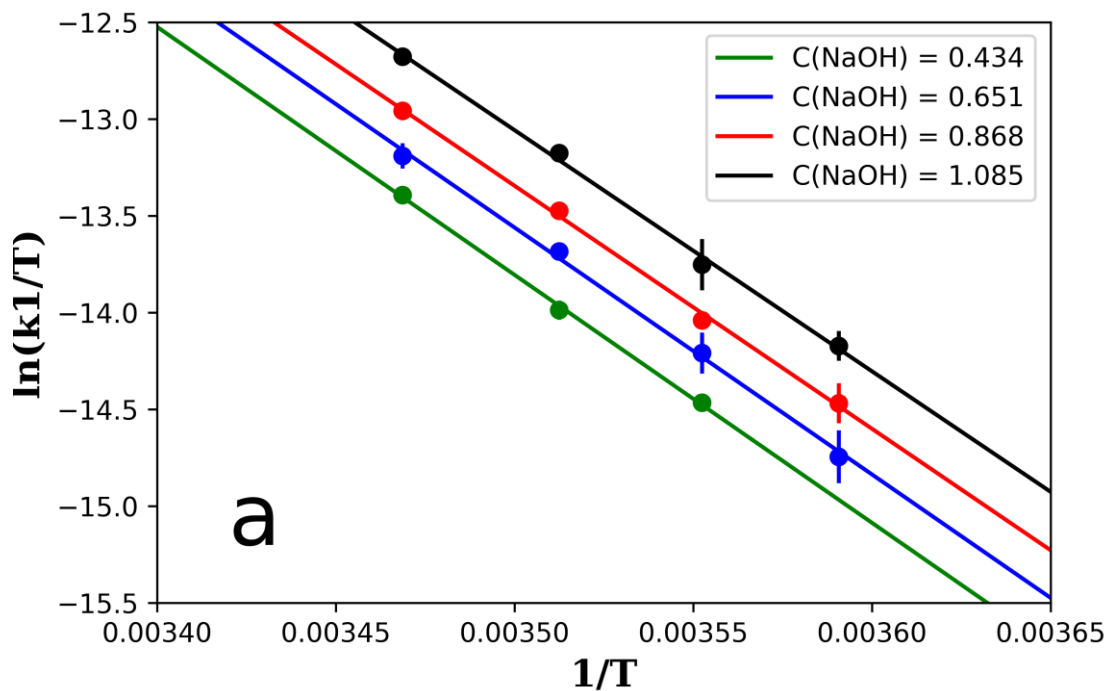


Рис. П2. Температурная зависимость k_1 в координатах Эйринга

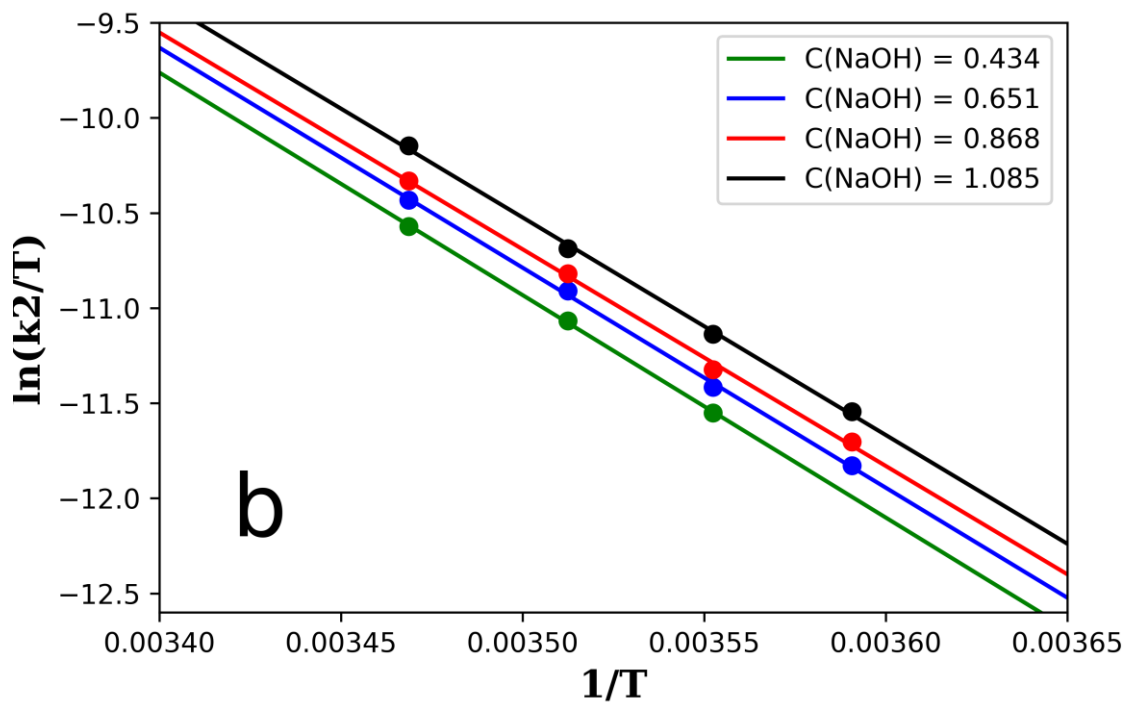


Рис. П3. Температурная зависимость k_2 в координатах Эйринга