

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

На правах рукописи

ВАСИЛЬЧЕНКО Данила Борисович

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ  
С АНИОНАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ ОКСОКИСЛОТ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
доктор химических наук, профессор  
Коренев Сергей Васильевич

Новосибирск – 2025

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	8
ГЛАВА 1. Литературный обзор .....	15
1.1. Применение оксоанионных комплексов родия, палладия и платины. ....	15
1.1.1. Роль нитратов МПГ в приготовлении катализаторов .....	15
1.1.2. Другие области применения нитратов Pd, Rh, Pt .....	19
1.1.2.1. Нитратные комплексы МПГ в отработанном ядерном топливе.....	19
1.1.2.2. Нитратные комплексы МПГ как стартовые реагенты в синтезе .....	21
1.2. Оксоанионные комплексы МПГ в целом – их получение и практическая значимость .....	21
1.3. Родий .....	23
1.3.1. Гидроксокомплексы родия(III) и гидроксид родия(III). ....	23
1.3.2. Азотнокислые растворы родия(III) и его нитратокомплексы .....	33
1.3.3. Сернокислые растворы гидроксида родия(III) и сульфатные комплексы родия(III). ....	35
1.3.4. Сульфатокомплексы родия(II).....	43
1.3.5. Комплексы родия с анионами других оксокислот. ....	45
1.4. Палладий .....	47
1.4.1. Гидроксид и гидроксокомплексы палладия(II).....	47
1.4.2. Азотнокислые растворы палладия и нитратокомплексы палладия. ....	49
1.4.3. Сульфаты палладия .....	56
1.4.4. Комплексы палладия с другими оксоанионами.....	63
1.5. Платина .....	69
1.5.1. Гидроксид и гидроксокомплексы платины. ....	69
1.5.2. Нитрат платины и нитратокомплексы платины(IV).....	75
1.5.3. Оксоанионные комплексы платины(II) .....	81
1.5.4. Сульфаты и сульфатокомплексы платины .....	83
1.5.5. Комплексы платины с другими оксоанионами.....	90
1.6. Обобщение по литературному обзору .....	96
1.7. О методах исследования состояния МПГ в растворах .....	97
1.7.1. Изучение состояния МПГ в растворах методом ЯМР. ....	98
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть .....	104
2.1. Методики приготовления растворов и исследования комплексообразования МПГ .....	104
2.1.1. Исследование щелочного гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ .....	105
2.1.2. Исследование азотнокислых растворов родия.....	106
2.1.3. Исследование азотнокислых растворов палладия .....	106

2.1.4.	Исследование азотнокислых растворов платины(II).....	107
2.1.5.	Исследование щелочного гидролиза $[PtCl_6]^{2-}$ .....	107
2.1.6.	Исследование азотнокислых растворов платины(IV) .....	108
2.1.7.	Исследование сернокислых растворов платины(IV).....	109
2.1.8.	Исследование карбонатных и гидрокарбонатных растворов платины(IV).....	109
2.2.	Приготовление гетерогенных катализаторов .....	110
2.2.1.	Сорбционный метод. ....	110
2.2.2.	Пропитка «по влагоемкости» .....	111
2.2.3.	Метод осаждения в виде малорастворимого осадка. ....	111
2.2.4.	Гидролитическое осаждение $PtO_2 \cdot xH_2O$ .....	111
2.3.	Аппаратура и методы исследования. ....	112
2.3.1.	ЯМР-спектроскопия .....	112
2.3.2.	ЭПР-спектроскопия .....	112
2.3.3.	Электронная спектроскопия .....	114
2.3.4.	Масс-спектрометрия.....	114
2.3.5.	ВЭЖХ.....	114
2.3.6.	Капиллярный зонный электрофорез .....	114
2.3.7.	Рентгенофазовый анализ .....	115
2.3.8.	Рентгеноструктурный анализ .....	115
2.3.9.	Элементный анализ .....	115
2.3.10.	Спектроскопия диффузного отражения (ДО).....	115
2.3.11.	ИК-Спектроскопия.....	115
2.3.12.	КР-спектроскопия .....	116
2.3.13.	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	116
2.3.14.	Рентгеновская абсорбционная спектроскопия .....	116
2.3.15.	Термогравиметрический анализ (ТГА).....	117
2.3.16.	Гидродинамический диаметр.....	117
2.3.17.	Микроскопия .....	117
2.3.17.1.	Топология пленок. ....	117
2.3.17.2.	Сканирующая электронная микроскопия.....	118
2.3.17.3.	Просвечивающая электронная микроскопия .....	118
2.3.18.	Удельная поверхность .....	118
2.3.19.	Стационарный фотолиз .....	118
2.4.	Изучение кинетики сорбции нитратокомплексов МПГ на различные материалы. ....	119
2.5.	Тестирование активности катализаторов в различных реакциях.....	119

2.5.1.	Фотокаталитическая активность .....	119
2.5.2.	Каталитическое разложение гидразина для получения водорода .....	119
2.5.3.	Каталитическая активность в реакции окисления СО .....	120
2.5.4.	Каталитическая активность в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид. ....	120
2.6.	Квантово-химические расчеты .....	120
2.7.	Математическая обработка кинетических кривых и данных о распределении МПГ по комплексным формам .....	121
ГЛАВА 3.	Исследование азотнокислых растворов родия(III). ....	122
3.1.	Общие комментарии .....	122
3.2.	Щелочной гидролиз хлорокомплексов родия(III). ....	122
3.2.1.	Образование гидроксокомплексов родия в щелочных растворах. ....	122
3.2.2.	Кинетика реакции $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . ....	126
3.2.3.	Теоретическое моделирование замещения лигандов в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ .....	131
3.2.4.	Солевые эффекты и влияние ионного фона .....	136
3.2.5.	Процессы поликонденсации гидроксокомплексов родия в щелочных растворах. ....	139
3.3.	Применение гидроксородатов ЩЗМ .....	146
3.3.1.	Приготовление растворов родия в минеральных оксокислотах .....	146
3.3.2.	Получение соли $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . ....	146
3.3.3.	Приготовление гетерогенных катализаторов. ....	147
3.4.	Гидроксокомплексы родия. Резюме .....	151
3.5.	Исследование азотнокислых растворов родия .....	152
3.5.1.	Приготовление азотнокислых растворов .....	152
3.5.2.	Формы существования родия в азотнокислых растворах. ....	152
3.5.3.	Исследование нитратокомплексов родия в твердой фазе. ....	160
3.6.	Нитратокомплексы родия(III). Резюме .....	163
ГЛАВА 4.	Нитратокомплексы Pd(II) и Pt(II) .....	165
4.1.	Общие замечания .....	165
4.2.	Исследование азотнокислых растворов палладия(II) и нитратокомплексов палладия(II). ....	165
4.2.1.	Приготовление азотнокислых растворов палладия(II). ....	165
4.2.2.	Формы существования палладия в азотнокислом растворе .....	167
4.3.	Нитратокомплексы палладия(II) в твердой фазе. ....	173
4.4.	Применение нитратокомплексов палладия(II). ....	178
4.4.1.	Синтез разнолигандных комплексов палладия(II). ....	178
4.4.2.	Приготовление Pd -содержащих катализаторов. ....	179

4.5.	Исследование азотнокислых растворов платины(II).	186
4.5.1.	Щелочной гидролиз хлорокомплексов платины(II). Приготовление гидроксида платины(II).	186
4.5.2.	Приготовление азотнокислых растворов гидроксида платины(II) и исследование форм платины в них	191
4.6.	Нитратокомплексы палладия(II) и платины(II). Резюме.	198
ГЛАВА 5. Исследование азотнокислых растворов гидроксида платины(IV) и нитратокомплексов платины(IV).		200
5.1.	Общие замечания	200
5.2.	Гидролиз хлорокомплексов платины в сильнощелочных растворах.	200
5.2.1.	Получение гексагидроксоплатината натрия и гидроксида платины(IV)	218
5.2.2.	Заключение по разделу.	222
5.3.	Азотнокислые растворы и нитратокомплексы платины(IV).	222
5.3.1.	Образование нитратокомплексов платины(IV) в азотнокислых растворах гидроксида $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$	222
5.3.2.	Поликонденсация комплексов платины в азотнокислых растворах.	236
5.4.	Нитратокомплексы платины(IV) в твердой фазе.	241
5.4.1.	Получение и структура нитратокомплексов Pt(IV).	241
5.4.2.	Свойства и спектральные характеристики индивидуальных нитратокомплексов платины	250
5.4.2.1.	Колебательная спектроскопия	250
5.4.2.2.	Термическая устойчивость	252
5.5.	Спектральные исследования индивидуальных соединений нитратокомплексов платины в растворе.	255
5.5.1.	Электронная спектроскопия в растворе.	255
5.5.2.	Спектроскопия ЯМР индивидуальных соединений нитратокомплексов платины в растворе. Сольволиз нитратокомплексов платины(IV).	256
5.5.3.	Хемосорбция нитратокомплексов платины на различные носители.	263
5.5.3.1.	Фотоактивация $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$	268
5.6.	Применение нитратокомплексов платины.	273
5.6.1.	Приготовление гетерогенных катализаторов с использованием нитратокомплексов платины(IV) и их исследование.	273
5.6.1.1.	Окисление угарного газа на катализаторах $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$	273
5.6.1.2.	Фотокатализаторы для получения водорода	278
5.6.2.	Синтез солей $[\text{PtL}_4](\text{NO}_3)_2$	285
5.7.	Азотнокислые растворы и нитратокомплексы платины(IV). Резюме и сравнительный анализ состояния МПГ в азотнокислых растворах.	287
ГЛАВА 6. Сернокислые растворы гидроксида платины(IV).		291

6.1. Общие замечания. ....	291
6.2. Приготовление сернокислых растворов гидроксида платины(IV) и их основные свойства. Соли $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ .....	292
6.3. Исследование форм существования платины в сернокислых растворах .....	296
6.4. Образование сульфатоккомплексов платины(III) в сернокислых растворах.....	303
6.5. Образование гидратированного оксида платины(IV) в сернокислых растворах гидроксида платины(IV).....	306
6.6. Приготовление и исследование катализаторов Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> и Pt/TiO <sub>2</sub> .....	314
6.7. Сернокислые растворы платины. Резюме.....	317
ГЛАВА 7. Карбонатные и гидрокарбонатные растворы гидроксида платины(IV).....	319
7.1. Общие замечания .....	319
7.2. Приготовление “карбонатных” и “гидрокарбонатных” растворов гидроксида платины(IV). ....	319
7.3. Формы существования платины в гидрокарбонатных растворах. ....	321
7.4. Распределение платины по формам в “карбонатных” и “гидрокарбонатных” растворах в зависимости от условий приготовления. ....	326
7.5. Получение карбонатокомплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ .....	329
7.6. Образование PtO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O в «гидрокарбонатных» растворах.....	330
7.7. Приготовление катализаторов Pt-Ni с использованием «гидрокарбонатных» растворов гидроксида платины.....	335
7.8. Карбонатные комплексы платины(IV). Резюме. ....	338
Общее заключение и перспективы дальнейших исследований.....	340
ВЫВОДЫ .....	344
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	346
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	376

**Список сокращений**

HAADF-STEM – high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure

XAFS – X-ray absorption fine structure

XANES – X-ray absorption fine structure

ААС ИСП – атомно-адсорбционная спектроскопия с возбуждением в индуктивно-связанной плазме

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КЗЭ – капиллярный зонный электрофорез

КР – комбинационное рассеяние

МПГ – металлы платиновой группы

МС – масс-спектрометрия

ОЯТ – отработанное ядерное топливо

ППЗ – полоса переноса заряда

ПЭМ-ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

ССВ – спин-спиновое взаимодействие

ТМК – трехмаршрутные катализаторы

ТГА – термогравиметрический анализ

УФ - ультрафиолетовый

Х.С. – химический сдвиг

ЩЗМ – щелочноземельные металлы

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Триаде платина-родий-палладий принадлежит почетная роль и, по всей видимости, целая эпоха в промышленном катализе благодаря их безальтернативному применению при производстве катализаторов для нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (трехмаршрутные катализаторы, ТМК). До 80% родия, палладия и около 45% платины, потребляемых в мире ежегодно, уходят на производство ТМК. Говоря о приготовлении гетерогенных катализаторов, важно отметить роль стартовых соединений металлов (Pd, Rh, Pt), из которых происходит их нанесение на материал носителя – соединений-предшественников. Подавляющее число академических работ и множество промышленных методик приготовления катализаторов используют в качестве соединений-предшественников хлорокомплексы или хлориды этих металлов (исключение составляет палладий). Это напрямую связано с тем, что хлорокомплексы являются конечными продуктами в циклах аффинажа Pd, Rh, Pt и наиболее доступными коммерческими препаратами этих металлов. Корни этой парадигмы уходят в историю открытия этих элементов и, таким образом, прочно утвердились. В то же время, планомерное развертывание работ по исследованию огромного многообразия соединений металлов платиновой группы (МПП), а также проведение оценки влияния той или иной стартовой формы на свойства получаемых гетерогенных катализаторов показали, что многие другие соединения МПП могут не только выполнять такую функцию, но и существенно превосходить хлорокомплексы с точки зрения активности образующихся катализаторов, их стабильности и удобства приготовления. В частности, хлорид-ионы являются каталитическими ядами для некоторых процессов, а также вызывают ингибирование промотирующих компонентов. Для каждого конкретного процесса и материала носителя следует подбирать оптимальное соединение-предшественник.

Наиболее широко из таких «альтернативных» галогенидам предшественников в промышленном масштабе внедрены нитратные системы - азотнокислые растворы родия и платины (растворы нитрата родия и платины), нитрат палладия. Эти препараты, полученные растворением соответствующих гидроксидов МПП в азотной кислоте (в случае нитрата палладия – металлического палладия), ввиду отсутствия галогенид-ионов и термической неустойчивости нитратов являются базовыми компонентами в коммерческих технологиях приготовления ТМК. Ужесточение требований к техногенным выбросам в сочетании с нарастающими темпами производства приводит к необходимости совершенствования технологии катализаторов, что невозможно без исследования химии соединений-предшественников.

Вводя во взаимодействие с гидроксидами МПГ другие минеральные кислородсодержащие кислоты, можно рассмотреть обобщенный класс соединений МПГ - оксоанионные комплексы, под которыми в данной работе подразумеваются производные аква- и аквагидроксикомплексов указанных металлов, полученные замещением молекул воды на соответствующие анионы – остатки неорганических оксокислот (азотная, серная, угольная, фосфорная и другие). Практическая значимость этих соединений, как будет показано в литературном обзоре, не ограничивается катализом, и их прикладной потенциал проявляется в широком круге материаловедческих задач. Изучение химического состояния МПГ в растворах оксокислот является задачей фундаментальной, а с практической точки зрения не только позволяет применять эти вещества с полным пониманием протекающих в ходе этого процессов (например, при приготовлении катализаторов), но также обнаруживает подходы к выделению индивидуальных комплексных соединений с оксоанионами. Такие соединения обладают уникальными характеристиками в качестве реагентов для синтеза комплексных соединений МПГ, создания новых материалов и других применений.

Данная работа была изначально инициирована Красноярским заводом цветных металлов как исследование процесса приготовления и состава растворов нитрата платины, а далее была расширена автором на два других металла (Rh, Pd) и анионы других минеральных кислот (сульфаты, карбонаты). Круг объектов, рассматриваемых в данной работе, ограничивается теми комплексами Pd, Rh и Pt, в которых оксоанионные фрагменты в значительной степени определяют химические свойства, а координационное окружение металлов составляет исключительно атомы кислорода.

Ввиду инертности МПГ, взаимодействие их гидроксидов или гидроксикомплексов с соответствующими неорганическими оксокислотами является наиболее удобным общим маршрутом для синтеза комплексных соединений с указанными O-донорными лигандами (оксоанионами) в мягких условиях. Поскольку наиболее доступными и наиболее широко внедренными реагентами МПГ являются их хлорокомплексы, то начальный этап такого маршрута заключается в формировании полностью кислородного окружения у катионов МПГ с формированием соответствующих гидроксикомплексов или гидроксидов. Таким образом, подробное исследование превращений Pd, Rh и Pt на маршруте «хлориды – гидроксиды – оксокомплексы» является необходимым для понимания строения и свойств востребованных в промышленности реагентов этих благородных металлов, а также синтеза новых соединений с высокой практической значимостью.

**Степень разработанности темы.** Несмотря на большую востребованность в промышленности, систематическому исследованию нитратокомплексов, образующихся и

существующих в азотнокислых растворах триады платина-родий-палладий, до начала данных работ не было уделено достаточного внимания со стороны исследователей. Как строение, так и свойства находящихся в них форм МПГ были изучены лишь поверхностно. Нередко в имеющихся работах были представлены противоречивые и явно неполные картины, полученные в результате исследования готовых растворов единственным методом, без рассмотрения эволюции систем от момента приготовления. Аналогичное можно сказать как про растворы данных металлов в других минеральных оксокислотах, так и комплексы МПГ с оксоанионами в целом. Среди таких систем в достаточной мере были изучены лишь сернокислые растворы родия в свете их применения в качестве гальванических электролитов. Несомненный приоритет в исследовании сернокислых и азотнокислых растворов МПГ имеют исследования А.В. Беляева с коллегами, показавшие высокую информативность спектроскопии ЯМР в качестве неразрушающего метода исследования таких систем.

Имеющиеся структурные данные для оксоанионных комплексов, многие из которых были получены группой М. Wickleder, дают представление о параметрах связи МПГ с такими анионами, однако, зачастую они получены в отрыве от исследований в растворе, а сами соединения изучены только в твердой фазе. Многие исследованные кристаллические фазы вовсе выделены в экстремальных условиях (например, таких, как жидкие оксиды азота) и не могут напрямую быть связаны с состоянием металлов в водных растворах кислот.

Отдельно следует указать на явный дефицит сведений о процессе щелочного гидролиза хлорокомплексов платины(IV) и родия(III) – ключевой стадии получения гидроксидов этих металлов. До представленных в данной работе исследований даже полнота процесса замещения хлоридных лигандов не была установлена.

**Целью** данной работы, таким образом, стало изучение закономерностей комплексообразования благородных металлов родия, палладия и платины с анионами простых неорганических оксокислот, включая вопросы их образования, поведения в растворах, выделения в индивидуальной форме и практического применения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1) Исследование химических процессов, протекающих при гидролизе гексахлорокомплексов родия(III) и платины(IV) в сильнощелочных средах, с точки зрения достижения полноты замещения хлоридных лигандов на гидроксидные и получения свободных от примеси хлорид-иона гидроксидов или гидроксокомплексов этих металлов

2) Установление форм существования МПГ в азотнокислых растворах гидроксидов родия(III), платины(II) и (IV), а также палладия (в металлической форме) спектральными

методами, и зависимости долевого распределения металлов по таким формам от времени и концентрации компонентов

3) Разработка методов выделения индивидуальных комплексных форм МПГ из азотнокислых растворов в состав кристаллических твердых фаз, исследование свойств таких соединений.

4) Разработка методов приготовления гетерогенных катализаторов на основе полученных нитратокомплексов и общая оценка перспективности таких соединений-предшественников по сравнению с исходными азотнокислыми растворами.

5) Исследование форм существования платины в сернокислых растворах и растворах карбонатов/гидрокарбонатов щелочных металлов в зависимости от концентрации реагентов. Изучение практической применимости таких систем для приготовления гетерогенных катализаторов и тестирование полученных материалов.

**Научная новизна** обусловлена созданием в работе целостного подхода к изучению практически важных объектов - растворов МПГ в минеральных оксокислотах - от вопросов приготовления, через исследование комплексных форм в растворе к получению индивидуальных соединений и применению для создания каталитических материалов. Впервые в систематическом ключе рассмотрена проблема перехода от галогенидных комплексных форм МПГ к соединениям с полностью кислородным окружением в координационной сфере металлов - оксоанионным комплексам.

Преследуя прикладную цель - получение свободных от галогенид-ионов гидроксидов родия и платины, были получены новые фундаментальные данные о гидролизе хлорокомплексов платины и родия в сильнощелочных средах, включающие явления лабильности координационной сферы, а также автокаталитические эффекты.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах центральных атомов и лигандов, с использованием различных изотопных эффектов, впервые получены систематические данные о динамике форм родия(III), палладия(II) и платины(IV) в азотнокислых растворах от момента их приготовления и до установления полного или частичного равновесий. Разработанные методы позволили выделить и исследовать неизвестные до этого нитратокомплексы МПГ в составе кристаллических твердых фаз. На разнообразных примерах показаны преимущества использования индивидуальных соединений оксоанионных комплексов в качестве реагентов для приготовления гетерогенных катализаторов.

Выстроенный комплексный подход был применен для исследования ранее не описанных карбонатных и сульфатных комплексов платины(IV). Результаты, полученные

в работе, составляют цельную картину химических свойств оксоанионных комплексов родия, палладия и платины.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Объекты исследования являются востребованными реагентами для приготовления гетерогенных катализаторов самого широкого применения. Данные о комплексообразовании платины, палладия и родия с оксоанионами, полученные в работе на высоком экспериментальном уровне, соответствующем современным тенденциям в области неорганической химии, вносят существенный вклад в понимание фундаментальных аспектов химии МПГ и, в то же время, являются необходимыми для их рационального использования и создания материалов с передовыми характеристиками.

**Методология и методы исследования.** Работа включает исследование форм существования и кинетики превращений комплексных форм МПГ в водных растворах, выделение из них индивидуальных комплексных форм МПГ в состав твердых кристаллических фаз, изучение свойств таких соединений, а также их применимости в качестве реагентов для приготовления каталитических материалов и синтеза соединений МПГ. Исследования в растворе выполнялись с привлечением широкого круга спектральных методов: спектроскопии ядерного магнитного резонанса, электронной спектроскопии поглощения, комбинационного рассеяния. Строение и свойства твердых фаз изучались обозначенными выше спектральными методами, а также методами XAFS и фотоэлектронной спектроскопии, электронной и силовой микроскопии. Структура кристаллических твердых фаз была установлена по данным дифракции рентгеновских лучей от порошков и монокристаллических образцов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- 1) Качественные представления и количественные характеристики процессов щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III) и платины(IV).
- 2) Общая картина комплексообразования в азотнокислых растворах родия(III), палладия(II) и платины(II) и (IV) и количественные данные, характеризующие долевые распределения металлов по формам в таких растворах.
- 3) Методологии и методики выделения индивидуальных нитратокомплексов МПГ из азотнокислых растворов, данные об их структуре и свойствах.
- 4) Сведения о формах существования платины в серноокислых и карбонатных /гидрокарбонатных растворах.
- 5) Методы приготовления каталитических материалов с использованием индивидуальных нитратокомплексов, гидроксокомплексов и растворов оксоанионных комплексов МПГ в качестве стартовых реагентов. Данные об их каталитической активности и селективности.

**Степень достоверности** диссертационной работы основывается на комплексном подходе к исследованию форм существования МПГ в растворах и твердых фазах, тщательным подбором комбинации физико-химических методов исследования, высоком техническом и методическом уровне проведения исследований, подробном анализе сведений, имеющихся в научной литературе, и их сопоставлении с полученными данными.

**Апробация результатов.** Основные результаты по теме диссертационной работы изложены в 38 печатных изданиях, все из которых изданы в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science. Основные результаты докладывались на Российских и международных конференциях: XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Красноярск, 7-12 октября 2013 г.); XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, (Казань, 2014 год); 5<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-5) (Гонконг, 10-15 июля 2015 г.); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (г. Нижний Новгород, 2–6 октября 2017 г.); Всероссийская молодёжная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии-2018" (г. Новосибирск - п. Шерегеш 9-16 марта 2018 г.); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (Республика Бурятия Улан-Удэ – оз. Байкал, 9–15 июля 2018 г.); 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (г. Сан-Франциско, США, 22-26 февраля, 2022, дистанционно); IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (г. Новосибирск, 21–26 мая 2017 г.); XI International Conference on Chemistry for Young Scientists (г. Санкт-Петербург, 9–13 сентября, 2019 г.); XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 23–26 апреля 2019 г.), XXVI International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (г. Смоленица, Словакия, 4 – 9 июня, 2018 г.); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (г. Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г.), XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 24 – 30 сентября 2017 г.), XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. (г. Верхняя Пышма, 14 – 18 ноября 2016 г.), XXII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Москва, 18 – 22 ноября 2019 г.), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Новосибирск, 3 – 7 октября 2022 г.), XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 18–23 сентября 2022 г.), VIII International scientific school-conference for young scientists “Catalysts: from Science to Industry” (г. Томск, 30 сентября – 3 октября 2024

г), Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025» (г. Новосибирск, 20–23 августа 2025 г.), VII Всероссийская школа-конференция с международным участием «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (г. Новосибирск, 18 – 24 августа 2025 г.).

**Личный вклад автора** заключается в выборе темы и методов, постановке целей и задач, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций. В частности, автор выполнял постановку экспериментов по исследованию форм существования МПГ спектральными методами (ЯМР, КР, ЭСП), участвовал в их проведении и обработке результатов, выполнял поисковые работы по разработке и оптимизации условий синтеза соединений оксоанионных комплексов, а также каталитических материалов, проводил анализ спектральных, рентгенодифракционных, морфологических и других характеристик веществ и материалов. Автором частично выполнялись работы по исследованию каталитической активности полученных материалов, в том числе эксперименты *in operando* на синхротронных источниках.

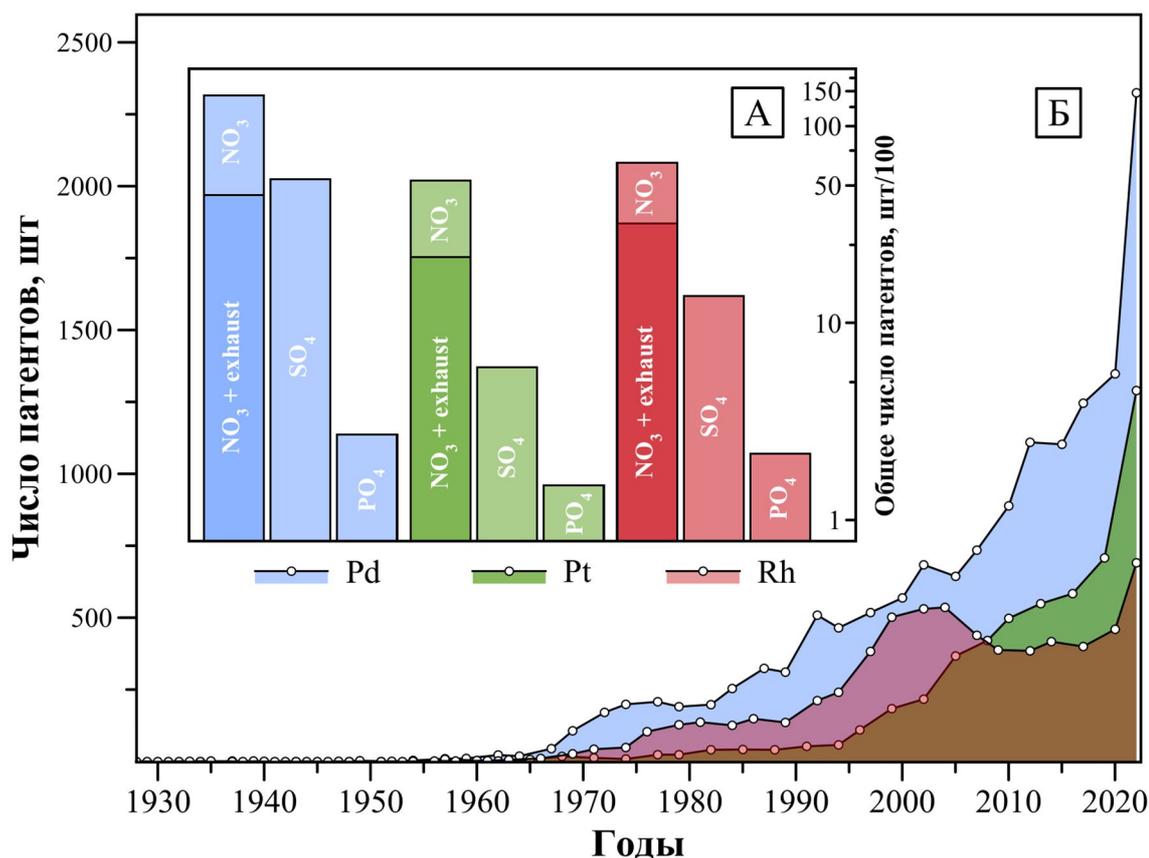
**Объем и структура диссертационной работы.** Работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 386 страницах, содержит 26 таблиц, 183 рисунка и приложение, выполненное на 11 страницах. Список литературы состоит из 391 наименования.

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

### 1.1. Применение оксоанионных комплексов родия, палладия и платины

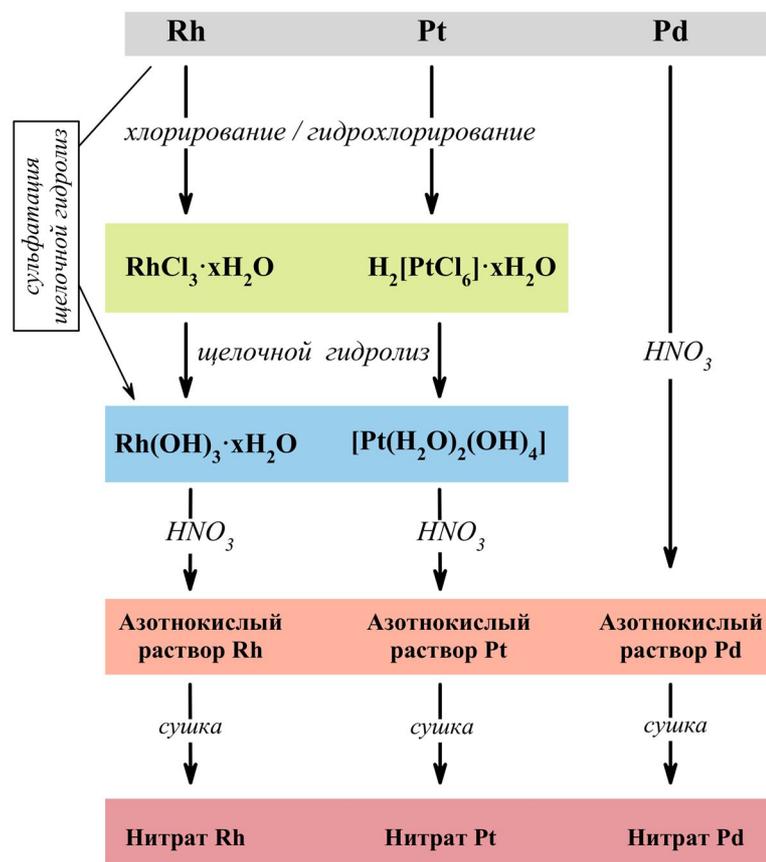
#### 1.1.1. Роль нитратов МПГ в приготовлении катализаторов

Как было отмечено в вводной части, начало данной работе положило исследование растворов нитрата платины(IV). Среди соединений родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот производные азотной кислоты, именуемые в промышленности как соответствующие нитраты (в этой главе для краткости будет использован термин “нитраты МПГ”, а природа этих веществ будет объяснена в этой и последующих главах), нашли наибольшее практическое применение. Подтверждением этому служат результаты патентного поиска в системе Google Patents, выполненные по запросам “platinum nitrate”, “rhodium nitrate” и “palladium nitrate”. Как видно из **Рисунка 1**, в каждом случае обнаруживается около десяти тысяч патентов, анализ которых показывает, что их правообладателями в основном являются автомобильные концерны и компании, специализирующиеся на приготовлении катализаторов. Тематика патентов также непосредственно связана с приготовлением катализаторов, содержащих родий, палладий или платину, соответственно, и применяемых для самых разнообразных реакций. Доминирующим типом катализаторов среди всего представленного в патентах многообразия материалов являются так называемые трехмаршрутные катализаторы нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Данный тип устройств одновременно содержит палладий, платину и родий, при этом каждый из металлов преимущественно отвечает за один из трех процессов: доокисление CO (Pd, Pt), дожиг непрореагировавших углеводородов (Pt) и восстановление окислов азота до молекулярного азота (Rh), соответственно. В связи с резким ростом числа автомобилей и постоянным повышением требований к чистоте их выхлопных газов, доля МПГ потребляемых для трехмаршрутных катализаторов (ТМК) неуклонно возрастает. Несмотря на многочисленные работы, посвященные попыткам заменить МПГ в ТМК на более распространенные и дешевые переходные металлы, в настоящее время триада Pd-Rh-Pt остается безальтернативным вариантом для надежной нейтрализации выхлопных газов автомобилей и промышленных установок.



**Рисунок 1.** Результаты патентного поиска в системе Google Patents (данные на август 2025 г.) (А) Общее число патентов, найденных по запросам “palladium nitrate” (Pd, NO<sub>3</sub>), “palladium sulfate” (Pd, SO<sub>4</sub>), “palladium phosphate” (Pd, PO<sub>4</sub>), “platinum nitrate” (Pt, NO<sub>3</sub>), “platinum sulfate” (Pt, SO<sub>4</sub>), “platinum phosphate” (Pt, PO<sub>4</sub>), “rhodium nitrate” (Rh, NO<sub>3</sub>), “rhodium sulfate” (Rh, SO<sub>4</sub>), “rhodium phosphate” (Rh, PO<sub>4</sub>), в столбцах (М, NO<sub>3</sub>) дополнительно показана доля патентов посвященных приготовлению катализаторов очистки выхлопных газов (содержат выражение “exhaust gas”); (Б) Распределение по годам количества патентов найденных по запросам “palladium nitrate” (Pd), “platinum nitrate” (Pt), “rhodium nitrate” (Rh)

Далее, чтобы составить более ясное представление о природе так называемых нитратов МПГ, следует обратиться к методам их приготовления. Наиболее простая ситуация реализуется для палладия, который легко растворяется в кислотах окислителях, включая азотную (**Рисунок 2**). Из азотнокислых растворов палладия при концентрировании кристаллизуется цис-[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], который и является продуктом, называемым «нитрат палладия» (CAS 10102-05-3). Одновременно с этим, в продажу также поступает раствор (азотнокислый) этого соединения, зарегистрированный под тем же CAS номером.



**Рисунок 2.** Схема получения нитратов МПГ из индивидуальных металлов

Компактная платина и родий устойчивы к действию азотной кислоты, как при комнатной температуре, так и при сильном нагревании, вплоть до кипения [1]. Поэтому, приготовление коммерческих нитратов платины и родия осуществляют растворением гидроксидов этих металлов в азотной кислоте. Соответствующие гидроксиды ("Pt(OH)<sub>4</sub>" и "Rh(OH)<sub>3</sub>") могут быть, например, получены при обработке щелочами доступных хлорокомплексов или хлоридов родия и платины (в случае родия возможны другие варианты, см. **Рисунок 2**). Для приготовления катализаторов непосредственно используют описанные выше азотнокислые растворы, которые носят название «растворы нитрата платины и родия» (CAS 18496-40-7 и 13465-43-5). Концентрация азотной кислоты и металлов в растворах нитрата платины и родия варьируется в зависимости от нормативов, принятых у конкретного производителя. Например, производимый Красноярским заводом цветных металлов по ТУ нитрат платины содержит 10-20 вес.% Pt с мольным соотношением NO<sub>3</sub>:Pt в диапазоне от 7 до 12. Зарубежные аналоги также имеют концентрацию платины в диапазоне 0.5-2 М. Коммерческие растворы нитрата родия, применяемые для приготовления катализаторов, обычно выпускают с концентрацией металла 10% и выше и содержанием свободной азотной кислоты не ниже 5%. При высушивании азотнокислых растворов получают материалы, условно носящие название

нитрат родия и платины (твердые вещества), однако широкого применения эти реагенты не получили.

Наиважнейшим фактором, определяющим востребованность азотнокислых растворов и нитратов МПГ для приготовления гетерогенных катализаторов (в частности ТМК), является то, что при термолизе в достаточно мягких условиях нитратные соли переходных металлов разлагаются с удалением в газовую фазу летучих продуктов и образованием соответствующих оксидов [2,3]. Оксиды МПГ, образующиеся при термолизе, могут быть легко восстановлены до металлического состояния, при этом в качестве восстановителя могут выступать не только специально вводимые реагенты, но и компоненты реакционной среды, в которой функционирует катализатор. Более того, оксиды платины  $PtO_2$  и палладия  $PdO$  термически неустойчивы и разлагаются с выделением кислорода и образованием частиц металлов при температуре 650 и 800°C соответственно [4]. Это не всегда, однако, необходимо, поскольку нередко активными компонентами являются смешанновалентные формы или комбинации окисленных и металлической форм МПГ. Такие активные формы зачастую формируются из оксидов МПГ в условиях каталитического процесса под действием реакционной среды.

Другой фактор, обеспечивающий привлекательность нитратов МПГ, вытекает из сравнения их с хлоридами и хлорокомплексами МПГ, широко применяемыми в качестве предшественников. Хлорокомплексы платины, палладия и родия являются ключевыми формами во всех применяющихся в настоящее время схемах аффинажа (осадительная, экстракционная и ионообменная), для получения данных металлов [5]. Поэтому хлориды МПГ являются широкодоступными реагентами. При нанесении МПГ на материалы-носители (которые зачастую представлены оксидами металлов) из этих стартовых соединений, а также последующем термолизе, происходит обогащение поверхности носителя хлорид-ионами за счет образования поверхностных оксохлоридов. Накапливающиеся на поверхности катализатора галогениды являются каталитическими ядами в целевых процессах, а также приводят к разрушению или пассивации промотирующих добавок ( $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ) и вызывают неконтролируемое изменение свойств поверхности носителя [6,7]. В отличие от хлорокомплексов, нитраты МПГ в силу своей природы не содержат хлорид-ионов, что в свете вышесказанного является существенным преимуществом применительно к оксидным материалам-носителям.

Здесь следует отдельно отметить, что отсутствие хлорид-ионов в нитратах платины и родия, приготовление которых стартует из хлорокомплексов (см. **Рисунок 2**), достигается эмпирическим подбором параметров синтеза. Научные основы этого не были заложены

ввиду отсутствия фундаментальных данных о щелочном гидролизе хлорокомплексов родия и платины, о чем будет сказано подробнее в последующих разделах обзора.

Еще одной практически важной особенностью нитратов МПГ как предшественников катализаторов является возможность нанесения с их помощью на материалы носители высоких концентраций металлов, даже в случае материалов с невысокой удельной поверхностью [8]. Это также позволяет наносить МПГ из нитратных предшественников методом погружения, который существенно облегчает процедуру приготовления катализаторов для уже сформированных блоков носителей с определенной геометрией. Ввиду высокой стоимости МПГ их наносят только на верхний слой уже сформированного блока из материала-носителя (чаще всего – оксид алюминия, промотированный оксидами других металлов). При таком подходе нитраты МПГ являются наиболее удобными предшественниками. Нанесению высоких концентраций металла из нитратных предшественников, вероятно, способствуют интенсивно протекающие процессы гидролиза, однако детальных исследований этого вопроса не проводилось.

Таким образом, нитраты МПГ представляют собой удобные реагенты для нанесения данных металлов как в оксидной, так и в металлической форме на различные материалы-носители с целью приготовления гетерогенных катализаторов. Учитывая указанные преимущества нитратных прекурсоров, становится понятным интерес к ним автомобильных компаний, которые прикладывали и продолжают прикладывать немалые усилия для совершенствования технологии производства трехмаршрутных катализаторов.

Далее рассмотрим другие, не менее важные области практической деятельности, где возникают или активно применяются нитраты МПГ.

### ***1.1.2. Другие области применения нитратов Pd, Rh, Pt***

#### ***1.1.2.1. Нитратные комплексы МПГ в отработанном ядерном топливе***

После экстракционного отделения урана и плутония из отработанного ядерного топлива (PUREX-процесс), образуются азотнокислые растворы (жидкие высокоактивные отходы) и твердые остатки (твердые высокоактивные отходы). Те и другие содержат продукты растворения конструктивных элементов тепловыделяющих сборок, а также множество осколочных элементов, включая МПГ, преимущественно родий, рутений и палладий, образовавшихся в процессе ядерных реакций [9].

Наличие МПГ осложняет процесс дальнейшей переработки отходов и подготовки их к захоронению, поскольку а) МПГ катализируют разложение муравьиной кислоты, применяемой для нейтрализации азотной кислоты в жидких отходах [10–12], и б) при стекловании твердых отходов (боросиликатные или фосфатные стекла) образующиеся

металлические частицы МПГ существенно ухудшают механическую прочность блоков [13]. С другой стороны, отходы переработки ядерного горючего могут стать перспективным источником МПГ. Например, содержание родия, палладия и рутения в отработанном ядерном топливе (ОЯТ), образующемся при функционировании водо-водяных ядерных реакторов (высокая степень выгорания) достигает 1, 3 и 4 кг/т соответственно, что на три порядка превышает типичные содержания палладия в минеральном сырье [9]. По расчетам МАГАТЭ, в накопленных на сегодняшний момент отходах количество родия сопоставимо, а для рутения превышает разведанные запасы этих металлов [14].

Радиоактивность МПГ, выделенных из ОЯТ, постепенно снижается и, например, в случае родия, через 25 лет металл становится пригодным для применения в технологических процессах (например, в катализе). В отличие от выделенных из ОЯТ Ru и Rh, которые после продолжительной выдержки (50-60 лет) могут быть использованы практически без ограничений, палладий в ОЯТ представлен только изотопом  $^{107}\text{Pd}$ , являющимся мягким  $\beta$ -излучателем (35 кэВ) с достаточно большим периодом полураспада ( $6.5 \cdot 10^5$  лет). Тем не менее даже для радиопалладия существуют актуальные области применения, например, в рамках отрасли ядерной энергетики: изготовление катализаторов для восстановления актиноидов для процессов переработки ОЯТ, создание легированных палладием титановых контейнеров для хранения высокоактивных отходов, связывание изотопа  $^{129}\text{I}$  и трития [15,16].

Наиболее перспективным методом выделения платиноидов из жидких ОЯТ является жидкостная экстракция с помощью селективных экстрагентов. Для поиска таких экстрагентов и разработки технологии экстракции необходимо понимать, в каких формах металлы находятся в рабочих растворах. Поскольку жидкие отходы ОЯТ представляют собой азотнокислые растворы, то наиболее вероятной формой существования МПГ в них должны быть комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов воду, нитрат и нитрит ионы (азотистая кислота является продуктом радиолиза азотной кислоты). Безусловно, жидкие радиоактивные отходы являются сложной многокомпонентной системой, но придерживаясь последовательного подхода, исследование на уровне отдельных подсистем – комплексообразования каждого из составляющих элементов, уже составляет значительную часть понимания всей системы. В этом отношении знания о комплексообразовании МПГ в азотнокислых растворах являются необходимыми для создания комплексной методологии переработки ОЯТ с выделением ценных продуктов.

### 1.1.2.2. *Нитратные комплексы МПГ как стартовые реагенты в синтезе*

Достаточно очевидной областью применения нитратных солей МПГ является использование их в качестве предшественников для синтеза разнообразных комплексных соединений этих металлов. Действительно, нитрат-ион является лигандом слабосвязывающимся и в координационной сфере металлов должен легко замещаться на целевые лиганды. Несмотря на это, из всей рассматриваемой тройки металлов (Pd, Rh, Pt) только для палладия имеются сведения о применении его нитрата в указанном качестве. В частности, одним из важных применений является получение ацетата палладия  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ . Оригинальная методика его синтеза, предложенная группой под руководством G. Wilkinson заключается в растворении палладия в смеси уксусной и азотной кислот при температуре кипения [17]. Однако, при таком подходе, наряду с целевым ацетатом палладия образуется ряд побочных продуктов, включая полимерный ацетат палладия  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_n$  и нитрокомплекс  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_5(\text{NO}_2)$  [18]. В то же время, как показал И.П. Столяров с коллегами, взаимодействие нитрата палладия и ацетата натрия в уксусной кислоте позволяет получить не содержащий примесей тримерный ацетат палладия(II) с выходом до 90% [19].

Близким примером является разработанный С.П. Храненко с коллегами простой метод получения  $\beta$ -дикетонатов палладия(II) с близким к количественному выходом [20]. Метод основан на взаимодействии нитрата палладия(II) с соответствующим дикетоном в ацетоне.

В отличие от палладия, нитраты платины и родия не нашли своего применения в качестве стартовых реагентов. Судя по всему, это обусловлено тем, что нитраты этих двух металлов поступают в продажу в основном в виде азотнокислых растворов. Ввиду высокого окислительного потенциала концентрированной азотной кислоты и кислотности растворов такие реагенты неудобны для введения их во взаимодействие с широким кругом реагентов. В этом отношении поиск индивидуальных форм нитратных комплексов платины и родия может стать отправной точкой для развития методов приготовления комплексных соединений этих металлов по совершенно новым маршрутам.

## 1.2. **Оксоанионные комплексы МПГ в целом – их получение и практическая значимость**

Основываясь на сведениях предыдущих разделов, можно заключить, что нитраты МПГ, образующиеся в азотнокислых растворах, вызывают большой интерес в практическом отношении. С другой стороны, схема приготовления нитратных соединений может быть применена для получения соединений МПГ с неорганическими оксоанионами в целом, используя в качестве реагентов растворы соответствующих минеральных кислот

или их солей. При выборе в качестве основной стартовой формы хлорокомплексов (хлоридов) металлов обобщенная схема (1) может рассматриваться как парадигма перехода от галогенидных предшественников и реагентов к реагентам оксоанионным – со своими уникальными свойствами.



Некоторые из таких систем изучены более подробно, некоторые существенно меньше. Например, сульфатам и фосфатам родия уделено относительно большое внимание со стороны исследователей. Это обусловлено тем, что серноокислые и фосфорноокислые растворы родия являются эффективными электролитами родирования [21,22]. Покрытия из родия обладают уникальной химической стойкостью и в сочетании с достаточно высоким альбедо находят применение в особенно ответственных приборах и в устройствах, несущих высокую нагрузку, таких как медицинские зеркала, зеркала для мощных лазеров и систем мониторинга термоядерных реакторов [23–25]. Нанесение устойчивых металлических покрытий зависит от ионной формы, в которой находится металл, поэтому изучение комплексообразования родия в серноокислых растворах лежит в русле практического применения.

Сульфат палладия не используется непосредственно для гальванического нанесения палладия [26], однако он является важнейшим реактивом для металлизации пластиков. При гальваническом нанесении металлических покрытий (никель, хром) на широко используемый инженерный пластик АБС (сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом) предварительно проводят химическое осаждение тонкого проводящего подслоя меди или никеля. Для того, чтобы восстановление металлов происходило непосредственно на поверхности пластика на ней предварительно закрепляют наночастицы палладия, выступающие в качестве каталитических центров восстановления [27,28]. Нанесение палладия проводят путем хемосорбции палладия из водного раствора сульфата палладия за счет функциональных групп на предварительно модифицированной (окисленной) поверхности АБС. Хемосорбция палладия напрямую определяется формами существования металла в растворах. Хотя формы существования палладия изучены в меньшей мере, методы синтеза и структура сульфатов палладия и методы их получения изучены достаточно подробно.

Другие системы, содержащие МПГ и остатки минеральных оксокислот, например, сульфаты платины(IV), не нашли широкого практического приложения и, как будет видно из далее представленных материалов, сведения об образовании и состоянии в растворах оксоанионных комплексов МПГ, а также получения индивидуальных соединений,

включающих такие частицы, далеко не всеобъемлющи и характеризуются значительными пробелами.

При использовании для получения оксоанионных комплексов МПГ подхода, отраженного на схеме (1), «краеугольным камнем» становится приготовление гидроксидов МПГ свободных от галогенид-ионов. Гидроксиды и гидроксокомплексы платины, родия и палладия являются в более широком смысле универсальными стартовыми реагентами для синтеза соединений этих металлов, а кроме того, обладают собственными важными областями применениями. Например, гексагидроксоплатинат натрия используется в качестве активной формы в растворах для заживления микротрещин в трубопроводах водородных атомных реакторов (технология NobleChem): частицы благородного металла, осаждаются внутри трещин и снижают концентрацию агрессивных компонентов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) внутри них за счет своей каталитической активности [29–31]. Гидроксокомплексы родия, как будет подробнее освещено далее, являются удобными стартовыми реагентами для приготовления материалов на основе смешанных оксидов родия, а кроме того сами могут выступать в качестве активных форм или их предшественников в гетерогенном катализе [32,33]. В то же время, гидролиз хлорокомплексов МПГ в щелочных водных растворах, лежащий в основе приготовления исходных гидроксидов, получил лишь незначительное внимание со стороны исследователей и требует детального изучения.

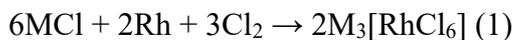
Далее в отдельных главах будет детально рассмотрены сведения о комплексах родия, палладия и платины с анионами оксокислот, имевшиеся на момент начала исследований этого вопроса автором данной работы. Обзор построен по следующей схеме: сначала представлены сведения о получении гидроксидов металлов из их хлорокомплексов или хлоридов, затем рассмотрены азотнокислые и сернокислые растворы и соответствующие комплексные соединения в твердой фазе, а в заключении каждого раздела приведены сведения о других оксокомплексах данного металла.

### **1.3. Родий**

#### ***1.3.1. Гидроксокомплексы родия(III) и гидроксид родия(III)***

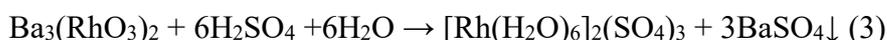
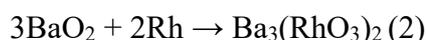
Металлический родий, особенно в компактной форме, крайне инертен и лишь незначительно растворяется в кипящих минеральных кислотах-окислителях [34]. В связи с этим, исходным соединением для приготовления растворов родия в оксокислотах служит его гидроксид  $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [35]. Для первоначального перевода металлического родия в растворимое состояние и, в дальнейшем, получения гидроксида родия(III) применяются два основных подхода, основанных на высокотемпературных твердофазных реакциях.

1) Хлорирование (Метод Клауса). Обработка газообразным хлором проводится при высокой температуре (500-600°C). В реакцию вводят смесь родия и хлорида щелочного металла, поскольку непосредственное взаимодействие родия и хлора приводит к инертному хлориду родия полимерного строения.



Образующиеся в реакции (1) гексахлорородаты легко растворимы в воде, а при необходимости могут быть выделены кристаллизацией из солянокислых растворов.

2) Щелочная окислительная плавка. Сплавление родия с пероксидами щелочноземельных металлов (чаще всего бария) приводит к оксородатам(III и IV) [36], которые при действии кислот разрушаются, и образуют акваион родия в растворе.



Кроме того, существуют альтернативные методы перевода родия в раствор, такие как, электролитическое растворение под действием переменного тока [37] или сплавление с гидросульфатом калия [34]. Эти подходы нашли заметно меньшее применение, а составы образующихся растворов родия принципиально не отличаются от тех, что получаются при использовании методов 1 и 2, поэтому далее рассмотрим обработку продуктов, полученных только указанными выше двумя методами.

При действии щелочей на полученные таким образом водорастворимые формы родия (хлорокомплексы или аквакатионы) может быть осажден гидроксид  $Rh(OH)_3 \cdot xH_2O$ . Взаимодействие гидроксида с соответствующими кислотами приводит к целевым растворам (азотнокислым, сернокислым и т.д.). Поскольку хлорид-ионы являются критической примесью как в растворах сульфата родия (электролиты родирования) [38,39], так и нитрата родия (прекурсор для приготовления гетерогенных катализаторов) [6], то особое внимание в цепочках приготовления гидроксида родия(III) необходимо уделить полноте удаления хлорида.

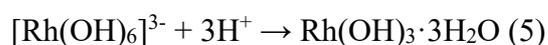
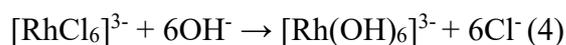
Подход 2 (щелочная плавка) не включает галогенидов, таким образом, растворы, полученные по этой методике, приводят к чистому в отношении присутствия галогенидов гидроксиду родия(III). С другой стороны, получение свободного от хлорид-ионов гидроксида родия из хлорида или хлорокомплексов родия (приготовленных по методу 1), как будет показано далее, является нетривиальной задачей. Тем не менее получение гидроксида из хлоридов и других галогенидов родия выглядит более предпочтительным и удобным, поскольку окислительная щелочная плавка (метод 2) сопряжена с использованием специальных материалов и высокотемпературного оборудования, в то время как хлорирование (метод 1) выполняется в обычной аппаратуре из термостойкого

стекла или кварца и легко масштабируется. Более того, в недавних систематических исследованиях группы Белоусова показана возможность перевода металлического родия в раствор в форме галоидных комплексов при достаточно мягких условиях с использованием автоклавных технологий (гидрохлорирование) [40].

Образование гидроксида родия при действии на его хлорокомплексы различных основных реагентов (например, растворов карбонатов или гидроксидов щелочных металлов) известно давно [41] [42]. Такой метод в литературе иногда называют методом Йоргенсена (С. К. Jørgensen), который детально описал методику получения гидроксида родия(III) из гексахлорородата(III) натрия и провел первое систематическое спектроскопическое исследование форм существования родия в растворах различных его соединений [43]. При комнатной температуре осаждение  $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  начинается при значении рН около 6.7, а при повышении температуры эта точка смещается в кислую область и при температуре кипения составляет около 3.3 [44].

С развитием инструментальных методов анализа обнаружилось, что в полученном таким образом гидроксида родия, даже после тщательной промывки водой, присутствуют хлорид-ионы. Изучая растворы  $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полученного по методу Йоргенсена, в хлорной кислоте с привлечением хроматографии и электрофореза, S.K. Shukla обнаружил присутствие аквахлорокомплексов родия [45,46]. Таким образом он впервые показал, что хлорид-ионы содержатся в гидроксида в связанной с родием форме (комплексные соединения родия), как результат неполного их замещения в координационной сфере родия при образовании гидроксида. В своих работах S. K. Shukla также обнаружил, что переосаждение гидроксида родия(III) из азотнокислых или хлорнокислых растворов, как и обработка хлорнокислых растворов гидроксида родия солями серебра позволяет удалить примесь хлорид-ионов. Однако, ни тот ни другой подход не являются оптимальными для синтеза чистого гидроксида, поскольку первый приводит к существенным потерям родия в растворе, а второй - к загрязнению серебром.

С учетом амфотерности гидроксида родия(III) [47], наиболее очевидным подходом для получения его в полностью свободной от хлорид-ионов форме является предварительный перевод родия в гексагидроксиокомплекс  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в щелочной среде (4) с последующим его протонированием (5).



В данной ситуации критически важным становится понимание кинетических аспектов реакции замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в координационной сфере родия согласно схеме (4). Данные по этому вопросу немногочисленны, поскольку в отличие от

процессов акватации хлорокомплексов родия в кислых средах, вопросу гидролиза таких комплексов в сильнощелочных растворах посвящено крайне мало работ.

Как было обнаружено Бардиным и Шапиро [48], при действии избытка щелочи (2M NaOH) на растворы хлорида родия происходит изменение цвета растворов с вишневого на желтый без выпадения осадка гидроксида родия. Основываясь на результатах полярографического исследования, они сделали предположение о том, что в растворе протекает процесс (4), приводящий к образованию  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

В работе W. Macnevin и E. McKay [49] была показана возможность разделения родия и платины, основанная на различном поведении их хлорокомплексов в щелочи. Для этого раствор, содержащий хлориды родия(III) и платины(IV), обрабатывали избытком гидроксида натрия, а затем добавляли избыток кислоты и разделяли смесь на ионообменной смоле. При этом авторы показали, что родий преимущественно находится в образующихся кислых растворах в катионной форме, а платина - в анионной. Последующее исследование [50] показало, что на первой стадии в избытке щелочи родий, по всей видимости, переходит в форму  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , однако полнота этого перехода вызывала у авторов сомнение, поскольку часть родия после обработки кислотой оставалась в анионной форме.

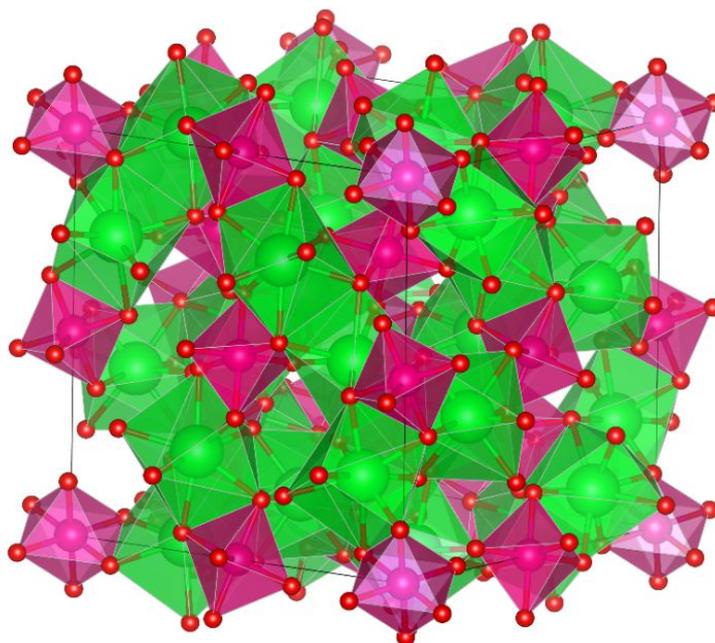
В более поздней работе Беляева с коллегами [51] взаимодействие хлорида родия(III) с водным раствором щелочи было исследовано спектрофотометрическим методом с дополнительным контролем содержания высвободившихся хлорид-ионов меркурометрическим методом. Было показано, что процесс протекает при комнатной температуре достаточно медленно, и полное вытеснение хлорида в раствор из комплексных частиц родия(III) происходит в таких условиях только через трое суток.

Этими работами исчерпываются сведения о щелочном гидролизе хлорокомплексов родия(III) на момент начала данного исследования. Таким образом, остался неизученным непосредственно процесс, описываемый реакцией (4), его кинетические характеристики и механизм. Также оставалась неизвестна и полнота протекания процесса замещения, являющаяся наиболее критическим параметром.

В то же время, сам гомолептический гидроксокомплекс родия(III)  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  был выделен благодаря образованию устойчивых солей  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  (M=Ca, Sr, Ba) изоструктурных минералам класса гидрогранатов, таким как гидроксоалюминат кальция [52], [53]. В пионерской работе Б.Н. Иванова-Эмина описана стронциевая соль  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ , которая была получена добавлением хлорида стронция к кипящему щелочному раствору хлорида родия(III) [54]. Строение соли и изоструктурность его гидрогранату  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$  были установлены по данным порошковой рентгеновской дифракции. После довольно большого перерыва, интерес к солям  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$

возобновился, и в ряде работ была показана возможность получения не только порошков подобных солей, но и достаточно крупных монокристаллов таких соединений как  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  и  $\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$  [55],  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  [56]. Метод получения таких солей в основном заключается в гидротермальной обработке галогенида родия ( $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhI}_3$ ) в сильнощелочных растворах (расплавах) с добавлением гидроксида соответствующего щелочноземельного металла. Такой подход позволил в большинстве случаев получить монокристаллы соединений для изучения рентгеноструктурным методом.

В кристаллических структурах всех описанных солей родий имеет искаженное октаэдрическое окружение из атомов кислорода гидроксидных лигандов со средней длиной связи Rh-O около 2.05 Å (**Рисунок 3**). Катионы щелочных и щелочноземельных металлов образуют сложные полиэдры с атомами кислорода, а все гидроксогруппы являются мостиковыми.



**Рисунок 3.** Кристаллическая структура соли  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ , атомы родия показаны розовыми полиэдрами, атомы стронция – зелеными, атомы водорода не показаны для ясности

Интерес к гидроксородатам(III) обусловлен возможностью их использования в качестве удобных стартовых реагентов для получения смешанных оксидов родия и щелочноземельных металлов в достаточно мягких условиях. Такие оксиды часто проявляют интересные электрические и магнитные свойства, среди которых: двумерная проводимость  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  [57], металлические свойства по отношению к магнитному полю при нормальной температуре  $\text{Sr}_3\text{Rh}_2\text{O}_7$  [58], магнитное упорядочение в  $\text{Sr}_6\text{Rh}_5\text{O}_{15}$  [59],

металлический тип проводимости в оксиде  $\text{CaRh}_2\text{O}_4$  [60], поведение ферми-жидкости у перовскитоподобных оксидов  $\text{MRhO}_3$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [61,62].

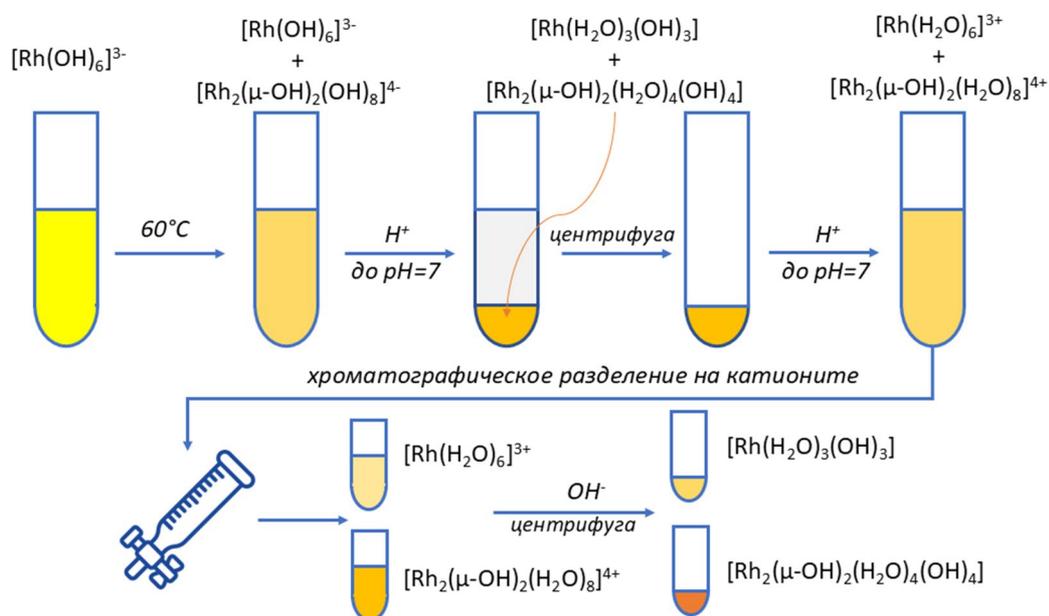
В противовес традиционному подходу к синтезу смешанных оксидов родия, включающему спекание смесей индивидуальных оксидов при высокой температуре под давлением [60], [63], синтез из гидроксородатов заключается в термическом разложении солей в контролируемой атмосфере при умеренных температурах 400-700°C. Так, например, термолиз  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  при температуре 600°C [55] приводит к образованию оксида состава  $\text{CaRh}_2\text{O}_4$ , который ранее был получен в условиях твердофазного синтеза при высокой температуре (1000°C) и давлении (6 ГПа) [60].

Возвращаясь к гидроксиду родия(III), важно отметить, что независимо от метода его синтеза, для приготовления азотнокислых или сернокислых растворов применяют так называемую активную форму («активный гидроксид родия»). Этому термину соответствует свежесажженный гидроксид, не подвергнутый термической обработке, а сама формулировка «активный» указывает на его реакционную способность – он легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах. С точки зрения молекулярного строения термин "активный" описывает семейство гидроксидов инертных аква-ионов, состоящих из отдельных мооядерных или полиядерных частиц, которые при добавлении кислоты генерируют соответствующий аквакатионы [64]. Наиболее известным примером является активный гидроксид хрома(III), образующийся при аккуратном подщелачивании растворов, содержащих соли акваиона хрома(III). Образующийся гидроксид состоит из мооядерных комплексных частиц  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3]$ , которые обратимо трансформируются в катион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  при добавлении кислоты [65]. Аналогичным образом, двухъядерный и трехъядерный аквагидроксокатионы Cr(III) ( $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и  $[\text{Cr}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ ) обратимо образуют активные гидроксиды, построенные из соответствующих депротонированных молекулярных частиц [66,67]. Такое поведение нетипично для гидроксидов металлов, поскольку депротонирование обычно приводит к быстрой конденсации и образованию гетерогенных аморфных смесей, однако в случае катионов переходных металлов, образующих инертные комплексы ( $d^3$ ,  $d^6$ ), молекулярные моно- и олигоядерные частицы являются достаточно стабильными, и процесс поликонденсации не обязательно протекает с высокой скоростью.

Со временем при хранении, и еще быстрее при нагревании, происходит старение осадков гидроксида родия с постепенной потерей связанной воды и снижением реакционной способности гидроксида – продукты старения неохотно растворяются в кислотах и щелочах, зачастую только при нагревании. Процесс старения гидроксида родия

обусловлен постепенной конденсацией комплексных частиц  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  с образованием полиядерных форм родия и отщеплением координированных молекул воды.

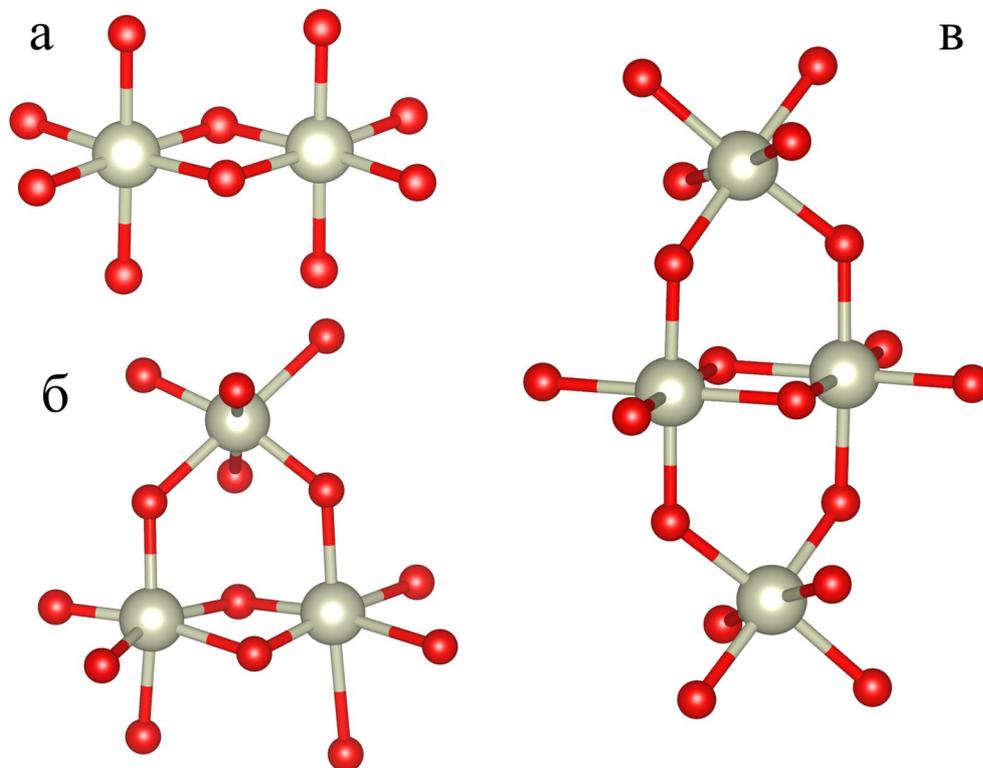
В работах группы под руководством L. Spiccia было показано (предположение было сделано еще в работах Shukla [45,46]), что подобные процессы конденсации характерны и для гидроксокомплексов родия в растворах [64,68–70]. В своих исследованиях они использовали в качестве стартового соединения перхлорат акваиона родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ , который был получен путем кипячения хлорида родия с концентрированной хлорной кислотой [71]. Несмотря на элегантность такого подхода для получения акваиона родия(III), распространения, и тем более масштабирования, он не получил по причине неустойчивости концентрированной (выше 80-90%) хлорной кислоты, способной самопроизвольно разлагаться со взрывом.



**Рисунок 4.** Схематическое представление метода предложенного в работах L. Spiccia для получения и исследования полиядерных гидроксокомплексов родия (движение форм показано на примере комплекса  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4-}$ )

В водных растворах  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ , при добавлении щелочей образуется гексагидроксородат-анион  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . L. Spiccia с соавторами обнаружили, что выдерживание таких растворов приводит к конденсации моноядерных анионов  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  с образованием анионов полимерного строения [68]. Для анализа реакционной смеси, процесс конденсации останавливали, добавляя кислоту и осаждая гидроксид родия(III), содержащий моно- и полиядерные частицы (**Рисунок 4**). Далее гидроксид растворяли в разбавленной хлорной кислоте и пропускали раствор через хроматографическую колонку, заполненную катионитом, при этом, комплексные катионы родия различного заряда и строения разделялись по времени выхода из колонки. Полученные фракции элюата

подщелачивали, осаждая фракции гидроксида, содержащие только моноядерные частицы или полиядерные комплексы с определенным числом ядер.



**Рисунок 5.** Строение катионов  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (а),  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$  (б) и  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$  (в) в кристаллических структурах солей  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8][(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}][2\text{X}^- \cdot 3\text{H}^+][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4]_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  (б,в). Положение атомов водорода не локализовано

Далее полученные фракции гидроксидов растворяли в хлорной кислоте и исследовали образующиеся аква-гидроксо комплексы спектрофотометрическим методом. Практически сразу за работой [68] появилась статья группы М. Sandström, в которой растворы, полученные по методике Spiccia, исследовались методом ЯМР на ядрах  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^1\text{H}$  [72]. В результате проведенных исследований в продуктах были обнаружены три наиболее устойчивые формы аквагидроксокомплексов аквакатион родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , димер  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и тримерный комплекс  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$  [68,70]. Интересно, что первоначально тримерному комплексу была приписана линейная форма [72], и только последующие исследования показали, что он имеет циклическое строение [64]. Используя крупные анионы, такие как мезитилсульфонат, а также комбинацию макроциклических кавитандов с крупными анионами в твердую фазу были выделены биядерный, трехядерный и четырехядерные комплексы родия (**Рисунок 5**) окончательно подтвердив их строение [68,73].

В умеренно кислых растворах указанные полиядерные комплексы родия(III) с мостиковыми гидроксо-лигандами стабильны и не подвергаются деструкции, что и позволило авторам произвести хроматографическое разделение форм и их исследование в растворе. В то же время, терминальные аква-лиганды в полиядерных аквагидроксокомплексах родия являются достаточно лабильными. Методом ЯМР на ядрах  $^{17}\text{O}$  было показано, что скорость обмена координированных к родию молекул воды в комплексе  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  происходит в 200-600 раз быстрее, чем в случае акваиона родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [74]. Этот эффект был связан авторами с хорошо известным лабилизирующим действием OH-лигандов. Так, известно, что при переходе от акваиона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  к моногидроксокомплексу  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  скорость обмена аквалигандов возрастает в 20 000 раз [75]. Данные об обмене аквалигандов в димерном комплексе  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  с внешнесферной водой были интерпретированы в рамках механизма, включающего два параллельных маршрута с константами  $k_{\text{fast}}$  и  $k_{\text{slow}}$ . Было предположено, что более быстрый процесс ( $k_{\text{fast}}$ ) отвечает обмену с молекулами воды находящимися в транс-положении к мостиковым OH-группам, а более медленный ( $k_{\text{slow}}$ ) относится к обмену цис-аквалигандов, из-за большего транслябилизирующего эффекта  $\mu\text{-OH}$  лигандов по сравнению с молекулами воды [74]. Это предположение согласуется с данными рентгеновской дифракции, которые показывают, что в структуре катиона длины связи Rh-OH<sub>2</sub> в транс-положении к гидроксо-лигандам на 0,01–0,02 Å превышают таковую для аквалигандов в цис-положении [68]. Согласно измеренным методом ЯМР  $^{17}\text{O}$  параметрам активации ( $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta V^\ddagger$ ) для обоих маршрутов ( $k_{\text{fast}}$  и  $k_{\text{slow}}$ ) реализуется диссоциативный механизм [76]. На основании близости активационных параметров, а также данных по изотопному обогащению [74] было предположено, что за счет псевдовращения Берри оба маршрута протекают через одно и то же переходное состояние.

С другой стороны, анализ результатов экспериментов ЯМР на ядрах  $^{17}\text{O}$  не выявил для комплексов  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  и  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$  сколько-нибудь заметного обмена атомов кислорода  $\mu\text{-OH}$ -групп с внешнесферными молекулами воды [74,76], что говорит об устойчивости структуры полиядерных комплексов родия с гидроксо-мостиками. Таким образом, при сохранении внутреннего каркаса полиядерные аквагидроксокомплексы родия(III) могут претерпевать достаточно быструю смену терминальных лигандов [70].

По данным ИК спектроскопии, в структуре «мономерного» активного гидроксида родия, полученного непосредственно из водных растворов соли  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ , молекулы  $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  связаны двумя типами межмолекулярных водородных связей с расстояниями около 2,9 и 2,7 Å соответственно (расстояния рассчитаны по значениям наблюдающихся валентных колебаний связей O-H 3455 и 2930  $\text{cm}^{-1}$ ) [69]. Авторы связали

это со слоистой структурой "активного" гидроксида Rh(III), состоящей из слоев мономерных комплексов, связанных короткой Н-связью внутри слоев и более длинной между слоями.

Термическая дегидратация "активных" гидроксидов Rh(III) в среде азота ожидаемым образом приводит к образованию  $\alpha$ -Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69]. Однако, при термолизе гидроксидов в окислительной атмосфере (воздух), первоначально, при температуре около 250°C наблюдается образование диоксида Rh<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> [69,77,78]. Разложение диоксида на воздухе с образованием  $\alpha$ -Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит только при температуре около 600°C [69,77,78].

Поскольку активные гидроксиды из перхлоратных растворов не несут примесных компонентов (в связанной с родием форме), осаждение молекулярных аквагидроксикомплексов родия(III) на поверхность носителей, с последующим термолизом, представляется удобным способом приготовления гетерогенных катализаторов на основе оксидов родия. Именно с этой целью L. Spiccia с соавторами было проведено исследование сорбционного нанесения аквагидроксикомплексов родия(III) на монтмориллонит (слоистый алюмосиликат) [79]. Кислые растворы (0.02 М HClO<sub>4</sub>) содержащие аквакатион родия, димерный ([Rh<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>) и тримерный ([Rh<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>5+</sup>) аквагидроксикомплексы интеркалировали между слоями силикатного носителя с замещением катионов натрия. Было показано, что при хранении приготовленных таким образом материалов при комнатной температуре без высушивания интеркалированные комплексные частицы родия сохраняют свое строение и могут быть количественно элюированы с носителя при помощи подкисленного концентрированного раствора LiClO<sub>4</sub>, даже спустя более 40 суток.

Суммируя сведения, представленные в данном разделе, можно заключить следующее: 1) на момент начала данной работы сложилось понимание того, что в ходе получения гидроксида родия путем щелочного гидролиза его хлорокомплексов, часть хлоридных лигандов остается прочно связанной с родием; 2) наряду с этим, из-за лабильности аквагидроксикомплексов, существующих в щелочных растворах, происходит их конденсация с образованием целого ряда достаточно стабильных полиядерных форм, что, несомненно, осложняет картину комплексообразования родия.

В то же время, сам процесс щелочного гидролиза хлорокомплексов и его механизм остались практически неизученными. Исследования поликонденсации проводились на модельных системах - исходя из акваиона-родия, в то время как поведение реальных систем, образующихся при щелочном гидролизе хлорокомплексов и использующихся в практических приложениях не было освещено. Авторами упомянутых выше работ не предпринято попыток исследовать растворы в расширенном диапазоне условий (во всех

случаях конденсация проводилась практически в идентичных условиях при  $C(\text{NaOH}) = 0.5\text{M}$ ). Таким образом вопрос о том, существуют ли область концентраций, в которой анионы  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  стабильны или, где, по крайней мере, скорость реакции поликонденсации значительно снижается, остался открытым.

Как было показано в первой части данного обзора, большую роль в качестве предшественника для приготовления родий-содержащих катализаторов играют так называемые растворы нитрата родия, которые получают растворением гидроксида родия в азотной кислоте. Следующий раздел посвящен химии родия в таких растворах.

### *1.3.2. Азотнокислые растворы родия(III) и его нитратокомплексы*

Приготовление азотнокислых растворов гидроксида родия(III) упоминается еще в работах Воластона, Берцеллиуса и Клауса [80–82]. В отсутствие эффективных методов исследования соединений в растворе, они полагались на выделение их в виде индивидуальных соединений. Однако, все три исследователя пришли к выводу, что концентрирование таких растворов не позволяет получить какие-либо кристаллические твердые фазы. Действительно, испарение азотнокислых растворов родия приводит к образованию стекловидной рентгеноаморфной массы, в которой соотношение родия и нитрата лишь приблизительно соответствует стехиометрии  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ . Тем не менее соответствующий реактив производится до настоящего времени и поступает в продажу под названием нитрат родия(III) (CAS10139-58-9).

Нитрат родия упоминается во многих патентах как исходный реагент для приготовления гетерогенных катализаторов (см. **Рисунок 1**), однако сама патентная документация, описывающая методики приготовления азотнокислых растворов родия, появляется лишь с 1980-х годов (например, патенты EP0349698B1, JP02102736A). Вплоть до середины 20-го века в академической литературе не представлено попыток установить состав и строение как самого нитрата родия, так и азотнокислых растворов родия.

Отправной точкой в данном вопросе можно считать работу Shukla [83], который, используя в качестве дифференцирующего метода электрофорез и спектрофотометрию для идентификации форм родия, показал, что после растворения гидроксида родия в 1 М азотной кислоте наблюдается только одна форма родия со спектром поглощения, идентичным таковому для катиона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в хлорной кислоте. При увеличении концентрации азотной кислоты до 2 М Shukla наблюдал появление еще одной менее подвижной формы родия, которая может быть отнесена к моонитратному комплексу  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$ , однако исследование этой формы было затруднено сильным поглощением в УФ области растворами азотной кислоты.

Впоследствии для приготовления азотнокислых растворов родия свободных от хлорид-ионов были предложены два альтернативных подхода:

1) растворение иодида родия(III) в концентрированной азотной кислоте [84] (этот подход усовершенствован позднее W. Brienza в патенте US4983372A и Т.М. Буслаевой с коллегами - RU2208586C2); 2) продолжительное кипячение солей  $M_3[Rh(NO_2)_6]$  в концентрированной азотной кислоте [84,85]. В последнем случае, при испарении растворов были получены фазы, в которых на основании данных ИКС и РФЭС постулировалось образование гомолепитического нитратного комплекса  $[Rh(NO_3)_6]^{3-}$ .

Достаточно долгое время азотнокислые растворы родия оставались без внимания исследователей, а новый всплеск интереса был обусловлен обнаружением больших количеств платиновых металлов в отходах переработки ядерного горючего, о чем было сказано во вводной части обзора. Это вызвало интерес к разработке методов извлечения МПГ из отработанного ядерного горючего и необходимость исследования состояния МПГ в азотнокислых растворах, моделирующих жидкие высокоактивные отходы.

Растворы родия(III) в концентрированной азотной кислоте были изучены А.В. Беляевым с коллегами методом ЯМР на ядрах центрального атома и лигандов [86], а результаты этих исследований были дополнены и обобщены М.А. Федотовым в его монографии [87]. В данных работах азотнокислые растворы были приготовлены из гексанитрокомплекса родия, однако позднее авторами было показано, что при фиксированных концентрациях металла и азотной кислоты растворы, приготовленные растворением гидроксида родия(III) и иодида родия(III) в азотной кислоте, имеют идентичные спектральные характеристики.

На основании сопоставления спектров ЯМР на ядрах  $^{103}Rh$ ,  $^{17}O$  и  $^{14}N$  было выполнено отнесение наблюдаемых сигналов к предполагаемым формам. Основной вывод, сделанный в этих работах – родий преимущественно существует в азотнокислых растворах в форме полимерных частиц с мостиковыми нитратными и гидроксидными лигандами, а доля мооядерных нитратных комплексов родия не превышает 5 %. Следует отметить, что спектры ЯМР  $^{14}N$  отличаются большой шириной сигналов и не позволяют выполнить подробный анализ, а низкое содержание изотопа  $^{17}O$  приводит к низкой информативности спектров на этом ядре. Таким образом, полученные в работах данные носят скорее характер предположений, сделанных в основном с опорой на предыдущие результаты авторов, связанные с успешным изучением состояния родия в сернокислых растворах гидроксида родия (см. следующий раздел), где полиядерные формы действительно преобладают.

Исследование водных растворов, препаратов твердого нитрата родия (производство Fluka A.G.) методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и спектроскопии

комбинационного рассеяния показало, что в них родий имеет октаэдрическое кислородное окружение [88]. Основываясь на проверке полученных данных в рамках нескольких структурных моделей, авторы заключили, что родий преимущественно находится в виде комплексов димерного строения с нитратным анионом, выступающим в качестве монодентатного мостикового лиганда.

В сильно разбавленных ( $\sim 10^{-5}$  М) водных и азотнокислых растворах коммерческого препарата нитрата родия (Sigma–Aldrich; 36 вес.% Rh) были проведены исследования методом электронной спектроскопии, дополненные расчетами с применением метода функционала плотности [89]. На основании полученных данных авторы предположили, что родий существует в таких растворах в форме тринитратного комплекса  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_3]$  с бидентатно-координированными нитратными лигандами. Однако, авторами проигнорирован тот факт, что свободная азотная кислота и нитрат-ион имеют сильное поглощение в той же области [83], что и гипотетический комплекс  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_3]$ , при этом анализ спектров для растворов с концентрацией родия на уровне  $10^{-5}$  М был проведен на фоне 1-12 М азотной кислоты. В целом, не учитывая инструментальных сложностей (использованы недифференцирующие методы), важным осложняющим фактором в двух рассмотренных выше работах о нитрате родия [88,89] является то, что авторы исходят из веществ неизвестного происхождения (мало кто из производителей раскрывает детали метода получения продукта) и неустановленного строения.

Таким образом, представленные в литературе данные свидетельствуют о возможности существования в азотнокислых растворах родия трех принципиально отличающихся типов комплексных форм: 1) серия моноядерных комплексов с монодентатно-координированным нитратным лигандом, 2) серия комплексов с бидентатно-координированным нитратом и 3) полиядерные комплексы с мостиковыми нитратными и гидроксидными лигандами. Данные различных авторов находятся в явном противоречии, что с одной стороны обусловлено отсутствием общего систематического подхода к приготовлению азотнокислых растворов, а с другой, недостаточностью данных и, в ряде случаев, их явно некорректной трактовкой. Что касается кристаллических твердых фаз, содержащих нитратные комплексы родия, то до начала исследований автора настоящей работы в литературе отсутствовали сведения о таких соединениях.

### ***1.3.3. Серноокислые растворы гидроксида родия(III) и сульфатные комплексы родия(III)***

Сульфаты родия являются наиболее исследованной системой среди оксоанионных комплексов платиновых металлов. Первые работы, посвященные этому вопросу, были проведены J. Berzelius, который при кипячении сульфида родия ( $\text{Rh}_2\text{S}_3$ ) с дымящей азотной

кислотой получил вещество красного цвета, описанное им как сульфат родия ( $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ ). В других работах 19-го – начала 20-го века для получения сульфатов родия (включая двойные сульфаты с щелочными металлами) применяли растворение сплавов родия в концентрированной серной кислоте, сплавление металлического родия с гидросульфатом калия, упаривание раствора хлорида родия(III) в концентрированной серной кислоте, растворение гидроксида родия [90–92]. Важно отметить, что во всех работах этого периода сернокислые растворы, как правило, подвергались сильному нагреву для удаления остатков серной кислоты, а образующиеся порошки красноватого цвета характеризовали как сульфат родия с некоторым количеством окклюзированной воды или серной кислоты.

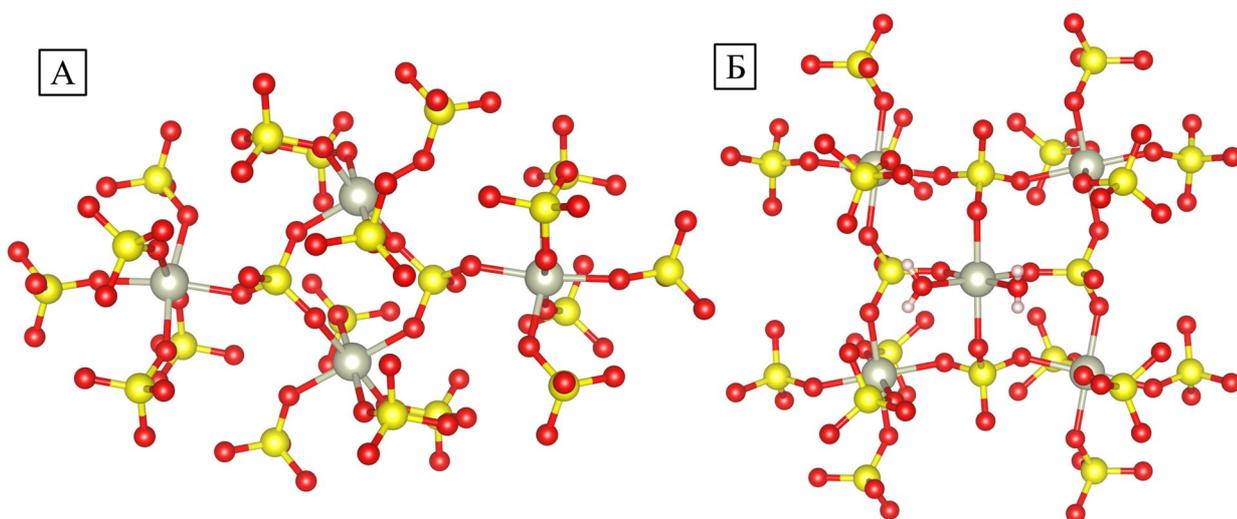
Важной вехой в истории исследования строения сульфатов родия являются работы F. Krauss и H. Umbach [93,94], которые показали, что можно выделить две принципиально отличающиеся формы солей: «красную» и «желтую». Желтый сульфат состава  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  осаждали при комнатной температуре из сернокислого раствора гидроксида родия (приготовленного обработкой гексахлорородата бария гидроксидом бария на холоду) действием спирта и эфира. Красный сульфат  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образуется в более жестких условиях при упаривании водного раствора желтого сульфата с нагреванием и окончательным высушиванием образующейся вязкой массы в вакууме. Принципиальным отличием является то, что при действии солей бария на раствор желтого сульфата происходит мгновенное осаждение сульфата бария, в то время как в аналогичных условиях из раствора красного сульфата осадок  $\text{BaSO}_4$  начинает образовываться лишь спустя сутки с момента добавления соли бария. Таким образом красный сульфат проявляет свойства сульфатоккомплексов, с сульфатными группами, прочно связанными с родием, в то время как желтый сульфат должен быть отнесен к простым сульфатным солям, содержащим сульфат-анионы во внешней координационной сфере родия. Это также подтвердили измерения электропроводности водных растворов сульфатов: для желтого сульфата значение проводимости было постоянным, а в случае красного сульфата постепенно нарастало и не достигало стационарного значения даже после двухнедельного наблюдения с момента приготовления раствора.

Последующие работы подтвердили наблюдения Krauss и Umbach, однако почти в каждой новой публикации обнаруживалось соединение, отличное по гидратному составу, что по всей видимости связано с неидентичностью условий сушки образцов и образованию гидратов различного состава. В ходе выполнения цикла работ, посвященных сульфатам родия, Гинзбург и Чалисовой удалось методом обратного титрования (предварительная обработка солей соляной кислотой) доказать присутствие в составе желтого и красного сульфатов гидроксо-групп, на основании чего было высказано

предположение о полиядерном строении комплексов родия входящих в состав солей [95]. Следует, однако, отметить, что как красный, так и желтый сульфаты были получены авторами из гидроксида родия, подвергнутого нагреванию, что и могло послужить причиной обнаружения полиядерных форм в желтом сульфате.

Долгое время основным методом исследования твердых фаз сульфатов родия оставался химический анализ, дополненный в 40-е годы 20-го века ИК-спектроскопией. Таким образом, представление о структуре соединений носило лишь предположительный характер. Первое рентгенодифрактометрическое исследование сульфата родия, было проведено лишь в 1975 г. R. Perret с коллегами [96]. Они показали, что красный сульфат родия, подвергнутый продолжительному отжигу в вакууме при 320°C, изоструктурен другим сульфатам трехвалентных металлов (Al, Cr) и кристаллизуется в ромбоэдрической ячейке ( $R\bar{3}$ ). Кроме того, авторам удалось в аналогичных условиях получить ряд безводных двойных и тройных сульфатов и охарактеризовать их методом РФА. По их данным, соли  $M^I Rh(SO_4)_2$  ( $M^I = Ag, Na$ ) изоструктурны  $KFe(SO_4)_2$  с моноклинной ячейкой, безводные квасцы  $M^I Rh(SO_4)_2$ ,  $M^I = K, Rb, Cs, Tl$  и двойные сульфаты  $M^I_3 Rh(SO_4)_3$ ,  $M^I = Na, Ag, K, Tl$  имеют ромбоэдрические ячейки и изоструктурны  $RbTl(SO_4)_2$  ( $R3_2$ ) и  $K_3Cr(SO_4)_3$  ( $R3$ ) соответственно. Согласно структурным данным для изоструктурных фаз, родий в указанных сульфатных солях имеет октаэдрическое окружение, составленное кислородными атомами сульфатных анионов. Последние выступают в качестве мостиковых-групп для соседних атомов родия, а все структуры имеют полимерный характер. M. Wickleder с коллегами при нагревании порошка металлического родия с концентрированной серной кислотой в запаянной стеклянной ампуле при температуре 465 и 400 °C получили кристаллы соединений  $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  и  $Rh_2(SO_4)_3$  соответственно [97]. Исследования кристаллов  $Rh_2(SO_4)_3$  методом РСА подтвердило принадлежность их к ромбоэдрической системе ( $R\bar{3}$ ) и позволило уточнить положение атомов (**Рисунок 6**).

Локальное окружение родия в полимерной структуре  $Rh_2(SO_4)_3$  составляют шесть сульфатных лигандов, однако выделяются два типа атомов родия, различающиеся степенью искажения октаэдра  $\{RhO_6\}$ . В структуре соли  $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ , также наблюдается два типа атомов родия, при этом их локальное окружение может быть описано формулами  $\{Rh(SO_4)_6\}$  и *cis*- $\{Rh(H_2O)_2(SO_4)_4\}$ . Два типа частиц объединены в полимерную структуру за счет сульфатных лигандов, выступающих в качестве мостиковых (**Рисунок 6**).



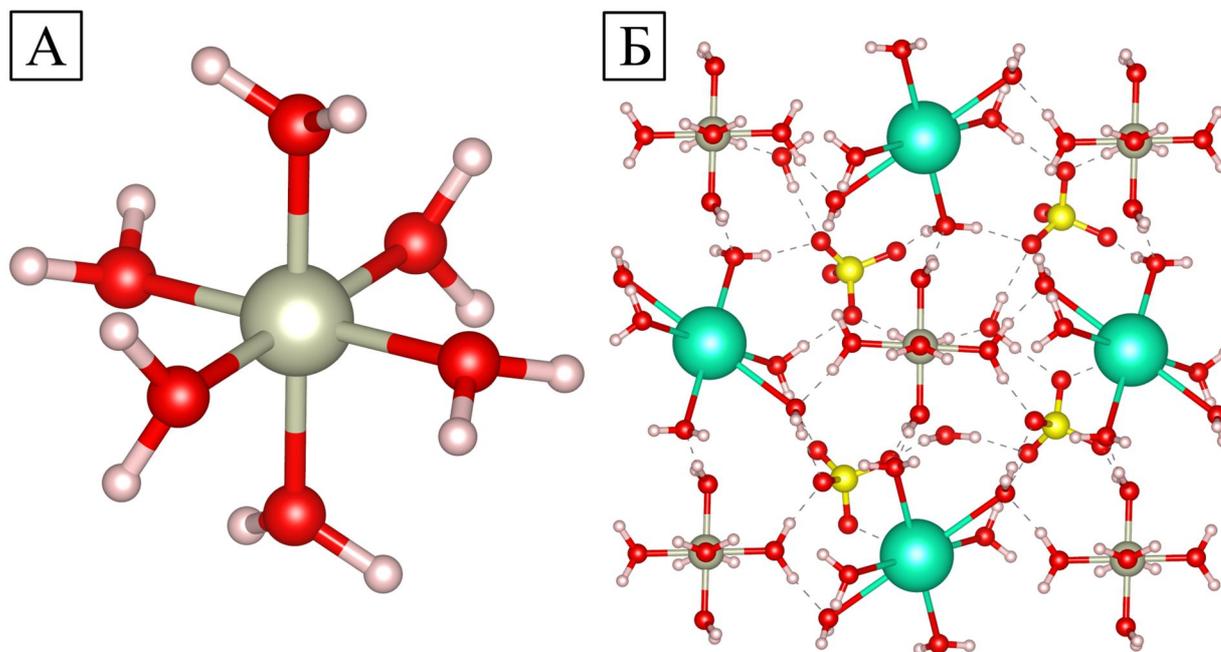
**Рисунок 6.** Полимерные сетки, составленные из фрагментов  $\{\text{Rh}(\text{SO}_4)_6\}$  (А) и  $\{\text{Rh}(\text{SO}_4)_6\} + \text{cis-}\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_4\}$  (в центре) (Б) в структурах солей  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответственно

Представленные выше рентгенодифрактометрические исследования [96,97] полностью подтверждают исходное предположение Ф. Краусс и Н. Умбах о том, что красный сульфат родия представляет собой ряд сульфатоккомплексов родия. Для желтого сульфата исследований методом рентгеновской дифракции не было проведено вплоть до конца 20 века. В 1983 г. R. S. Armstrong с коллегами провел рентгеноструктурное исследование для монокристаллов двойного сульфата  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [98]. Эта и подобные ей соли с катионами щелочных металлов были впервые получены Краусс и Умбах. В структуре соли  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  Армстронгом впервые было описано строение акваиона родия(III) имеющего октаэдрическую геометрию и длину связи  $\text{Rh}-\text{OH}_2$  около  $2.02\text{\AA}$ .

Последующее уточнение структуры методом дифракции нейтронов позволило установить относительное расположение атомов водорода, которые оказались отклонены на угол около  $35^\circ$  от оси  $\text{Rh}-\text{O}$  [99]. Таким образом, атом кислорода находится в основании искаженной тригональной пирамиды с основанием  $\text{Rh}-\text{H}-\text{H}$  (Рисунок 7), а структура  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  относится к  $\alpha$ -модификации цезиевых квасцов. Такая геометрия акваионов характерна для структур квасцов металлов с заполненным уровнем  $t_{2g}^6$  и отражает наличие исключительно  $\sigma$ -связывания молекул воды с центральным атомом.

Наконец в 2009 г. в работе Воробьевой с коллегами было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов солей, образующихся из сернокислого раствора активной гидроксида родия(III) при комнатной температуре. В результате проведенного исследования системы « $\text{Rh}(\text{OH})_3$ »– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$  были выделены четыре кристаллические фазы:  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$ –

0,8),  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Первые два соединения были выделены при испарении растворов, а третье и четвертое путем добавления этанола в сернокислый раствор. Позже этот ряд был дополнен авторами исследованием структуры соли  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , полученной осаждением этанолом из сернокислого раствора гидроксида родия.



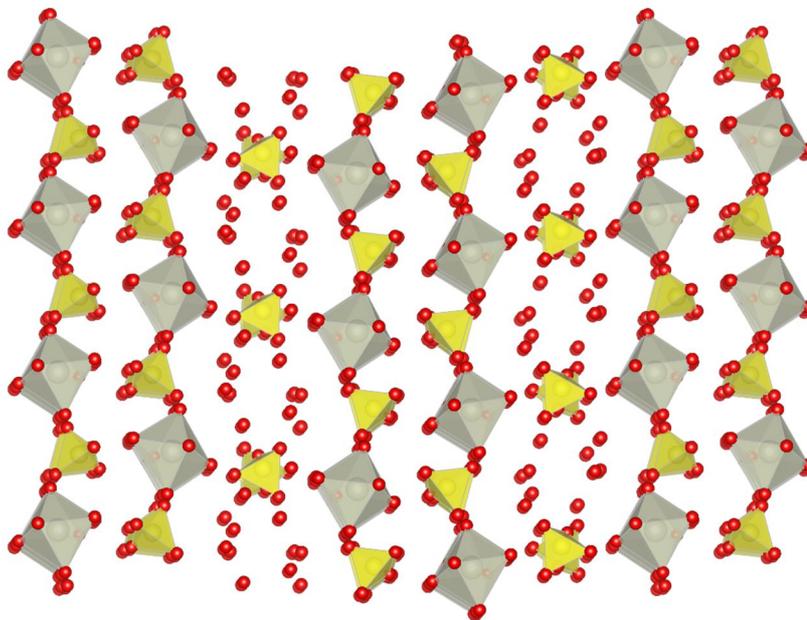
**Рисунок 7.** Строение акваиона родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (А) и взаимное расположение молекул в структуре соли  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Б) по данным дифракции нейтронов (пунктиром показаны водородные связи, атомы цезия показаны зеленым цветом, серы – желтым)

Авторами таким образом были воспроизведены разнообразные условия, применявшиеся ранее для получения желтого сульфата родия и во всех случаях по данным РСА родий находится в солях форме акваиона  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3+}$ . Наличие сложного растворителя, меняющего свой состав при испарении (водный раствор серной кислоты), как видно, приводит к целой серии фаз, различающихся количеством сольватных молекул, а также набором дополнительных ионов. Этому способствует слоистый мотив упаковки, прослеживающийся во всех упомянутых структурах (**Рисунок 8**).

Исследование желтого сульфата  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  методами дифференциального термического анализа, спектроскопии EXAFS, а также ЯМР показало, что в ходе термолитической декомпозиции данной соли происходит вхождение сульфат-ионов в координационную сферу родия сопровождающееся также образованием полиядерных комплексов [100,101].

Таким образом, желтый и красный сульфат можно представить как полярные точки в системе возможных сульфатных соединений родия. В мягких условиях при растворении

гидроксида родия в серной кислоте без нагревания образуется желтый сульфат, в котором координационную сферу родия занимают молекулы воды, а сульфатные анионы располагаются во внешней сфере. При сильном нагревании происходит внедрение анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  во внутреннюю сферу с образованием сульфата  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ , с координационным окружением родия(III) полностью составленным из сульфатных лигандов.



**Рисунок 8.** Слоистый мотив в структуре соли  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Катионные слои образованы ассоциациями  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_2\}^{2+}$ , а анионные – сульфат-анионами в окружении молекул воды (отдельные атомы красного цвета)  $\{\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$ . Сульфат-ионы и октаэдры  $\text{RhO}_6$  показаны в виде полиэдров. Атомы водорода не показаны.

Хотя рентгеноструктурные исследования твердых фаз сульфатов родия(III) надежно установили строение этих соединений, образование и взаимопревращения сульфатных комплексов родия в большей мере, безусловно, является свойством исходных сернокислых растворов. Особый интерес к состоянию родия в сернокислых растворах вызван их применением в качестве электролитов для гальванического нанесения родия [102].

Попытки изучить состав сернокислых растворов родия(III) начались вместе с активным внедрением физических методов в химические исследования. С.К. Jørgensen показал, что раствор родия, приготовленный кипячением металла в смеси азотной и серной кислоты, имеет электронный спектр поглощения, близкий к обнаруженному им для акваиона родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  с максимумом поглощения при 401 нм [43]. Ледерер в сернокислом растворе гидроксида родия, подвергнутом нагреванию, обнаружил методом электрофореза и хроматографии на бумаге присутствие как катионных, так и анионных форм родия.

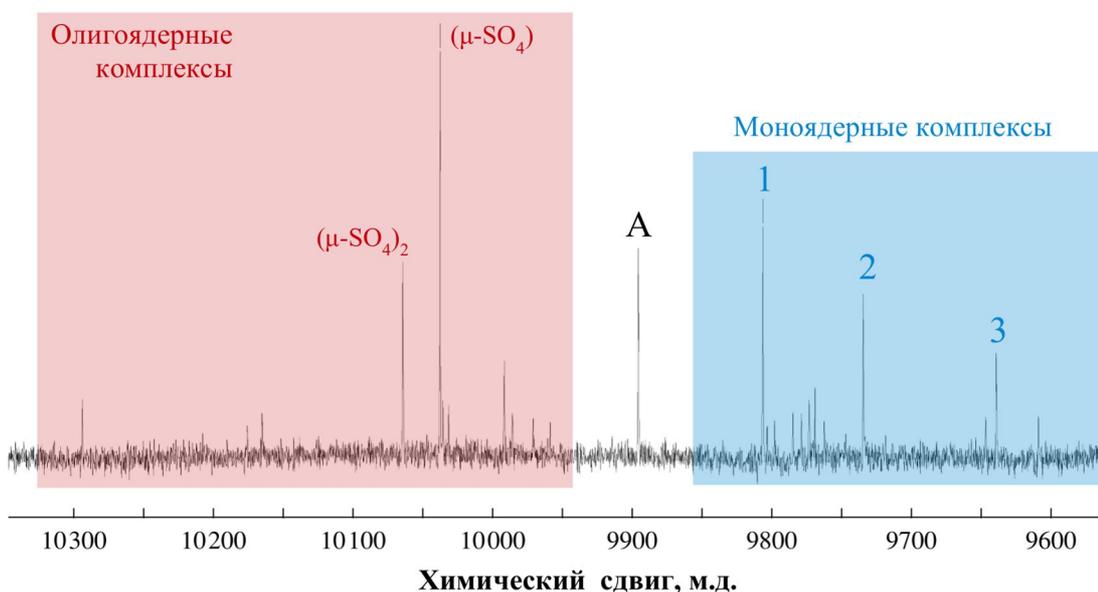
Развивая эти подходы, S. K. Shukla в своей фундаментальной работе [83] представил системное исследование сернокислых растворов гидроксида родия, а также растворов, приготовленных из желтого и красного сульфатов родия. Он обнаружил, что спектры раствора гидроксида родия в серной кислоте и желтого сульфата близки между собой, однако положение полосы поглощения (398 нм) не вполне совпадает с таковым для акваиона родия в перхлоратных и азотнокислых растворах. Этот факт он объяснил образованием прочных ионных пар вида  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)\}^+$ , приводящим к смещению полосы в красную область. В подтверждение этого он показал, что электрофоретическая подвижность форм родия в таких растворах сильно зависит от электролита, и в присутствии избытка сульфат-ионов знак движения меняется на противоположный за счет образования ионного тройника  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}^-$ . В спектре раствора красного сульфата Shukla обнаружил, что полоса в видимой области сдвинута в красную область (412 нм) по сравнению со спектром желтого сульфата, а ее точное положение меняется со временем. При электрофоретическом разделении в растворе красного сульфата родия им наблюдалась серия катионных и анионных форм.

Наличие спина у ядра родия-103 ( $s=1/2$ ), который является единственным изотопом в составе природного родия, позволяет проводить изучение его комплексообразования в растворах методом ЯМР. Первые попытки такого рода исследований применительно к сульфатным растворам были предприняты D. Pletcher и R. I. Urbina [103]. Они зарегистрировали спектры  $^{103}\text{Rh}$  для ряда сернокислых растворов коммерческих образцов сульфатов родия, а также концентратов для приготовления электролитов родирования и обнаружили, что в зависимости от метода приготовления в спектрах растворов наблюдается от 2 до 5 сигналов в диапазоне химических сдвигов 9000-11000 м.д (в шкале  $\Xi$ , от  $\Xi = 3.16$  МГц). Анализируя полученные спектры с привлечением данных, полученных ранее группой M. Sandstroem для аквагидроксикомплексов родия [72], авторы смогли идентифицировать в спектрах изученных сульфатных растворов лишь акваион родия. Остальные сигналы Pletcher и Urbina отнесли к комплексам, образующимся путем замещения молекул воды в акваионе на сульфатные и гидроксидные лиганды. Авторы отмечают, что спектроскопия ЯМР потенциально является крайне полезным методом для изучения форм существования родия в растворах, однако, вследствие низкой чувствительности ядра  $^{103}\text{Rh}$  для получения данных в разумное время, требуется достаточно высокая концентрация родия в исследуемых растворах (на уровне  $10^{-1}$  моль/л).

Подробное изучение сернокислых растворов с активным применением методов ЯМР было проведено группой А.В. Беляева [104–108] и обобщено в кандидатской диссертации С.Н. Воробьевой [109]. Авторы использовали в качестве основного метода исследований

спектроскопию ЯМР на ядрах  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{17}\text{O}$ , органично дополнив эти данные информацией, полученной с применением хроматографии и химического анализа. Ими было обнаружено, что в сернокислых растворах родия с  $C_{\text{Rh}} = 0,2 - 2,0 \text{ M}$ , приготовленных растворением его гидроксида в серной кислоте, сосуществуют два типа комплексов: моноядерные аквасульфатные комплексы и олигомерные комплексы, в которых катионы родия соединяются мостиковыми гидроксидными и сульфатными лигандами.

Первоначально при растворении гидроксида в серной кислоте образуется акваион родия находящийся в растворе в составе ионной пары с сульфат-ионом  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}\}^+$ , сигнал которой расположен в диапазоне от 9886 до 9905 м.д. в зависимости от концентрационных условий. Положение сигнала ионной пары заметно смещено относительно положения сигнала акваиона родия в перхлоратном растворе (9903 м.д.). Акваион родия в сернокислом растворе постепенно превращается в серию моноядерных аквасульфатных и димерных комплексов вида  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  и  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ . Сигналы ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  моноядерных комплексов располагаются в области сильного поля (9883-9650 м.д.) относительно сигнала ионной пары  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}\}^+$  (**Рисунок 9**), а сигналы олигоядерных частиц, наоборот, располагаются в слабополевой области (10400 – 10700 м.д.).



**Рисунок 9.** ЯМР спектр на ядрах  $^{103}\text{Rh}$  сернокислого раствора гидроксида родия ( $C_{\text{Rh}} = 0,792 \text{ M}$ ,  $C_{\text{SO}_4} = 0,792 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ). Цветами обозначены области преимущественного расположения сигналов олиго- и моноядерных сульфаток комплексов родия сульфаты. Дополнительно обозначены сигналы наиболее характерных комплексных форм: ионной пары  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4\}^+$  (A), моноядерных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}$ , где  $n = 1, 2$  и  $3$ , а также биядерных комплексов  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  и  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ . Адаптировано из работы [109]

Олигодерные комплексы при длительном выдерживании растворов становятся доминирующими формами родия в сернокислых растворах, а доля моноядерных аквасульфатных обратно зависит от кислотности среды и при величине  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) > 0.3 \text{ M}$  такие формы не образуются, что авторы связывают с низкой концентрацией свободного сульфат-иона. Авторами отмечено, что спектры сернокислых растворов, полученных из гидроксида родия(III) и металлического родия практически идентичны, за исключением интенсивности сигналов. Этот факт может объясняться тем, что системы еще не достигли равновесного состояния и движутся к нему по немного отличающимся маршрутам, поскольку исходят из разных начальных состояний.

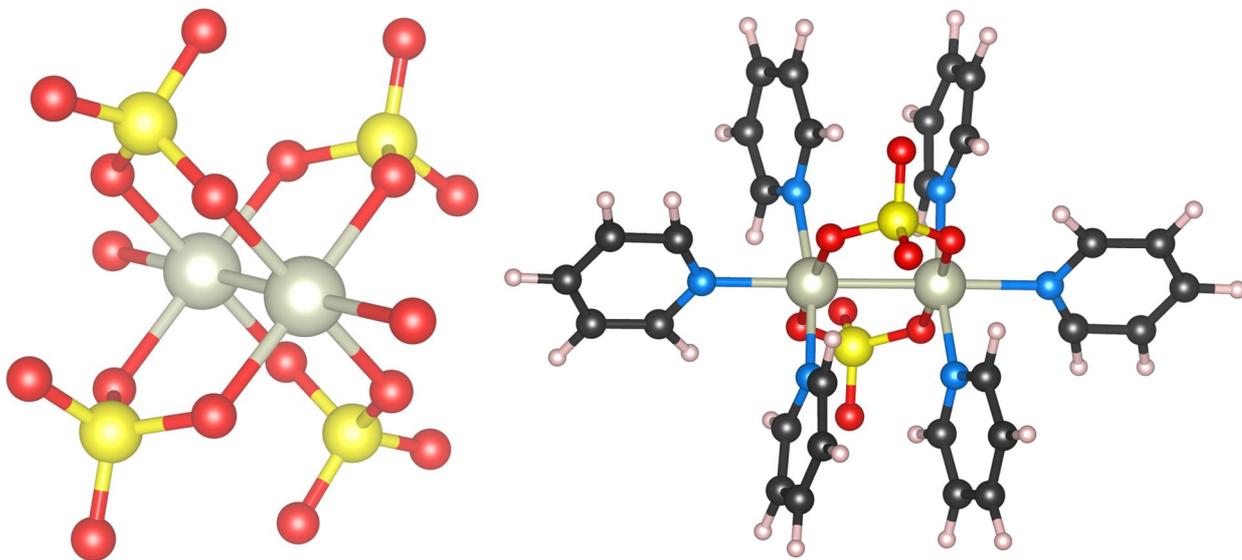
При растворении твердых фаз красного сульфата родия, приготовленных из металлического родия через пероксидную обработку или растворением гидроксида родия, Беляев с коллегами обнаружили, что, хотя в исходных растворах практически не наблюдается никаких сигналов в спектрах ЯМР  $^{103}\text{Rh}$ , при выдерживании в них появляется серия сигналов в слабом поле относительно акваиона родия относящихся к олигодерным комплексам  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  и  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ . На основании анализа изменения положения сигнала ЯМР катионов цезия ( $^{133}\text{Cs}$ ), специально вводимого в данные растворы в качестве индикаторного ядра, они показали, что этот процесс сопровождается разрушением крупных молекул полиядерных аква-гидроксо-сульфатных комплексов родия. Высокомолекулярные полиядерные комплексы, образующиеся при приготовлении красных сульфатов родия, не обнаруживаются методом ЯМР вследствие большой ширины сигналов от содержащихся в них ядер  $^{103}\text{Rh}$ , но в сернокислом растворе постепенно распадаются с образованием низкомолекулярных олигодерных комплексов родия, детектируемых методом ЯМР. Общую последовательность превращений твердой фазы красных сульфатов в сернокислом растворе можно выразить следующей схемой: твердая фаза + вода  $\rightarrow$  гель  $\rightarrow$  коллоидный раствор  $\rightarrow$  полимеры высокой ядерности  $\rightarrow$  олигомеры низкой ядерности  $\rightarrow$  взаимосвязанные системы моноядерных и полиядерных сульфатных комплексов. На основании анализа динамики гидролиза полиядерных комплексов авторы расположили мостиковые фрагменты по инертности в следующий ряд:  $\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh} > \text{Rh}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-SO}_4)\text{Rh} \gg \text{Rh}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-SO}_4)_2\text{Rh}$ , а для симметричных олигомерных комплексов родия(III) показали, что их относительная устойчивость падает в ряду: димеры  $\gg$  тримеры  $>$  тетрамеры  $>$  гексамеры.

#### **1.3.4. Сульфатокomплексы родия(II)**

Отдельного обсуждения заслуживают сульфатные комплексы, содержащие родий в степени окисления +2, тесно связанные с химией сульфатокomплексов родия(III). Так

называемый «зеленый» сульфат родия был получен впервые Шуклой при нагревании желтого сульфата при температуре 250°C [83]. Он обнаружил, что полученное вещество дает растворы зеленовато-серого цвета, в которых при электрофорезе обнаруживается только одна анионная форма родия. Гинзбург и Чалисова обнаружили, что при обработке гидроксида родия серной кислотой при 180°C образуются соли зеленого цвета, которым был ошибочно приписан состав  $M_{2n}[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  ( $M = \text{Cs}^+, \text{H}_3\text{O}^+$ ) с родием в степени окисления +3. Позднее, в ходе исследований взаимодействия ацетата родия(II) с серной кислотой [110] и аквакатиона родия(II) ( $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ) с сульфатом аммония [111] были получены зеленые соединения родия(II), в которых сульфатные лиганды выступают мостиками между атомами родия. Авторами [110] было убедительно показано, что полученные ранее Гинзбург и Чалисовой вещества зеленого цвета являются на самом деле диамагнитными биядерными сульфатокомплексами родия(II) с одинарной связью между атомами родия.

Впоследствии Барановскому и Жилиеву удалось разработать удобный метод синтеза солей  $M_4[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) из ацетата родия(II) [112], а также установить кристаллическую структуру соединений [113]. Анион  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  в этих солях имеет структуру «гребного колеса» (англ. paddle-wheel) с четырьмя мостиковыми сульфатными лигандами и длиной связи Rh-Rh около 2.45Å (Рисунок 10).



**Рисунок 10.** Строение аниона  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  и молекулярного комплекса  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_2(\text{Py})_6]$  в составе кристаллических структур  $\text{Na}_4[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_2(\text{Py})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Замещение в биядерном комплексе  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  аксиальных аквалигандов на органические молекулы и/или мостиковых сульфатных лигандов на карбоксилатные анионы приводит к целому семейству производных с ядром  $\text{Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}$ , таких, как

$[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_2(\text{Py})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и других подробно описанных в обзорной работе Жилиева [114].

В исследовании Езерской было показано [115], что в водном растворе сульфатный комплекс  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  может быть обратимо окислен электрохимически при потенциале около 1.0 В с образованием смешановалентного (Rh(II)-Rh(III)) комплекса  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ . При более высоком потенциале (более 1.5В) происходит окисление биядерных комплексов с образованием, как полагают авторы, моноядерных аквасульфатных комплексов родия(III). На воздухе водные растворы  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  постепенно меняют цвет с синего на желтый, за счет постепенного окисления родия до трехвалентного состояния.

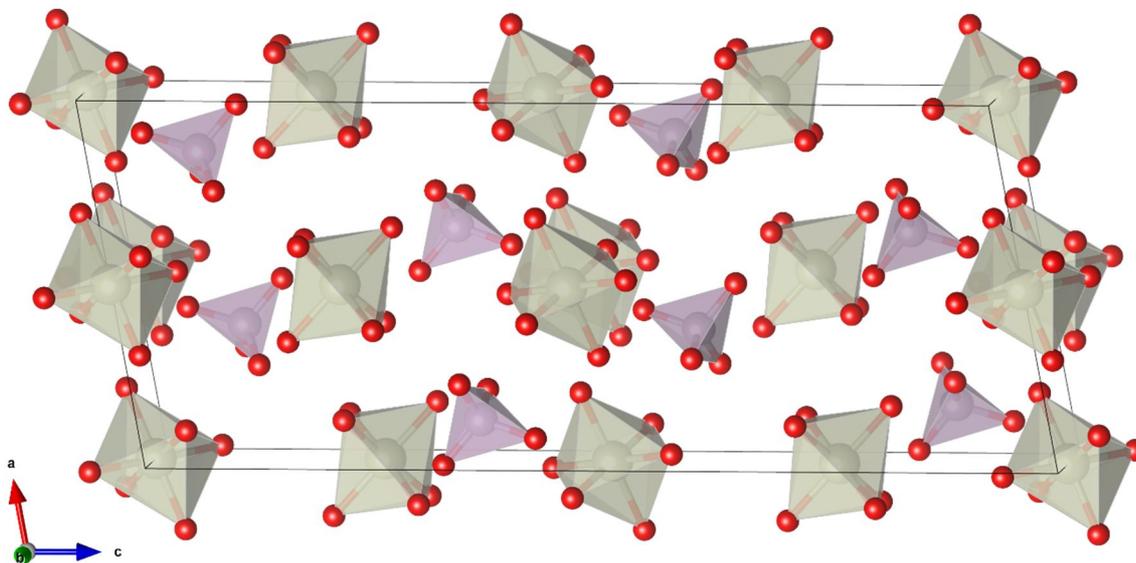
Суммируя охваченные в этом и предыдущем разделе работы, можно утверждать, что сернокислые растворы родия (гидроксида родия(III)) достаточно подробно изучены исследователями, как с точки зрения форм существования родия в растворе, так и с точки зрения строения образующихся из таких растворов твердых фаз. Доминирующими формами существования родия являются аквасульфатные моно- и полиядерные комплексы родия(III). При высокой температуре в сульфатных растворах родия и твердых фазах сульфатов родия(III) протекают окислительно-восстановительные превращения, приводящие к восстановлению  $\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh(II)}$ .

### ***1.3.5. Комплексы родия с анионами других оксокислот***

В предыдущем разделе было описано, какую богатую химию демонстрируют биядерные сульфатоккомплексы родия(II) со структурой «гребного колеса». Аналогичные биядерные комплексы родия(II) вида  $[\text{Rh}_2(\text{O}^{\sim}\text{O})\text{L}_2]$  известны также для случаев когда бидентатным лигандом  $\text{O}^{\sim}\text{O}$  являются анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [116]. Такие соединения получают путем замещения карбоксилатных лигандов в комплексах вида  $[\text{Rh}_2(\text{OCOR})_4]$ , либо анацией аквакомплекса ( $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ). В исследованных кристаллических структурах соответствующих солей, для частиц  $[\text{Rh}_2(\text{O}^{\sim}\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^{n+}$  длина связи Rh-Rh увеличивается в ряду  $\{\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4\}$  (2.38Å),  $\{\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\}$  (2.39Å),  $\{\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4\}$  (2.45Å),  $\{\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4\}$  (2.49Å) [113,116,117], таким образом  $\mu^2$ -карбонатные лиганды наиболее сильно «стягивают» ионы металла.

Фосфатные комплексы известны также и для родия в степени окисления 3+. Беляев с коллегами изучили комплексообразование родия в фосфорнокислом растворе гидроксида родия методом ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  [118]. Ими было показано, что в разбавленной фосфорной кислоте (1.5М) родий образует серию моноядерных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n]$ . Константа кислотности координированной к родию дигидрофосфатной группы ( $\text{pK}_a$ ) была

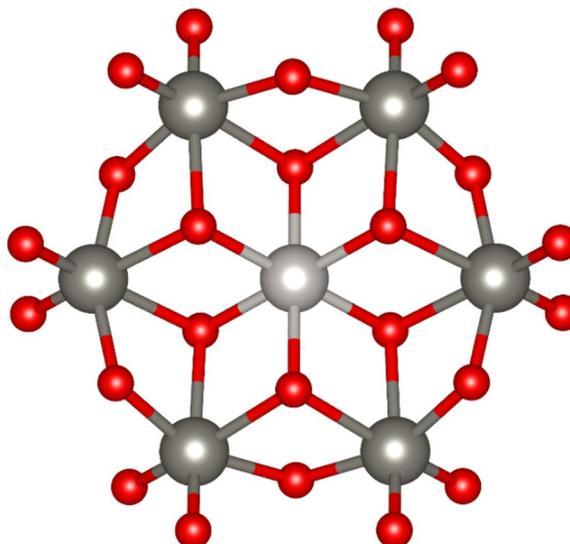
оценена на уровне 1.5. Из раствора  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в водном  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  была получена соль  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$  (**Рисунок 11**), структура которой была определена методом РСА [119].



**Рисунок 11.** Упаковка катионов и анионов в структуре  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$

Методом высокотемпературного синтеза был получен стибат родия  $\text{RhSbO}_4$ , который, как было показано методом порошковой рентгеновской дифракции, имеет структуру типа рутила ( $\text{TiO}_2$ ) [120]. Из других солей с неорганическими анионами также методом высокотемпературного синтеза были получены ванадат, ниобат, танталат. Аналогично стибату они имеют структуру рутила и таким образом относятся к типу смешанных оксидов [120].

Более разнообразную химию демонстрируют соединения родия с полиядерными анионами переходных металлов – полиоксометаллатами (ПОМ). Вслед за платиновым аналогом (см. раздел о платине) в состав соли  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был выделен гетерометаллический анион типа Андерсона (**Рисунок 12**), в центральной части которого, в октаэдрическом окружении атомов кислорода располагается катион родия(III) [121]. Это соединение было получено путем кипячения хлорида родия в водном растворе молибдата аммония. Таким образом, процесс образования полиоксоаниона  $[\text{H}_6\text{RhMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  включает в себе множество стадий, включающих гидролиз хлорокомплексов родия, связывание родия и молибдат-ионов, построения полиоксометаллатного ядра. Эти процессы остались совершенно неизученными, хотя в дальнейшем последовало множество работ, где во взаимодействие вводили соединения родия с готовыми ПОМ анионами [122].



**Рисунок 12.** Строение аниона  $[\text{H}_6\text{RhMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  в структуре соли  $(\text{NH}_4)_3[\text{H}_6\text{RhMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Суммируя сведения об оксоанионных комплексах родия, отметим, что достаточно подробное и всестороннее исследование было проведено для сернокислых растворов родия. Некоторое внимание было также уделено и другим системам, в том числе и азотнокислым растворам, однако выводы, сделанные различными авторами о формах существования родия, существенно разнятся. Из азотнокислых растворов не было выделено кристаллических твердых фаз, а на роль доминирующих форм родия в них выдвигались как моно-, так и полиядерные комплексы.

## 1.4. Палладий

### 1.4.1. Гидроксид и гидроксокомплексы палладия(II)

Как уже было упомянуто во введении, палладий - единственный из рассматриваемой тройки благородных металлов (Pd, Pt, Rh), который как в форме порошка, так и в компактном виде достаточно легко растворяется в кислотах-окислителях. В частности, растворение в азотной и серной кислотах протекает при комнатной или немного более высокой температуре. Таким образом, растворы палладия в минеральных кислотах могут быть приготовлены непосредственно из металлического палладия без необходимости промежуточного перевода его в форму гидроксида.

В то же время, для целостного понимания картины комплексообразования палладия с оксоанионными лигандами, а в особенности гидролитической стабильности таких комплексов, необходимо рассмотреть имеющиеся сведения о гидроксиде палладия(II) и гидроксокомплексах палладия.

Получение гидроксида палладия проводят из нитрата палладия или хлорокомплексов палладия действием щелочей при охлаждении, чтобы избежать оксоляции продукта (см.

ниже). Коллективом авторов под руководством Б.И. Набиванца была исследована растворимость гидроксида палладия в зависимости от рН среды и наличия дополнительных ионов (хлорид, сульфат, перхлорат) [123]. В работе они использовали сочетание ультрацентрифугирования и высокочувствительного метода анализа на содержание палладия (спектрофотометрический метод с хлоридом олова). В отличие от хлоридных систем, где растворение гидроксида палладия начинается уже в слабнокислой среде ( $\text{pH} \leq 5$ ), в сульфатных растворах гидроксид палладия начинает заметно растворяться только в сильнокислой среде ( $\text{pH} < 2$ ), что практически идентично его поведению в перхлоратных растворах. Авторы связали это с малой устойчивостью сульфатных комплексов палладия по сравнению с хлоридными комплексами.

В сильнощелочной среде ( $\text{pH} \geq 10$ ) гидроксид палладия полностью растворяется, при этом, как было установлено авторами, независимо от состава электролита образуются анионные гидроксо- и аквагидроксокомплексы палладия.

Аквакатион палладия проявляет свойства кислоты средней силы ( $\text{pK}_a = 1.2$ ) [124], поэтому в растворах, не содержащих большого избытка кислоты ( $\text{pH} < 1$ ), доля гидроксоформы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$  велика. Нуклеофильная атака гидроксо-группы на катионы палладия в соседних молекулах может приводить к конденсации моноядерных комплексов путем формирования мостиковых фрагментов Pd-OH-Pd. При дальнейшем снижении кислотности среды образуются нейтральные молекулы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  и формируются золи гидроксида палладия. В работе [125] было показано, что быстро протекающая конденсация нейтральных молекул  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  с последующей оксоляцией полимерных зародышевых частиц приводит к образованию частиц оксида палладия.



Рассмотрев данную систему с позиции теории частичных зарядов [126], авторы пришли к выводу, что только нейтральные частицы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  способны к протеканию длинноцепочечной конденсации и формированию частиц оксида, в то время как конденсация  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$  ограничивается формированием олигоядерных комплексов.

Следует отметить, что подобные процессы конденсации характерны также и для моноядерных нейтральных аквагидроксокомплексов платины(IV и II) и родия(III), рассмотренных в данном обзоре. Однако, высокая лабильность аквакомплексов палладия(II) приводит к тому, что процессы конденсации и оксоляции протекают в этих соединениях с чрезвычайно высокой скоростью. Подробно эти процессы, в свете их практического применения для приготовления катализаторов, были изучены В. Didillon с коллегами [125]. Было установлено, что при быстром подщелачивании растворов, содержащих акваионы палладия, происходит образование растворов, пересыщенных по

[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], что в сочетании с указанной лабильностью форм палладия вызывает взрывообразный рост частиц PdO в растворе. Такой «взрывной» характер протекания процесса приводит к тому, что образующиеся частицы PdO имеют достаточно узкое распределение по размеру, которое, кроме того, не чувствительно к небольшим вариациям условий. Катализаторы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленные по такому гидролитическому методу (восстановление частиц PdO в токе водорода), показали высокую активность в реакциях гидрирования фенилацетилена и стирола, а значения числа оборотов (TON) оказались чувствительны к среде, из которой наносили частицы PdO: для катализатора, приготовленного из щелочного коллоидного раствора PdO величина TON в 8 раз превышала таковую для катализатора, приготовленного из нейтрального раствора.

Интересные результаты о строении продуктов гидролитической конденсации акваионов палладия были продемонстрированы в работе L. I. Elding с коллегами [127]. Они исследовали хлорнокислые (C(HClO<sub>4</sub>) = 1.0 М) растворы акваионов палладия(II) и платины(II), выдержанные более 12 лет в инертной среде при температуре 4°C. Методами EXAFS и малоуглового рассеяния было показано существование в таких растворах полиядерных комплексов, структура которых может быть описана следующими составами: [Pd<sub>10</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>4+</sup> и [Pt<sub>14</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>4+</sup>. Таким образом, несмотря на стабильность акваионов и малое содержание частиц [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OH)]<sup>+</sup> в сильноокислых растворах такое «экстремально» длительное выдерживание приводит к постепенной конденсации. В растворах наблюдалось также небольшое количество аморфных оксидов, что свидетельствует о протекании процессов и более глубокой конденсации.

#### ***1.4.2. Азотнокислые растворы палладия и нитратокомплексы палладия***

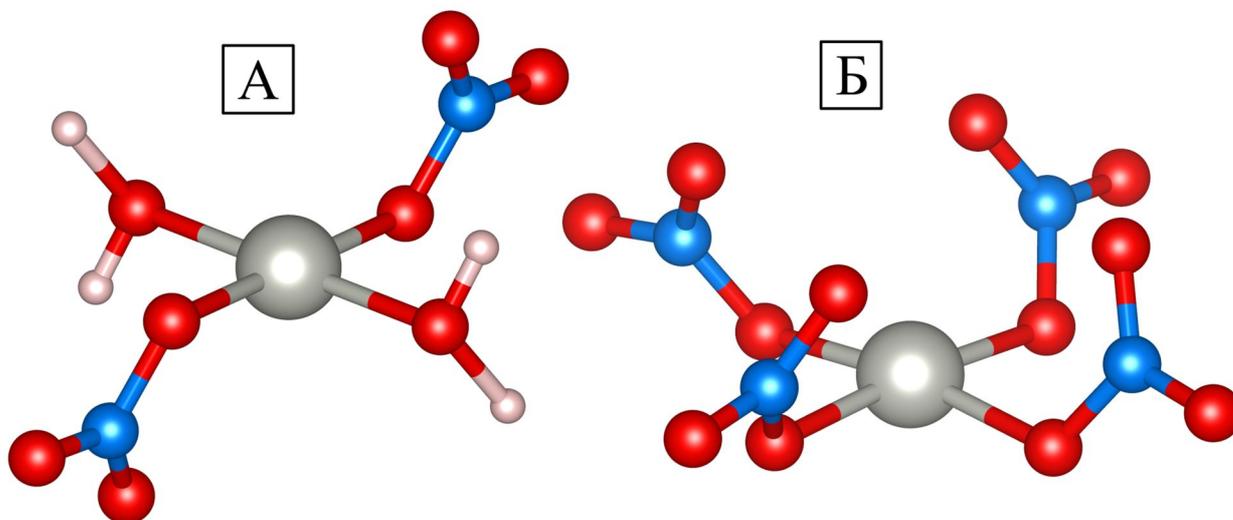
На возможность растворения палладия в азотной кислоте впервые обратил внимание уже его первооткрыватель, William Wollaston, который также отметил, что этот процесс протекает быстрее, если азотная кислота насыщена оксидами азота [128]. Твердый нитрат палладия упоминается в фундаментальном труде J. Berzelius [129], однако надежный метод получения именно кристаллического нитрата палладия предложил в 1842 году R. Kane [130]. Концентрированием азотнокислого раствора палладия он выделил игольчатые кристаллы нитрата Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, гидратный состав которого, однако, не смог установить ввиду того, что соединение крайне гигроскопично.

В последующих работах вплоть до середины 19-го века состав нитрата палладия приводится в таком виде (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и лишь в работе R. S. Nyholm с коллегами (1957 г.) данное соединение упоминается уже как динитратодиаквакомплекс [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [131]. Интересно, что наряду с этим существовали работы, в которых постулировалось

возможность образования в азотнокислых растворах комплексов палладия (IV). В частности, в работе С. С. Addison и В. G. Ward [132] говорится о выделении комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  в условиях, полностью повторяющих таковые для получения нитрата палладия  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , описанного R. S. Nyholm [131].

Важной вехой в этом вопросе является работа Шмидта с соавторами [133], в которой методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  в твердом теле авторы показали, что резонансный сигнал, наблюдающийся для нитрата палладия, полученного растворением металла в азотной кислоте, является «пейковским» дублетом, типичным для молекул воды в аквакомплексах. Расстояние между атомами водорода, вычисленное из величины константы расщепления и второго момента, составило  $1,59 \text{ \AA}$ , что также хорошо согласуется с расположением атомов водорода в молекуле воды.

Кристаллическая структура нитрата палладия(II) была установлена по данным порошковой рентгеновской дифракции только в 1991 г, то есть спустя 150 лет с момента его получения R. Kane [130]. Y. Laligant с коллегами показали, что данное соединение построено из молекул *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  (Рисунок 13), связанных сетью водородных связей [134].



**Рисунок 13.** Строение комплекса *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  в структуре нитрата палладия ( $\alpha$ -модификация), по данным [135] (А); строение аниона  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  в структуре соли  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (Б)

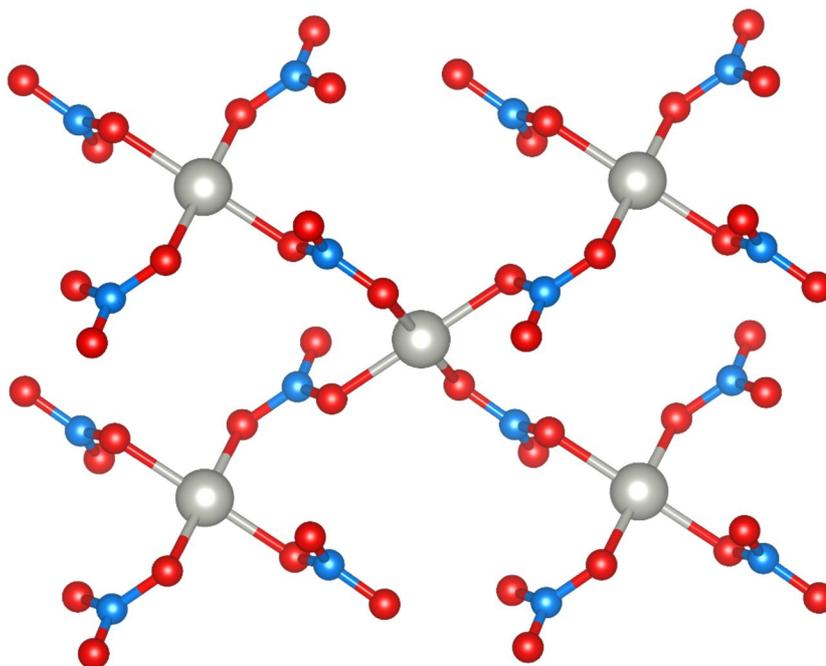
Позднее (2007 г.), С.П. Храненко с коллегами исследовали структуру *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  методом рентгеновской дифракции на монокристалле [135],[136]. Они подтвердили данные полученные Y. Laligant, провели уточнение длин связей ( $2,00$  и  $2,03 \text{ \AA}$  для  $\text{Pd}-\text{ONO}_2$  и  $\text{Pd}-\text{OH}_2$  соответственно) в координационном узле  $\text{PdO}_4$  комплекса *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , а также обнаружили, что в зависимости от условий кристаллизации

*транс*-динитратодиаква палладия(II) в твердую фазу выделяются две различные модификации, названные  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами. Основные отличия в структурах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций заключаются в развороте молекул воды относительно координационного квадрата, а также в способе упаковки комплексов. Из подкисленного азотной кислотой раствора нитрата палладия с добавлением 15-краун-5-эфира (15C5) М. А. Siegler с коллегами получили кристаллические образцы аддуктов палладия с краун-эфиром  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 15\text{C5}$  и  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2(15\text{C5}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$ , в которых нейтральные молекулы, чередуясь с молекулами циклического эфира, образуют стопочные структуры [137]. Этот пример указывает на возможность использования макроциклических кавитандов для извлечения нейтральных акванитратных комплексов из азотнокислых растворов, как в целях экстракции, так и для изучения строения таких частиц.

L. Elding с коллегами в 1986 г. смогли установить кристаллическую структуру соли  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  [138], впервые полученную Левитусом. В исходной работе авторы синтезировали соль продолжительным нагреванием нитритного комплекса  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$  с азотной кислотой, а L. Elding с коллегами концентрировали раствор палладия в крепкой азотной кислоте с добавлением нитрата калия [138]. Анион  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  в структуре соли имеет симметричное строение (**Рисунок 13**), со всеми нитратными группами расположенными по одну сторону от плоскости  $\text{PdO}_4$  («basket-like structure») и координированными терминальными атомами кислорода к иону калия.

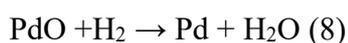
Кристаллизацией из азотнокислого раствора палладия с добавлением нитратов щелочных металлов С.П. Храненко был получен весь ряд солей  $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), структуры которых были определены рентгенодифракционным методом [139–141]. Для аниона  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  наблюдалось две различные конформации, различающиеся расположением нитратных групп относительно плоскости  $\text{PdO}_4$ : 1) симметричная конформация «корзины»; 2) несимметричная *цис*-конформация – по две соседние группы  $\text{NO}_3$  расположены с каждой стороны плоскости.

При взаимодействии палладия с пентоксидом азота группой М. Викледера была выделена соль  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ , в которой, по данным РСА, анион  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  имеет *цис*-конформацию [3]. Растворяя палладий в дымящей азотной кислоте, той же группе исследователей удалось выделить кристаллы безводного нитрата палладия  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  [142], имеющего полимерное строение. Его структура построена из слоев  $(\infty[\text{Pd}(\text{NO}_3)_{4/2}])$  в которых ионы палладия соединены мостиковыми нитратными лигандами (**Рисунок 14**).



**Рисунок 14.** Структура полимерных сеток  $\infty[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4/2]$  в структуре безводного нитрата палладия  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Термическое разложение нитратов палладия протекает при невысокой температуре и приводит к образованию оксида палладия, а в восстановительной атмосфере к металлическому палладию [124,133,142]. При этом все выделяющиеся продукты легко удаляются из реакционной среды.



Благодаря этому, начиная с исследований J. Berzelius, нитрат палладия выступает как удобный предшественник для получения оксида палладия, а также нанесения палладия на различные носители. Некоторым неудобством является его ярко выраженная гигроскопичность – при хранении на воздухе твердое вещество расплывается, что не позволяет использовать его в качестве весовой формы. Для точного дозирования палладия необходимо готовить растворы нитрата фиксированной концентрации с добавлением азотной кислоты для предотвращения гидролиза.

Что касается состояния палладия в азотнокислых растворах, то первоначальные данные по этому вопросу получил С. К. Jørgensen с коллегами [143]. Используя метод спектрофотометрии, они показали, что при введении нитрат-ионов в хлорнокислые растворы, содержащие акваион палладия, происходит смещение и уширение полосы поглощения в видимой области, что исследователи связали с образованием моонитратного комплекса. Оценочное значение константы образования  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]^+$ , составило 1.4,

что с учетом концентрации воды в растворах указывает на более сильное связывание с палладием(II) нитрат-иона по сравнению с аква-лигандом.

Последующие исследования были во многом мотивированы обнаружением значительных количеств МПГ, в частности изотопа палладия-107 в отработанном ядерном топливе [144]. Как уже упоминалось ранее в разделе посвященном нитратокомплексам родия, жидкие отходы после переработки ядерного горючего по технологии Purex представляют собой азотнокислые растворы [9]. В связи с этим, данные о комплексообразовании палладия в растворах азотной кислоты становятся необходимыми для создания экстракционных и других технологии его извлечения из ОЯТ.

Tararčík, используя результаты экспериментов по экстракции органическим растворителем, провел оценку констант стабильности (**Таблица 1**) для всех нитратокомплексов Pd, экстрагируемых из азотнокислых растворов в диапазоне концентраций 0.95–3.04 М HNO<sub>3</sub> [145]. Как видно из полученных данных, наибольшую стабильность должны иметь комплексы с одним и двумя нитратными анионами в координационной сфере палладия. Более развернутое исследование экстракции нитратокомплексов палладия из азотнокислых растворов различными реагентами было проведено группой под руководством В. Шмидта [146]. На базе полученных данных авторами была проведена оценка констант образования нитратокомплексов  $[Pd(NO_3)_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$  до  $n = 3$  (**Таблица 1**), значения которых существенно отличались от полученных в работе [145]. Следует отметить, что в большинстве случаев экстракция палладия нейтральными органическими экстрагентами (например, ТБФ) из азотнокислых растворов протекает через образование аддуктов молекул экстрагента с нейтральным фрагментом  $\{Pd(NO_3)_2\}$ , в то время как катионные экстрагенты (соли ЧАО, органические амины в протонированной форме) извлекают палладий в органическую фазу в составе ионных пар  $\{L^+_2[Pd(NO_3)_4]^{2-}\}$ .

Определение констант образования нитратокомплексов палладия непосредственно в азотнокислых растворах методом спектрофотометрии было проведено последовательно двумя коллективами авторов под руководством Н. К. Pitsch [147] и Т. Fujii [148]. Как можно видеть, значения констант образования, полученные в разных группах, значительно отличаются даже при использовании одного метода. В некоторой степени расхождения могут объясняться различной концентрацией азотной кислоты и составом растворов, в которых проводили измерения. Так, например, в работе [148] показано, что изменение ионной силы с 3 до 5 М (изучались смешанных хлорнокислые-азотнокислые растворы) приводит к уменьшению константы  $\beta_2$  в три раза.

**Таблица 1.** Значения констант образования комплексов  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2-n}$  приведенные в литературе

Авторы	$C(\text{Pd}), \text{M}$	$C(\text{HNO}_3), \text{M}$	$\beta_1, \text{M}^{-1}$	$\beta_2, \text{M}^{-2}$	$\beta_3, \text{M}^{-3}$	$\beta_4, \text{M}^{-4}$
Jorgensen [143]	$10^{-3}$	2.0–2.1	1.2	-	-	-
Tarapčik [145]	$10^{-3}$	0.95–3.04	3.28	2.13	0.223	$4 \cdot 10^{-3}$
Шмидт [146]	$10^{-3}$	0.25–2.0	14	2	6	-
Fujii [148]	$10^{-2}-10^{-3}$	1-5	1.49	0.45	-	-
Samacho [147]	$10^{-4}-10^{-3}$	5.18 M	1.47	0.173	-	-

Структурные характеристики нитратокомплексов палладия в азотно-хлорнокислых растворах с концентрацией палладия 0.03M и азотной кислоты в диапазоне от 1 до 6 M были изучены методом EXAFS [149]. Образцы готовились разбавлением из концентрированного раствора гидроксида палладия в хлорной кислоте. Палладий в растворах имел искаженное квадратное окружение с атомами кислорода, расположенными на расстоянии около 2.019 Å (усреднённое значение для связей с молекулами воды и нитрат-ионом). Авторами также были получены данные об изменении среднего координационного числа палладия по нитрат иону ( $\text{p}_{\text{Pd-NO}_3}$ ) в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворах. Используя константы устойчивости нитратокомплексов палладия, определенные в указанных ранее работах (Таблица 1), авторы построили соответствующие таким моделям зависимости  $\text{p}_{\text{Pd-NO}_3}$  от концентрации азотной кислоты и сравнили их с экспериментальной зависимостью, полученной ими с помощью метода EXAFS. Несмотря на то, что как экспериментальная зависимость, так и кривые, построенные на основании констант равновесия, имеют закономерный восходящий характер, ни одна из модельных кривых не описывает с достаточной точностью данные EXAFS. Причиной, по всей видимости, являются разные условия наблюдения. В частности, концентрация палладия в растворах, исследованных методом EXAFS, была почти на порядок выше, чем в работах со спектрофотометрическим и экстракционным методами исследования.

Представленные выше работы описывают комплексообразование палладия в растворах со сравнительно невысокой ( $10^{-4}-10^{-1}$  M) концентрацией палладия. Это обусловлено тем, что авторы моделировали концентрационные условия, реализующиеся в рафинатах, полученных после переработки ОЯТ. В то же время, с точки зрения развития технологии получения кристаллического нитрата палладия и других нитратокомплексов в твердой фазе, интерес представляет состояние палладия в азотнокислых растворах, содержащих палладий в концентрации 0.5 M и выше.

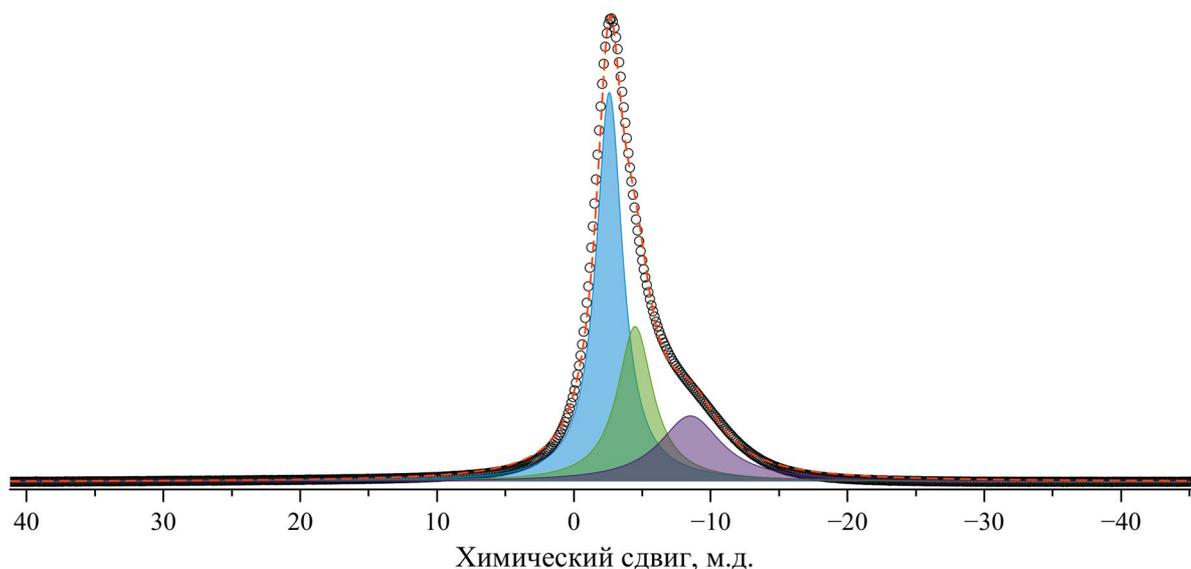
Попытка изучить такие концентрированные растворы была предпринята А. Б. Венедиктовым с коллегами [124]. Используя метод ЯМР на ядрах  $^{14}\text{N}$  и  $^{17}\text{O}$ , а также

электронную спектроскопию в тонком слое, авторы изучили азотнокислые растворы палладия с концентрацией металла до 3.2 М при концентрации свободной азотной кислоты 3.7–5.6 М.

В спектрах ЯМР на ядрах  $^{14}\text{N}$  концентрированных растворов авторы наблюдали один симметричный резонансный сигнал с ХС – 8,93 м.д., который по совокупности признаков был отнесен к форме  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , находящейся в быстром обмене со свободным нитрат ионом в растворе (основываясь на большой полуширине сигнала). При разбавлении растворов водой происходило уширение указанного симметричного сигнала и появление у него плеча в области сильного поля (**Рисунок 15**). Разложение профиля этого сигнала по методу Simplex показало, что он состоит из трех компонент. Авторы отнесли их к сигналам форм  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  и  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]$ , а также сигналу свободного нитрата.

Основной сложностью интерпретации данных ЯМР на ядрах  $^{14}\text{N}$  является большая ширина сигналов, таким образом под одним сигналом может скрываться несколько форм, а наличие быстрого обмена нитратными ионами в системах  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$  еще больше осложняет получение данных о распределении палладия по формам. В этом смысле к трактовке данных ЯМР, полученных в работе [124] следует подходить с осторожностью.

Тем не менее однозначно установленным фактом, обнаруженным авторами, является отсутствие детектируемых количеств нитрокомплексов и нитрит-ионов в азотнокислых растворах палладия. Кроме того, важным практическим результатом стало установление концентрационной границы начала кристаллизации нитрата палладия (*транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ ), которая происходит при содержании палладия выше 21 вес. %.



**Рисунок 15.** Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  азотнокислого раствора палладия с  $C_{\text{Pd}} = 1.22\text{M}$ ,  $C(\text{NO}_3^- \text{ общ}) = 3.75\text{M}$  и  $C(\text{H}^+) = 1.32\text{M}$  (адаптировано из [124])

Исходя из имеющихся данных можно заключить, что в азотнокислых растворах палладий, при условии подавления гидролиза (т.е. при концентрации свободной азотной кислоты выше 2-3 М), существует в виде серии акванитратных комплексов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ , где  $n$  возрастает с повышением концентрации кислоты. Нитратокомплексы палладия находятся в быстром обмене с нитрат-ионами и азотной кислотой в растворе. Однако, в этой общей картине существует множество пробелов. Имеющиеся данные о константах образования комплексов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$  были вычислены исходя из экспериментальных данных, полученных лишь в ограниченном диапазоне концентрации азотной кислоты, не превышающем 6 М и зачастую косвенным методом (из данных по экстракции). Отсутствие информации о комплексообразовании при высокой концентрации азотной кислоты не позволяет надежно изучить равновесия между формами с  $n = 3$  и 4. Более того, во всех проделанных работах нет информации о существовании в азотнокислых растворах цис-изомера комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ .

Эти «белые пятна» в конечном счете не дают составить целостной картины, описывающей состояние палладия в азотнокислых растворах в широком диапазоне концентраций на пути от растворения металла, через концентрирование, к получению твердого нитрата палладия. Интересной, с точки зрения практического применения, является задача поиска альтернативного нитрату палладия (*транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ ) предшественника, обладающего его востребованными качествами: термолабильностью и чрезвычайно высокой растворимостью, но являющегося негигроскопичным и устойчивым при хранении в обычных условиях.

### 1.4.3. Сульфаты палладия

Сульфат палладия и сернокислые растворы палладия не нашли столь же широкого применения в катализе, как аналогичные нитратные системы. Серная кислота, в отличие от азотной, имеет высокую температуру кипения (337 °С), а ее соли стабильны до еще более высоких температур. Это позволяет проводить реакции в сернокислых средах в достаточно жестких условиях, что может быть использовано для пробоподготовки при анализе упорных материалов, содержащих МППГ, а также для разработки методов их извлечения из разнообразного сырья [150,151]. Из современных примеров можно отметить эффективный метод для извлечения палладия из отработанных катализаторов. Он основан на растворении содержащегося в них палладия при сплавлении с гидросульфатами щелочных металлов [152].

Вопрос о формах существования палладия в растворах серной кислоты исследован довольно подробно. Б. И. Набиванец с коллегами, используя данные электролиза и

химического анализа, показали, что в растворах серной кислоты с концентрацией до 3 М палладий находится преимущественно в форме катионных и электронейтральных комплексов, при этом значительная доля приходится на частицы полимерного строения с невысоким фактором полимеризации (2-3) [123].

На основании анализа электрохимических данных и электронных спектров поглощения сернокислых растворов палладия Джексон и Пэнтони предположили, что в сернокислых растворах ( $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.8 \text{ М}$ ) палладий существует в виде комплексов  $[\text{Pd}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  [153]. Оценочное значение константы образования этого комплекса с бидентатными сульфатогруппами составило 3.16 в логарифмической шкале ( $\log(\beta_2)$ ).

Используя данные спектрофотометрического исследования, В. Шленская и Р. Шойтцов постулировали образование в сернокислых растворах комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HSO}_4)]^+$  с монодентатной координацией гидросульфатного иона и константой образования, составляющей  $0,23 \text{ М}^{-1}$  [154].

Группой под руководством Е.С. Рудакова было обнаружено, что сульфаток комплексы палладия(II) выступают в качестве эффективного агента для окислительного дегидрирования насыщенных углеводородов в кислотных средах [155]. Сульфат палладия  $\text{PdSO}_4$  в крепкой серной кислоте ( $C(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 90 \text{ вес.}\%$ ) количественно превращает циклогексан в бензол (с последующим его сульфированием), а циклогептан - в тропилий-катион. Для ясного понимания протекающих процессов, данной группой было проведено подробное исследование состояния палладия в сернокислых растворах с высокой концентрацией кислоты (0.4-17.5 М) спектрофотометрическим методом [156]. Авторы показали, что экспериментальные данные могут быть описаны только моделью с монодентатной координацией сульфат иона и образованием комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HSO}_4)]^+$ . Вычисленная величина константы образования комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HSO}_4)]^+$  ( $0,3 \text{ М}^{-1}$ ) близка к значению, ранее установленному Шленской и Шойтцовым [154]. При этом отмечается, что при концентрациях  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) < 3 \text{ М}$  доминирующей формой все же является аквакомплекс  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , что вполне согласуется с данными Набиванца [123]. На основании проведенных исследований, Рудаковым с коллегами было предположено, что процесс окисления алканов протекает посредством селективной атаки на них аквасульфаток комплексов палладия, которые в ходе реакции превращаются в высокодисперсные формы металлического палладия [155].

Долгое время вопрос комплексообразования палладия в сернокислых растворах не привлекал внимание исследователей за исключением немногочисленных работ, посвященных извлечению палладия из таких сред при помощи сорбентов и ионообменников [157,158]. Интересно отметить, что при сорбции из достаточно крепких

серноокислых растворов (1-5М) для сорбентов с N-донорными группами (амины, пиридины) показано связывание палладия в виде комплексов типа  $[(\overset{\curvearrowright}{\text{N}})\text{Pd}(\text{SO}_4)]$  с бидентатно координированным сульфатным лигандом.

Возобновление интереса к химии сульфаток комплексов палладия произошло в связи с обнаружением группой под руководством Y. Surendranath высокой каталитической активности серноокислых растворов сульфата палладия в процессе электроокисления метана [159]. Этот процесс протекает в концентрированной серной кислоте и приводит по конкурирующим механизмам к образованию метансульфоновой ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) и метилсерной ( $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ ) кислот. На основании анализа электрохимических данных авторы предположили, что активными частицами в данном процессе являются биядерные сульфаток комплексы палладия(III), которые образуются при электроокислении комплексов палладия(II) на аноде.

Действительно, учитывая высокую окислительную способность среды (крепкая серная кислота), а также хелатирующую способность сульфатных групп, в серноокислых растворах можно ожидать стабилизации биядерных комплексов Pd(III) ( $d^7$ ), изоэлектронных рассмотренным ранее комплексам родия(II) и аналогичных комплексам платины(III) (см. далее). Начиная с работы F. A. Cotton [160], хорошо изучены и структурно охарактеризованы биядерные комплексы палладия(III) с карбоксильными и другими мостиковыми органическими лигандами [161,162].

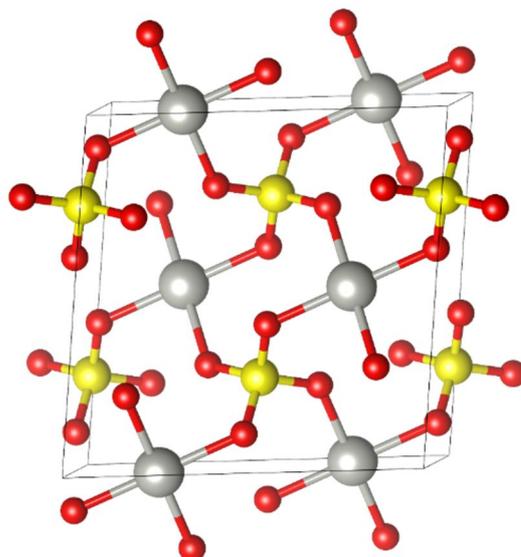
В последующей за [159] работе Y. Surendranath с коллегами подтвердили свое предположение касательно существования сульфаток комплексов Pd(III). Они исследовали процесс электролиза растворов сульфата палладия в дымящей серной кислоте методами электронной спектроскопии, EXAFS, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также теоретического моделирования в рамках ТФП [163]. На основании совокупности полученных данных авторы показали, что в таких условиях генерируются комплексы  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-L})_4(\text{L}^a)_2]$  ( $\mu\text{-L}$ ,  $\text{L}^a = \text{H}_x\text{SO}_4^{x-2}$ ) со связью Pd-Pd. Исследуя процесс электроокисления методом ЭПР, они обнаружили, что процесс образования биядерных комплексов палладия(III) протекает через парамагнитный интермедиат Pd(II)-Pd(III). Таким образом, за счет образования биядерных структур два иона Pd(II) отдают два электрона в ходе двух одноэлектронных процессов, а затем образовавшийся димер  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-L})_4(\text{L}^a)_2]$  может выступать в качестве двухэлектронного окислителя, например, в ходе каталитического окисления метана. Так, в работе [159] установлено, что параллельно с электрохимическим окислением, в растворе также протекает, хотя и существенно более медленная, независимая от подвода электрического тока реакция функционализации метана под действием

комплексов палладия. Эти данные могут дать новую трактовку результатов Рудакова по дегидрированию циклоалканов под действием сульфатоккомплексов палладия [155,156].

Кристаллический сульфат палладия впервые упоминает J. Berzelius [129], а R. Kane в своей работе детально описывает методы приготовления дигидратата  $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и безводной соли  $\text{PdSO}_4$  из раствора, образующегося при растворении палладия в смеси серной и азотной кислот [130]. Ряд сульфатов различной стехиометрии был описан С.И. Гинзбург, однако уровень характеристики этих веществ недостаточен для того, чтобы считать их индивидуальными фазами [164]. Независимо от состава, растворение сульфатов палладия в воде приводит к быстрому гидролизу и образованию нерастворимых продуктов – предположительно гидроксида палладия, содержащего примесь сульфат-ионов [165].

Коллективом под руководством R. Levitus был проведен анализ ИК-спектров сульфатов палладия, полученных по методу R. Kane [166], из результатов которого они предположили, что в безводном сульфате палладия сульфат-ион является мостиковым лигандом, а в гидрате выполняет роль хелатного бидентатного лиганда. К аналогичному выводу пришли Корсунский с коллегами, исследовавшие сульфаты палладия методом малоугловой дифракции (функции радиального распределения) [167]. Они установили, что в безводном сульфате атомы палладия образуют зигзагообразные цепочки с расстоянием  $\text{Pd-Pd} = 3,12\text{\AA}$ , в то время как в дигидрате цепочки являются линейными, а расстояние между атомами палладия немного меньше ( $3,08\text{\AA}$ ).

Кристаллическая структура сульфатов палладия впервые была изучена методами рентгеновской дифракции в 1994 г. в работе [168]. Образцы получали путем растворения палладия в смеси серной и азотной кислот с последующей отгонкой избытка серной кислоты при температуре около  $200^\circ\text{C}$ . Авторы обнаружили, что в зависимости от условий кристаллизации образуются две полиморфные модификации сульфата палладия: низкотемпературную ( $T_{\text{крист}} < 200^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературную ( $T_{\text{крист}} > 200^\circ\text{C}$ ), названные авторами М и N- $\text{PdSO}_4$  соответственно. Для низкотемпературной модификации удалось вырастить качественные монокристаллы и установить кристаллическую структуру методом монокристаллической рентгеновской дифракции. В моноклинной ячейке М- $\text{PdSO}_4$  ( $C2/c$ ) атомы палладия располагаются в плоскоквадратном окружении (**Рисунок 16**), образованном атомами кислорода мостиковых сульфатогрупп ( $\{\text{Pd}(\text{SO}_4)_4\}$ ), что согласуется с данными группы Корсунского. Как показали последующие исследования, аналогичную структуру имеет сульфат серебра(II)  $\text{AgSO}_4$  [169].



**Рисунок 16.** Кристаллическая структура низкотемпературной модификации сульфата палладия M-PdSO<sub>4</sub>

Для высокотемпературной модификации (N-PdSO<sub>4</sub>) методом порошковой дифракции были установлены параметры элементарной ячейки, которая по данным авторов [168] относится к моноклинной сингонии (*Pc* or *P2/c*). Кроме того, авторами были обнаружены два гидрата PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и PdSO<sub>4</sub>·0.75H<sub>2</sub>O, образующиеся из безводных солей при поглощении воды из влажного воздуха. Оба соединения имеют моноклинную сингонию, были установлены параметры элементарных ячеек. Обезвоживание дигидрата PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O при температуре 180°C позволило авторам получить фазово-чистый образец M-PdSO<sub>4</sub>, а разложение солей при температуре выше 500°C приводило к образованию оксида PdO и триоксида серы.

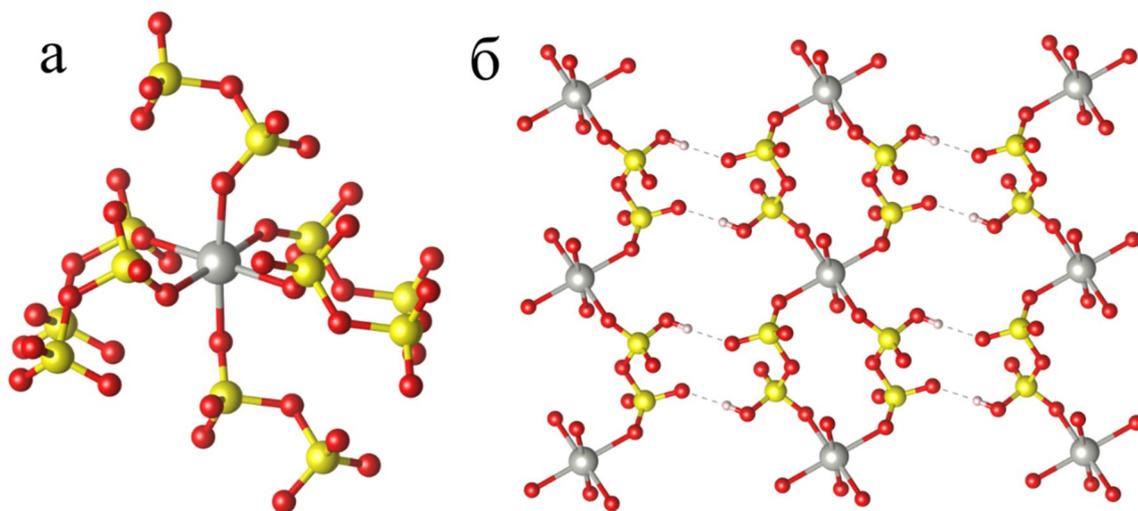
Обнаружение полиморфизма для сульфата PdSO<sub>4</sub> в работе [168] объяснимо с точки зрения составляющих его структурных элементов: каркас, построенный из плоскоквадратных узлов, связанных тетраэдрическими мостиками обладает большой структурной гибкостью, что должно приводить к различным структурным модификациям. Действительно, теоретический поиск возможных структур для стехиометрии PdSO<sub>4</sub> проведенный Sharma с коллегами при помощи программного комплекса USPEX в рамках теории функционала плотности показал наличие восьми низкоэнергетических вариантов структур [170]. На основании анализа данных, авторами была построена фазовая P-T диаграмма сульфата палладия(II). Согласно расчету, при нормальных условиях должны сосуществовать две модификации соли: структура с моноклинной ячейкой *C2/c* (аналогичная экспериментально обнаруженной структуре M-PdSO<sub>4</sub>) и тетрагональная структура (*P4<sub>2</sub>/m*), имеющие сопоставимые энергии в пределах точности метода DFT.

Интересные результаты о превращениях палладия в олеуме и чистом  $\text{SO}_3$  были получены в группе М. Wickleder. При нагревании металлического палладия с  $\text{SO}_3$  при температуре  $120^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле авторы получили дисульфат палладия  $\text{PdS}_2\text{O}_7$  синего цвета [171]. Феномен такого уникального для солей палладия(II) цвета объяснялся тем, что в структуре данного соединения палладий имеет октаэдрическое окружение (**Рисунок 17а**) в результате чего происходит стабилизация электронной конфигурации  $t_{2g}^6 e_g^2$  с двумя неспаренными электронами.

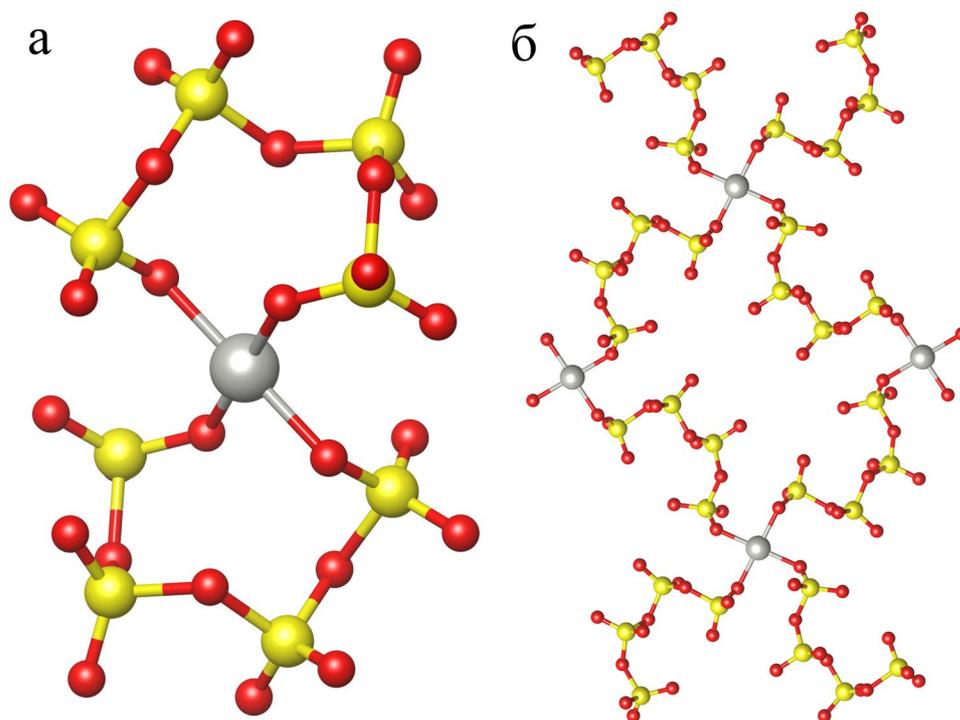
Позднее, при окислении металлического палладия  $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  в олеуме (65%  $\text{SO}_3$ ) авторами был получен кислый дисульфат палладия  $\text{Pd}(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$  фиолетового цвета [172]. В кристаллической структуре этого соединения (**Рисунок 17б**) ионы  $\text{Pd}^{2+}$  также имеют необычную октаэдрическую координацию из шести атомов кислорода, что приводит к парамагнетизму соединения, а при низкой температуре наблюдается ферромагнитное упорядочение магнитных моментов. Дисульфат-ионы в структуре  $\text{Pd}(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$  выполняют мостиковую функцию, выступая в качестве тридентатного лиганда.

При взаимодействии как  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , так и  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  с триоксидом серы группой Викледера были получены соли  $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2]$  ( $\text{M} = \text{NO}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ), содержащие катионы  $\text{Pd}(\text{II})$ , связанные с тетрасульфатным анионом [173] [174]. Интересно, что для натриевой соли наблюдается цепочечная структура с тетрасульфатным анионом в качестве мостика, связывающего фрагменты бесконечных цепочек  $\{\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2\}_\infty$  (**Рисунок 18б**), в то время как в структурах остальных солей тетрасульфатный анион выступает в качестве бидентатного хелатирующего лиганда с образованием моноядерного комплекса  $[\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2]^{2-}$ . (**Рисунок 18а**). В экстремальных условиях при действии на  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  смеси  $\text{XeF}_2$  и  $\text{SO}_3$  была получена соль  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$  с ионами палладия(IV) находящимися в октаэдрическом окружении, образованном атомами кислорода бидентатных дисульфатных лигандов [175]. В отличие от солей  $\text{PdS}_2\text{O}_7$  и  $\text{Pd}(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$ , полученная этим методом соль  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$  имеет желто-оранжевый цвет кристаллов.

Совокупность имеющихся данных свидетельствует о том, что в сернокислых растворах палладий существует преимущественно в виде аквасульфатоккомплексов палладия(II) с моно- и бидентатной координацией сульфатных групп, а при введении стороннего сильного окислителя могут возникать комплексы палладия в более высоких степенях окисления. Формы с разным типом координации и числом сульфатных лигандов сосуществуют в растворах и находятся в подвижном равновесии. С другой стороны, взаимодействие палладия с серной кислотой приводит также и к целому ряду твердых фаз (сульфатов палладия), имеющих интересное строение и свойства.



**Рисунок 17.** (а) Строение координационного узла  $\{Pd(S_2O_7)_6\}$  в структуре соли  $PdS_2O_7$ ; (б) водородные связи в структуре соли  $Pd(HS_2O_7)_2$ . Аксиальные атомы кислорода относятся к группам  $HS_2O_7$ , связывающим соседние слои.



**Рисунок 18.** Строение аниона  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$  в структуре соли  $Rb_2[Pd(S_4O_{13})_2]$  и полимерные цепочки  $\{Pd(S_4O_{13})_2\}_\infty$ , в структуре соли  $Na_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ .

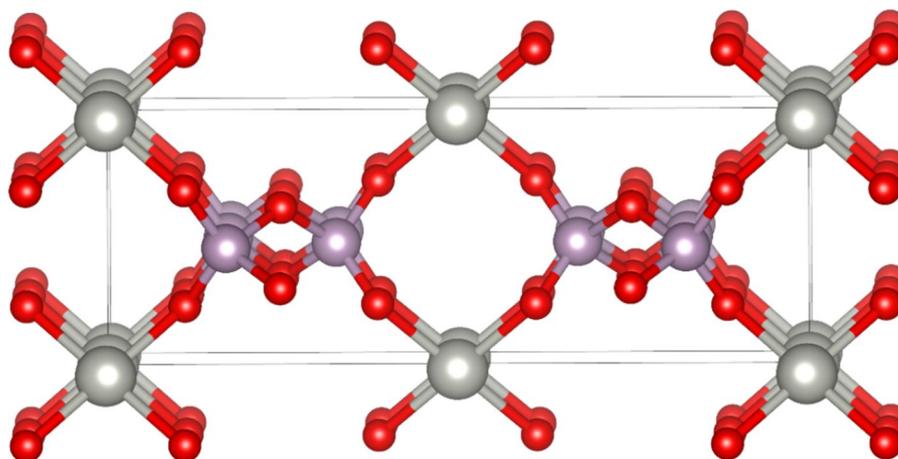
При концентрировании сернокислых растворов образуется безводный сульфат палладия с полимерной структурой, в то время как мономерный дигидрат сульфата палладия  $[Pd(H_2O)_2(SO_4)]$ , аналогичный нитрату *транс*- $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$ , ввиду высокой растворимости, может быть выделен в чистом виде только путем обработки парами воды безводной соли. При проведении кристаллизации из олеума или ангидрида серной кислоты

образуются полисульфатные комплексы палладия(II). Аналогично тому как это было обнаружено для сернокислых растворов палладия, сульфаты Pd(II) в более высоких степенях окисления в твердой фазе могут быть получены лишь при введении стороннего сильного окислителя.

#### 1.4.4. Комплексы палладия с другими оксоанионами

Для полноты картины рассмотрим имеющиеся данные о комплексах палладия с другими оксоанионами. Наиболее изученными из таковых являются фосфаты палладия. Общим подходом к их получению является высокотемпературный синтез - сплавление солей палладия(II) (нитрата или хлорида) с соответствующими реагентами (кислоты, соли щелочных металлов). Образующиеся продукты являются нерастворимыми в воде, поэтому химию фосфатных и боратных комплексов палладия исследовали в твердой фазе, в то время как растворная химия таких систем не изучалась.

Отправной точкой в химии соединений палладия с фосфатами является работа К.К. Палкиной с коллегами [176], в которой они описали структуру метафосфата палладия ( $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$ ), полученного авторами при нагревании смеси хлорида палладия и фосфорной кислоты при высокой температуре ( $400^\circ\text{C}$ ). В структуре данного соединения полимерный цепочечный фосфатный анион, состоящий из тетраэдров  $\text{PO}_4$ , терминальными атомами кислорода связывается с ионами палладия, имеющими плоскоквадратное окружение (**Рисунок 19**). Фосфат  $\text{Pd}(\text{HPO}_3)_2$  достаточно инертен, нерастворим в воде и кислотах, но может быть растворен в расплавах щелочей [176]. Позднее Панагиотидис с коллегами в близких условия ( $\text{PdO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) получили пирофосфат палладия  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , также имеющий полимерное строение [177]. Монокристаллы данного соединения были получены транспортной реакцией при  $800^\circ\text{C}$  с использованием хлорида палладия в качестве исходного соединения.



**Рисунок 19.** Структура метафосфат палладия ( $\text{Pd}(\text{HPO}_3)_2$ ) по данным [176]

Различные по строению фосфатоккомплексы палладия в составе солей с катионами щелочных металлов  $M_2PdP_2O_7$  ( $M = Li, Na, K$ ) [178], [179],  $K_{3.5}Pd_{2.25}(P_2O_7)_2$  [179] и  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  [180] щелочноземельных и переходных металлов  $Ag_2PdP_2O_7$  [181],  $MPd_2(PO_4)_2$  ( $M = Ca, Cd, Hg$ ) и  $MPdP_2O_7$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb$ ) [182] были синтезированы с помощью высокотемпературных методик – сплавление, сольвотермическая обработка, транспортные реакции. В работе [180] была также получена соль арсенатного комплекса  $Cs_2Pd_3(As_2O_7)_2$ , изоструктурная фосфатному аналогу.

Благодаря высокой устойчивости структур фосфатных комплексов палладия они могут быть использованы в качестве гетерогенных катализаторов для реакций, катализируемых палладием. Так фосфат  $Na_2PdP_2O_7$  проявляет высокую активность в реакциях кроссочетания арильных субстратов [183] и синтезе хиноксалинов [184]. Судя по всему, каталитическое действие обусловлено частичным восстановлением палладия в поверхностных слоях фосфата до низковалентных состояний ( $Pd(0)$ ,  $Pd(I)$ ).

При высокотемпературном сплавлении нитрата палладия и оксида бора под давлением с последующим быстрым охлаждением был получен метаборат палладия  $PdB_2O_4$  [185]. Структура этого соединения идентична структуре метабората меди, где атомы кислорода полиборатного аниона создают плоскоквадратное окружение вокруг ионов палладия. Как и в случае фосфатов палладия метаборат  $PdB_2O_4$  нерастворим в воде и водных растворах кислот, однако при сплавлении палладия со смесью карбоната и бората натрия на воздухе образуются хорошо растворимые в воде боратные стекла, содержащие палладий [179]. Таким образом можно полагать, что при выщелачивании палладиево-боратных стекол образуются растворы, содержащие боратные комплексы палладия. Этот процесс был опробован для разработки методики растворения палладия альтернативной традиционному кислотному растворению в аналитических приложениях.

Иодат палладия ( $Pd(IO_3)_2$ ), а также иодатопалладаты бария и серебра ( $BaPd(IO_3)_4$  и  $AgPd(IO_3)_3$ ) были синтезированы в гидротермальных условиях при взаимодействии нитрата палладия, иодистого ангидрида и соответствующего щелочного агента ( $Li_2CO_3$ ,  $BaO$  и  $Ag_2O$ ) [186]. Полученные соединения нерастворимы в воде и отделялись от избытка реагентов промыванием горячей водой. Аналогично, в гидротермальных условиях, при взаимодействии  $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и  $KIO_4$  была получена соль  $K_{2.5}[Pd(IO_3)_4] \cdot n_{0.5}IO_3$  также плохо растворимая в воде [187]. Во всех структурах мостиковый иодатный анион связывает соседние ионы палладия, которые находятся в плоскоквадратном окружении атомов кислорода.

Благодаря присутствию несимметричного иодатного лиганда в сочетании квадратной геометрией координационного узла бариевая соль  $BaPd(IO_3)_4$  кристаллизуется в полярной

точечной группе (C1) и проявляет нелинейно-оптические свойства, демонстрируя умеренный уровень ( $0.4 \times \text{KTiOPO}_4$ ) генерации второй гармоники лазерного излучения (2.05 мкм) [186].

Комплексы палладия с периодат-анионами были впервые получены Н. Siebert и W. Mader при взаимодействии  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ , и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в щелочном растворе в автоклаве [188]. После проведения реакции авторы проводили достаточно сложную процедуру очистки, а полученному в результате соединению на основании химического анализа была приписана формула  $\text{K}_6[\text{Pd}(\text{IO}_6)_2] \cdot \text{KOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (формула в нотации авторов).

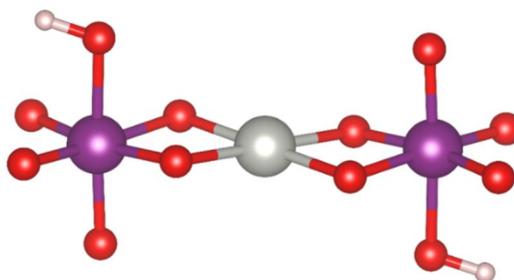
Позднее коллективом под руководством W. Levason было проведено повторное исследование периодатных солей с применением современных методов анализа. Они показали, что периодатные комплексы палладия(IV) могут быть получены в гораздо более простом исполнении. Авторы проводили взаимодействие свежеприготовленной соли  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  с периодатом натрия в сильнощелочном растворе при кипячении. После упаривания, из реакционного раствора с высоким выходом (85%) кристаллизовалась соль состава  $\text{M}_6[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) [189].

Установить кристаллическую структуру удалось только для платинового аналога  $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , полученного из  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  с помощью описанного выше метода. Основываясь на структурных данных для платиновой соли (см. далее), установлено, что в комплексном анионе центральный ион имеет октаэдрическое кислородное окружение, построенное из двух бидентатно связанных с ним периодатных лигандов ( $\text{HIO}_6$ ) и двух аксиальных гидроксолигандов. Палладиевые соли  $\text{M}_6[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  оказались неизоструктурны платиновому аналогу, однако из данных колебательной спектроскопии авторы заключили, что анионные комплексы, входящие в состав этих солей, идентичны платиновым. Однако позднее, при исследовании  $\text{M}_6[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  методом EXAFS, тем же коллективом авторов было показано, что каждый атом палладия содержит в ближайшем окружении три атома иода [190]. Это не согласуется со структурой, обнаруженной для платиновых аналогов и, таким образом, структура периодатных комплексов палладия(IV) оставалась неизвестной.

Соли периодатных комплексов палладия достаточно хорошо растворимы в воде и были исследованы методами электронной спектроскопии и ЯМР в растворе. Спектры поглощения оказались малоинформативны поскольку содержат лишь интенсивную полосу переноса заряда в УФ области. Данные ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{127}\text{I}$  подтвердили наличие в составе комплекса периодатных лигандов – в спектре присутствовала широкий (25 кГц) резонансный сигнал с центром около 3000 м.д. Ввиду большой ширины сигналов, однако, спектры ЯМР на ядрах  $^{127}\text{I}$  не позволяют даже установить число форм в растворе.

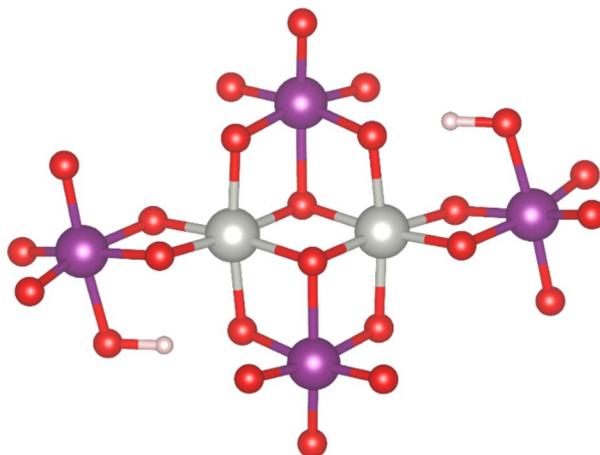
А. С. Dengel с коллегами исследовали периодатные комплексы переходных металлов в качестве многоэлектронных окислителей для органических субстратов [191]. В своей работе они повторили синтез периодатного комплекса  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а действием периодата натрия на слабощелочной раствор  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  получили комплекс палладия(II) с периодатом  $\text{Na}_6[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Установить структуру соли им не удалось, однако они показали, что она выступает как четырехэлектронный окислитель в отличие от комплекса палладия(IV), который является шестиэлектронным окислителем.

Позднее обнаруженный Dengel периодатный комплекс палладия(II) был повторно исследован группой W. Levason [192]. Авторы показали, что в растворах он является менее устойчивым к гидролизу по сравнению с комплексами палладия(IV), а под действием окислителей переходит в периодатный комплекс Pd(IV). Случайно, в ходе экспериментов по окислению  $[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2]^{6-}$ , им удалось выделить кристаллы соли  $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , качество которых позволило исследовать их рентгеноструктурным методом. Как и ожидалось, структура аниона  $[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2]^{6-}$  (Рисунок 20) аналогична по строению анионам  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2]^{6-}$ , за исключением отсутствия аксиальных гидроксо-лигандов у центрального атома, таким образом, палладий имеет плоскочватратное окружение ( $\text{PdO}_4$ ) обычное для соединений Pd(II).



**Рисунок 20.** Структура аниона  $[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2]^{6-}$ , в составе соли  $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

В этой же работе [192] авторами в гидротермальных условиях были получены кристаллы соли  $\text{Na}_{10}[\text{Pd}_2(\text{IO}_6)_2\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , содержащей анионный периодатный комплекс палладия(IV). Структура этого аниона составлена из димерного фрагмента  $\text{Pd}_2\text{O}_{10}$ , кислородное окружение которого составляют два терминальных бидентатно-координированных аниона  $\text{IO}_5(\text{OH})_2^{4-}$  и два мостиковых аниона  $\text{IO}_6^{5-}$  с тридентатной координацией (Рисунок 21). Таким образом, каждый атом палладия в анионе  $[\text{Pd}_2(\text{IO}_6)_2\{\text{IO}_5(\text{OH})_2\}_2]^{10-}$  окружен тремя атомами йода. Это объяснило ранее обнаруженное методом EXAFS отличие в строении палладиевых и платиновых периодатных комплексов.



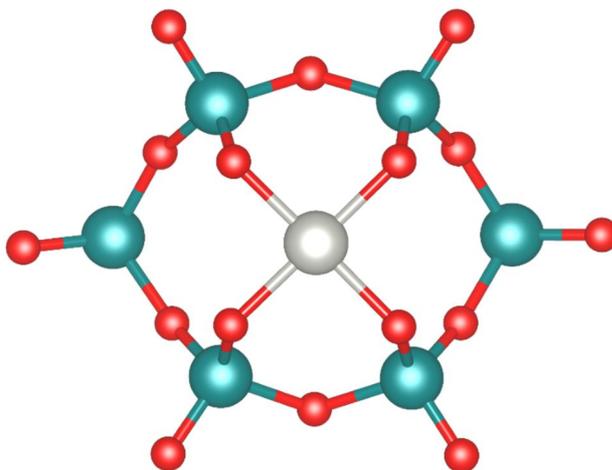
**Рисунок 21.** Структура аниона  $[\text{Pd}_2(\text{IO}_6)_2\{\text{IO}_5(\text{OH})\}_2]^{10-}$ , в составе соли  $\text{Na}_{10}[\text{Pd}_2(\text{IO}_6)_2\{\text{IO}_5(\text{OH})\}_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Заменой солей йодной кислоты на теллураты группой под руководством Левасона были синтезированы теллуратные комплексы палладия(IV) и палладия(II), аналогичные по строению соответствующим комплексам с периодатными лигандами:  $\text{Na}_8\text{K}_2\text{H}_4[\text{Pd}^{\text{IV}}_2\text{Te}_4\text{O}_{24}\text{H}_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  с анионом  $[\text{Pd}_2\text{Te}_4\text{O}_{24}\text{H}_2]^{14-}$  аналогичным  $[\text{Pd}_2(\text{IO}_6)_2\{\text{IO}_5(\text{OH})\}_2]^{10-}$  и  $\text{Na}_2[\text{Pd}^{\text{II}}\{\text{TeO}_2(\text{OH})_4\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с анионом  $[\text{Pd}\{\text{TeO}_2(\text{OH})_4\}_2]^{2-}$  аналогичным по строению периодатному комплексу  $[\text{Pd}\{\text{IO}_5(\text{OH})\}_2]^{6-}$ .

Поскольку для ядер теллура-125 характерны спектры ЯМР с узкими линиями, то этот метод является весьма информативным при изучении комплексообразования теллуратов в растворах. Анализ спектров растворов, образующихся при синтезе соли  $\text{Na}_8\text{K}_2\text{H}_4[\text{Pd}^{\text{IV}}_2\text{Te}_4\text{O}_{24}\text{H}_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  показал, что вначале образуется мономерный комплекс палладия  $[\text{Pd}(\text{OH})_2\{\text{TeO}_5(\text{OH})\}_2]^{8-}$  (один сигнал с  $\delta = 801$  м.д.) а димерная форма  $[\text{Pd}_2\text{Te}_4\text{O}_{24}\text{H}_2]^{14-}$  (два сигнала с  $\delta = 804$  и  $856$  м.д.) накапливается в значимых количествах только при концентрировании растворов. В случае комплекса палладия(II) в спектре ЯМР наблюдается широкий сигнал при 902 м.д., отнесенный к форме  $[\text{Pd}\{\text{TeO}_2(\text{OH})_4\}_2]^{2-}$ , и несколько более узких сигналов, отнесенных авторами к продуктам гидролиза комплекса.

Образование прочных дискретных комплексов палладия с периодатным и теллуратным анионами обусловлен во многом хелатным эффектом и хорошему соответствию геометрических параметров координационных узлов ионов Pd(II) и Pd(IV) с таковыми у периодатного и теллуратного анионов. Подобный эффект реализуется также в комплексах палладия с полиоксометаллатными (ПОМ) анионами переходных металлов. Ввиду выраженного олигодентатного характера таких лигандов они могут занимать все позиции в координационной сфере металла, и представляются, особенно в случае ПОМ с лакунарным строением, как неорганический эквивалент таких макроциклических лигандов как клатрохелаты. В качестве примера можно привести комплекс палладия  $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  с

гексаванадатным анионом циклического строения [193], атомы кислорода которого, полностью обеспечивают плоскочватратное окружение иона палладия(II) (Рисунок 22).



**Рисунок 22.** Структура аниона  $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  в составе соли  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]$ .

При взаимодействии молибдата натрия и  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  в слабокислом растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  получена соль  $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{3.75}[\text{PdMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_{3.5}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , в структуре которой центральную октаэдрическую позицию в гетерометаллическом анионе Доусона  $[\text{PdMo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$  занимает ион палладия(IV) [194]. Интересно отметить, что в этом синтезе авторы не вводили отдельного окислительного реагента, следовательно, окисление палладия до четырехвалентного состояния протекает под действием кислорода воздуха.

В тех случаях, когда ПОМ анион не может обеспечить все координационные валентности иона палладия, в состав комплексной частицы может входить несколько таких лигандов, либо дополнительные анионы. Примерами таких частиц являются комплексы палладия с монолакунарными вольфрамфосфатными анионами Кегина и Уэллса-Доусона  $[\text{Pd}_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_{0.5})_2]^{9-}$  и  $[\text{Pd}_2(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{H}_n)_2]^{(16-2n)-}$  [195]. Кроме чисто академического интереса комплексы с ПОМ находят применение в катализе в качестве носителей единичных атомов палладия выступающих в качестве уникального каталитического центра в реакциях типичных для палладия, таких как карбонилирование [196].

Достаточно обширному классу соединений МПГ с ПОМ анионами посвящен ряд публикаций и обзоров, и, поскольку эта тематика несколько выходит за рамки проблемы, которой посвящена данная работа, то здесь ограничимся приведенными примерами. Более подробную информацию о таких соединениях можно в обзорных статьях U. Kortz [197,198].

В богатом многообразии комплексных форм возникающем из комбинации ионов палладия с неорганическими O-донорными лигандами, достаточно четко прослеживается тенденция стабилизации высоких степеней окисления палладия (III, IV) в полностью

кислородном окружении, однако наиболее стабильными формами являются комплексы палладия(II). Обращает на себя внимание и тот факт, что, как и в случае с родием, значительное внимание уделено комплексам с сульфат-ионом, а также нитратам палладия, однако в последнем случае явно отмечается недостаток данных в особенности касательно поведения палладия в азотнокислых растворах.

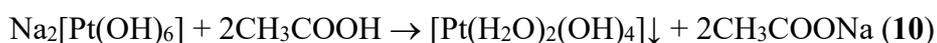
## 1.5. Платина

### 1.5.1. Гидроксид и гидроксокомплексы платины

В отличие от своего более легкого аналога – палладия, платина проявляет высокую стойкость к действию минеральных оксокислот. Так, в азотной кислоте она не растворяется в заметной степени ни при каких условиях, а в серной кислоте растворение платиновой черни протекает лишь при температуре кипения и крайне медленно [199]. Поэтому, получение растворов нитратов и сульфатов платины(IV) проводят из гидроксида платины, который, в свою очередь, получают из хлорокомплексов платины (IV).

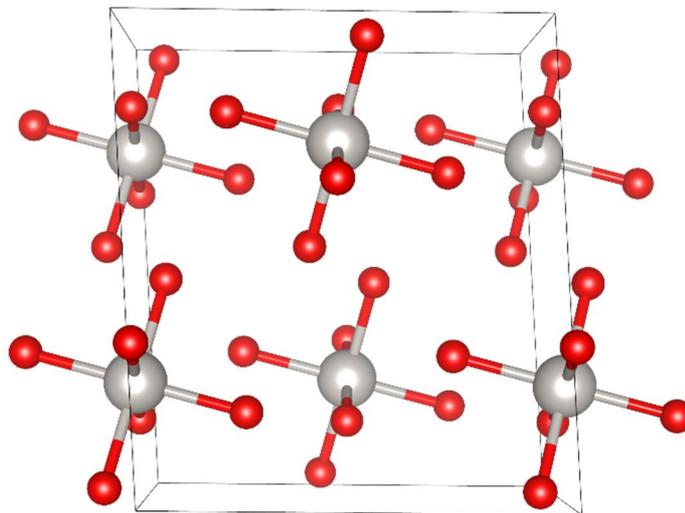
Растворение металлической платины в смеси соляной кислоты и активного окислителя (хлор, азотная кислота) с образованием  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  является базовой стадией всех схем аффинажа платины. В силу этого, хлорокомплексы платины являются наиболее доступными реагентами и исторически наиболее изученными соединениями платины [5]. Получение гидроксида или гидратированных оксидов платины из хлорокомплексов платины имеет практически двухвековую историю.

Впервые приготовление гидроксида платины из хлорида платины(IV) описано Берцелиусом, однако, ввиду невысокой чистоты использовавшегося им металла, а также отсутствия подходящих методов анализа, его данные имеют скорее исторический интерес [129]. Удобная процедура приготовления гидроксида платины(IV), использующаяся с небольшими модификациями до сих пор, была описана впервые E. Fremy [200], а позднее проверена и усовершенствована I. Bellucci [201] и M. Blondel [202]. Этот метод заключается в нагревании гексахлороплатиновой кислоты или гексахлороплатинатов щелочных металлов в концентрированном растворе щелочи с последующим охлаждением и осаждением гидроксида платины(IV) уксусной кислотой. Процессы, протекающие при этом, отражают следующие уравнения реакций:



Гидроксиду платины приписывали несколько разных формул:  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  – последняя формула (впервые введена Bellucci [201]) определяет часто употребляемое название вещества – гексагидроксоплатиновая кислота. В

1973 году структура гидроксида платины(IV) была установлена методом рентгеновской дифракции [203], а несколько позднее на более совершенной аппаратуре проведено уточнение этих данных [204]. Было установлено, что структура гидроксида платины построена из отдельных частиц молекулярного комплекса  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (**Рисунок 23**) с лишь слабо отличающимися длинами связей Pt-OH и Pt-OH<sub>2</sub> (1.99(0) и 2.00(5)), а общий мотив упаковки частиц соответствует структурному типу  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ .



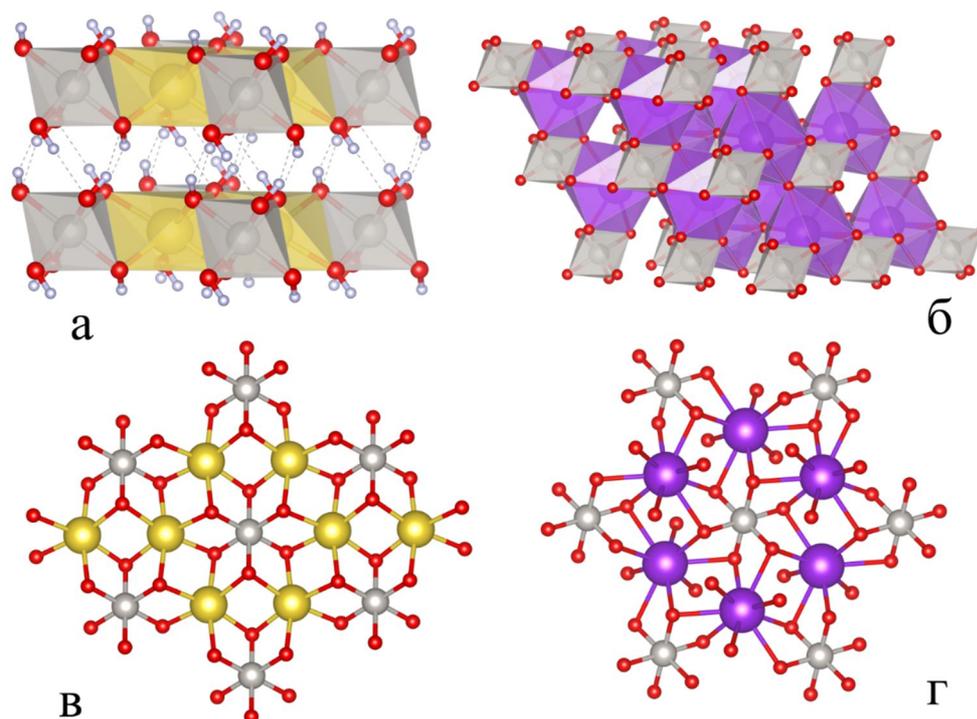
**Рисунок 23.** Упаковка частиц  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в элементарной ячейке кристаллической структуры гидроксида платины(IV). Положения атомов водорода в структуре не были определены

Следует подчеркнуть, что сам гидроксид платины(IV) осаждается в виде порошка с хорошо окристаллизованными частицами, что встречается достаточно редко среди гидроксидов переходных металлов. Оптимальным выбором в качестве реагента для осаждения, предложенным еще Е. Fremy [200], является уксусная кислота, которая обеспечивает кислотность в интервале минимальной растворимости гидроксида, найденной в работе Набиванца с коллегами [123]. Более сильные кислоты могут приводить к частичному растворению гидроксида за счет образования аквагидроксокатионов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{4-n}$  [204]. При этом, возможность существования в водных растворах катиона  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  находится под сомнением, а он сам до настоящего времени не был выделен и охарактеризован в составе какой-либо кристаллической фазы. Современные данные позволяют утверждать, что в случае его существования аквакатион платины(IV) являлся бы наиболее кинетически инертным акваионом металла [205].

С другой стороны, ввиду амфотерности гидроксида платины(IV) он может взаимодействовать с основаниями с образованием солей анионного гидроксокомплекса  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  - гексагидроксоплатинатов(IV). Рентгеноструктурным методом были

установлены кристаллические структуры гексагидроксоплатинатов лития, натрия, аммония и калия. При этом, структуры солей первых двух щелочных металлов относятся к типу  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  [206], а калийная и аммонийная соли имеют ромбоэдрическую ячейку с упаковкой частиц, наиболее близко соответствующей таковой в соли  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$  [207].

Структура натриевой соли  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  имеет слоистый мотив: в ней выделяются слои, построенные из плотноупакованных октаэдров  $\{\text{PtO}_6\}$  и  $\{\text{NaO}_6\}$  связанных по граням. Как показало исследование структуры дейтерированного аналога  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OD})_6]$  (**Рисунок 24**), атомы водорода (дейтерия) направлены в межслоевое пространство так, что между соседними слоями образуются водородные связи.



**Рисунок 24.** Слоистый мотив и водородные связи (D-связи) в структуре  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OD})_6]$  (а); упаковка полиэдров  $\{\text{PtO}_6\}$  и  $\{\text{KO}_9\}$  в структуре  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  (б). Построение слоев в кристаллических структурах солей  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  (в) и  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  (г)

В структуре калийной соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  октаэдры  $\{\text{PtO}_6\}$  и сложные полиэдры  $\{\text{KO}_9\}$  связаны в трехмерную структуру, хотя в ней и могут быть выделены плотноупакованные слои по аналогии со структурой  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  (**Рисунок 24**). Эта разница в структурах объясняет тот факт, что натриевая соль имеет существенно более низкую растворимость по сравнению с калийной солью [1]. Известны также и соли с катионами щелочноземельных металлов  $\text{M}[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Их кристаллические структуры аналогичны соответствующим гидроксостаннатам [208].

Ввиду того, что гидроксид платины является удобным стартовым реагентом для получения оксидов платины, методы его синтеза и свойства изучались многими

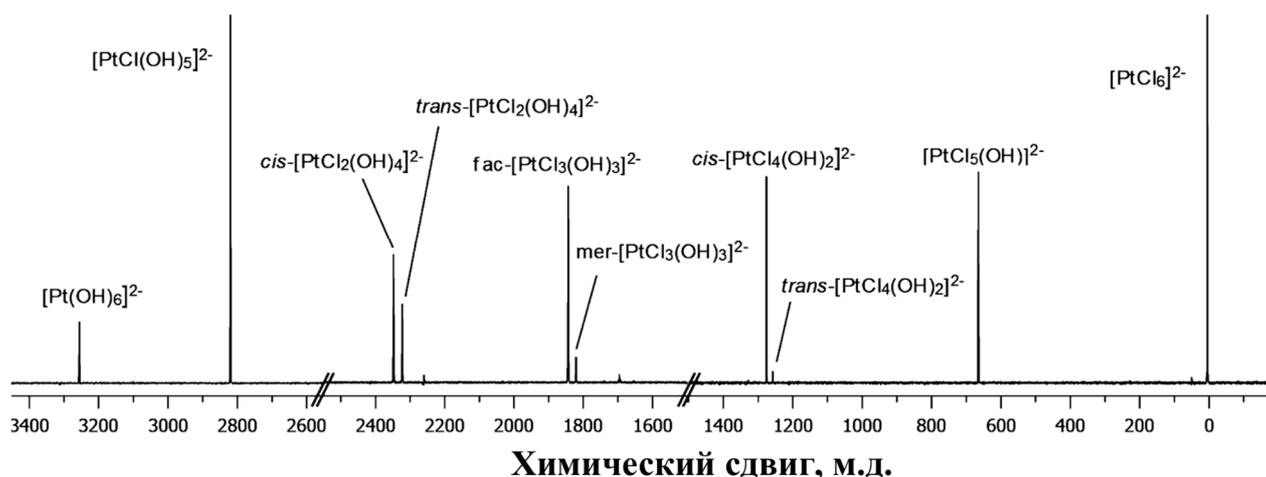
выдающимися исследователями 19 и начала 20 века - L. Wohler, J. W. Dobereiner, M. Blondel, J. J. Berzelius, I. Bellucci, H. Topsoe. [1]. Зачастую авторы с некоторыми модификациями воспроизводили методику E. Fremy [200] и отмечали, что полностью очистить гидроксид платины(IV) от примеси хлорида не удается даже при продолжительной обработке щелочью исходных хлорокомплексов.

Осаждение гидроксида платины(IV) может быть произведено непосредственно из щелочных растворов после гидролиза хлорокомплексов (метод Fremy) [200]. Второй подход (описанный в работах I. Bellucci и M. Blondel [201,202]) заключается в предварительном выделении гексагидроксоплатинатов натрия или калия, которые при действии кислот дают гидроксид платины. В обоих случаях полнота замещения хлоридных лигандов будет определять содержание хлорид-ионов в гидроксиде платины, а также определенным образом влиять на выход продукта. Однако, в работах этого периода исследователи основывались на изучении состава выделенного твердого продукта, в то время как сам процесс щелочного гидролиза хлороплатинатов в растворах не изучался за отсутствием подходящих методов. К середине 19 века было надежно установлено, что среди хлорокомплексов МПГ именно соединения платины характеризуются наибольшей инертностью по отношению к щелочному гидролизу [44].

Первые попытки исследования щелочного гидролиза хлорокомплексов платины(IV) инструментальными методами были предприняты A. Kozawa [209], который при помощи полярографии показал, что в щелочных растворах замещение хлоридных лигандов в  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  происходит очень медленно (более недели) при нормальных условиях, даже в насыщенном растворе NaOH (19 M). Он предположил, что процесс протекает последовательно через серию смешаннолигандных комплексов  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ .

В 1983 R. J. Goodfellow с коллегами впервые исследовали щелочные растворы  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  методом ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  [210]. Наблюдаемые в диапазоне химических сдвигов 3300 – 0 м. д. сигналы были отнесены к серии комплексных форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ . Авторами отмечена близкая к линейной зависимость величины химического сдвига форм от числа гидроксолигандов (n), со смещением сигналов в слабое поле приблизительно на 500 м.д. при замещении каждого хлоридного лиганда гидроксидным.

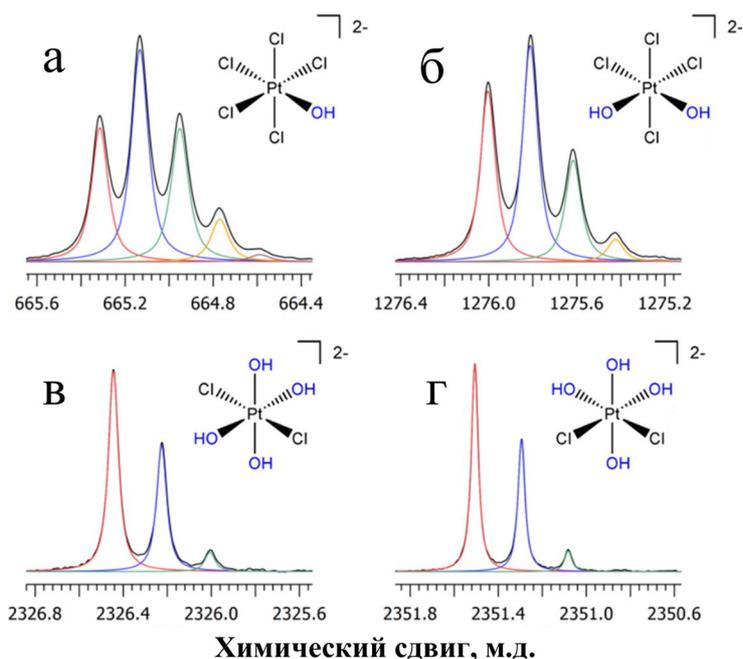
Спустя два десятилетия после работ Goodfellow [210], группа исследователей под руководством K. Koch [211] провела детальное исследование спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{195}\text{Pt}$  для серии галогидроксиокомплексов Pt(IV) с целью определения резонансных сигналов для всех возможных форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Hal}_{6-n}]^{2-}$  (Hal = Cl или Br) на основании более точного анализа аддитивности химического сдвига для этих серий комплексов (**Рисунок 25**).



**Рисунок 25.** Спектр ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ , записанный для раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в 4.0 М NaOH после его выдерживания в течение 2 недель при комнатной температуре (ион  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  был принудительно добавлен в смесь в виде натриевой соли). Адаптировано из [211]

Несколько позднее, этой же группой был разработан подход для однозначного отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  аквахлорокомплексов платины, основанный на анализе тонкой структуры сигналов, возникающей как следствие наличия для каждой комплексной формы изотопологов и изотопомеров, различающихся, соответственно, количеством и расположением изотопов атомов хлора 35 и 37 [212]. Высокая чувствительность химического сдвига ядер платины к локальному окружению приводит к возникновению изотоположных ( $^1\Delta^{195}\text{Pt}(^{37/35}\text{Cl})$ ) и изотопомерных сдвигов с величинами около 0.2 и 0.05 м.д. соответственно (**Рисунок 26**).

Авторы не исследовали кинетику процесса замещения, однако, среди прочих результатов отметили (1) невозможность получения заметных количеств  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  аниона путем гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в щелочных растворах при комнатной температуре, в то время как частицы  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  образуются легко, и (2) высокую инертность  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  в отношении обратного замещения OH-лигандов на галогенидные. Из данных полученных в группе К. Кош можно с уверенностью заключить, что процесс замещения  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  протекает медленно (характерные времена для достижения квазиравновесного состояния растворов при комнатной температуре находятся в диапазоне от десятков часов до нескольких дней), при этом обратный процесс замещения гидроксолигандов на хлоридные вносит пренебрежимо малый вклад.



**Рисунок 26.** Тонкая структура сигналов ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  комплексных частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  (а),  $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  (б),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  (в) и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  (г). Цветом показаны сигналы относящиеся к изотопологам, различающимся числом изотопов  $^{35/37}\text{Cl}$ . Адаптировано из [213]

В качестве важной практической вехи в вопросе щелочного гидролиза гексахлороплатинат-иона следует отметить патент Л.В. Ивановой с коллегами из ОАО «Красцветмет» посвященный получению гидроксида платины [214]. Действуя по методу близкому к тому, что был описан в работах Беллучи и Блонделя [201,202] (реакции 6 и 7), авторы первоначально получали гексагидроксоплатинат натрия, из растворов которого осаждали целевой гидроксид платины(IV). В результате перебора условий они установили, что для получения  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  по реакции 6 оптимальным соотношением  $\text{NaOH}:\text{Pt}$  является 10-14, при проведении процесса в условиях кипения реакционной смеси. В случае меньшего соотношения  $\text{NaOH}:\text{Pt}$ , по данным авторов, продукт загрязняется хлорсодержащим соединением  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ , в то время как более высокое содержание щелочи приводит к выпадению в осадок  $\text{NaCl}$ , который также является нежелательным побочным продуктом. Получение  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  в оптимальных условиях позволяет снизить содержание хлорид-иона в целевом гидроксиде до уровня 0,05-0,02%. Данные, приведенные в патенте, носят эмпирический характер, однако они наглядно демонстрируют, что полнота замещения хлоридных лигандов в процессе щелочного гидролиза хлорокомплексов платины определяется комплексом условий и обуславливает загрязнение конечного продукта – гидроксида платины, хлорид-ионами.

В заключение раздела следует резюмировать, что в случае гидроксида и гидроксокомплексов платины(IV) наблюдается картина, аналогичная отмеченной ранее для химии родия. Приготовление гидроксида платины(IV) производят из хлорокомплексов платины, что сопровождается проникновением в продукт хлорид-иона, являющегося критической примесью для дальнейшего применения в катализе. Первопричины этого феномена – закономерности процесса замещения лигандов ( $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ ), остались, как и в случае соединений родия, не изученными.

### **1.5.2. Нитрат платины и нитратокомплексы платины(IV)**

Впервые приготовление азотнокислого раствора гидроксида платины(IV) описано J. Berzelius [129], который использовал его для получения оксида платины(IV). В своей работе он показал, что растворение гидроксида платины(IV) в азотной кислоте с последующим упариванием приводит к образованию сиропообразной некристаллизующейся массы. Невысокая термическая устойчивость нитратных солей приводит к их разложению с образованием оксидов платины при умеренном нагревании. Опыты J. Berzelius с нитратами платины повторяют и модифицируют другие исследователи 19-го – начала 20-го века, однако продукты, полученные в тот период (чаще всего упоминаются как основные нитраты платины), судя по всему, представляли собой оксиды платины с примесью нитратов щелочных металлов [215]. Единичные патенты на приготовление платиносодержащих катализаторов в период до 1950-х годов используют в качестве прекурсора нитрат платины, хотя и без указания метода приготовления этого реактива.

Первое описание получения нитрата платины как препарата для приготовления катализаторов современного типа представлено в патенте 1972 г. (DE2233677C3) за авторством H. Kral [8]. В этой работе приведено описание методики получения нитрата платины из гексахлороплатиновой кислоты в несколько стадий:

- 1) Кипячение раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  в крепком растворе щелочи
- 2) Осаждение гидроксида платины(IV) уксусной кислотой
- 3) Растворение гидроксида в дымящейся азотной кислоте.
- 4) Испарение полученного раствора в вакууме при  $40^\circ\text{C}$

Первые две операции повторяют методику получения гидроксида платины по методу E. Fremy [200]. Существенным отличием от предыдущих работ является использование дымящейся азотной кислоты, насыщенной оксидами азота, что по всей видимости было сделано для снижения содержания воды и подавления таким образом гидролиза комплексов платины(IV). Концентрирование раствора выполняется в очень мягких условиях для недопущения разложения нитратов платины до оксидов. Как утверждается в патенте,

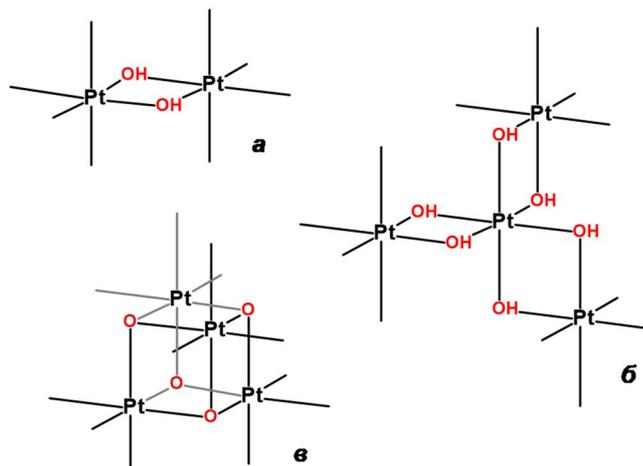
содержание платины в полученном веществе (61%) практически согласуется с теоретическим значением для состава  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ , однако сама последовательность операций указывает на то, что конечный продукт – это соединение (или соединения) платины(IV). Тем не менее эта формула прочно закрепилась и в продаже можно встретить “нитрат платины(II)” (CAS 18496-40-7) одновременно с нитратом платины(IV) (CAS 10102-09-7).

Назначение нитрата платины, полученного по методу Н. Kral – приготовление гетерогенных катализаторов для нейтрализации выхлопных газов. Как показано авторами патента, основным преимуществом нитрата платины перед известными предшественниками ( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$ ) является то, что нанесение платины может быть выполнено методом погружения. В этом подходе, сформированный оксидный блок катализатора (сотовый блок из кордиерита с покрытием из оксида алюминия) погружают в пропиточный раствор, выдерживают в нём, а после извлечения и стекания лишней жидкости, высушивают и прокаливают в восстановительной среде (10%  $\text{H}_2$  в  $\text{N}_2$ ). В сравнительном испытании катализатор, приготовленный из нитрата платины, показал существенно более низкую температуру зажигания (достижение 10% конверсии) и полуконверсии угарного газа по сравнению с каталитическими блоками, изготовленными с применением традиционных предшественников. Кроме того, были проведены полевые испытания, и катализатор, проработавший в реальных условиях продолжительное время (118 тыс. км, автобус), сохранял высокую степень конверсии (90%).

Несмотря на широкое внедрение нитрата платины для производства катализаторов в 1970-1990-х годах, что можно видеть по быстрому росту числа патентов с его применением (см. **Рисунок 1**), академических исследований состояния платины в азотнокислых растворах или твердом нитрате платины в этот период не появилось. основополагающей работой в данном направлении следует считать статью D. Dou и соавторов из компании ASEC (сейчас является частью концерна Umicore, США), которые провели многогранное исследование растворов нитрата платины [216]. Используя XANES спектроскопию (анализ интенсивности белой линии), они показали, что формы платины, содержащиеся как в коммерческом нитрате платины, так и в растворе, приготовленном растворением гидроксида платины(IV) в концентрированной азотной кислоте идентичны, и имеют степень окисления 4+.

Анализируя данные EXAFS, они установили, что платина находится в октаэдрическом окружении из атомов кислорода, а октаэдры  $\text{PtO}_6$  составляют основу поляядерных (олигомерных) частиц, с мостиковыми OH группами и характеризующимися расстоянием Pt...Pt около 3.0 Å. Для олигомерных комплексов авторами предложено несколько моделей (**Рисунок 27**), при этом они не считают, что какая-либо из указанных

форм превалирует. Напротив, как указано в работе, степень олигомеризации и состав форм будут зависеть от метода приготовления.



**Рисунок 27.** Структурные модели олигомерных комплексов Pt(IV), предложенные в работе D. Dou и соавторов [216] для описания строения комплексов платины в азотнокислом растворе (показано в оригинальном представлении).

Авторы обнаружили, что полиядерное строение форм платины сохраняется и при нанесении нитрата платины на носитель (оксид алюминия) в процессе приготовления гетерогенных катализаторов. Важным аспектом, отмеченным Dou с коллегами, является то, что при разбавлении азотнокислых растворов нитрата платины водой происходит постепенный гидролиз содержащихся соединений платины с образованием осадка, охарактеризованного как гидратированный оксид платины(IV). Процесс образования частиц оксида платины можно представить как дальнейшую полимеризацию и конденсацию платиновых олигомеров через мостиковые группы (оляция). Подобные же процессы, как считают авторы, отвечают за особенности сорбции платины из нитратных растворов. По данным электронной микроскопии с зондированием, платина в таких катализаторах располагается исключительно на поверхности зерен катализатора, что может быть обусловлено интенсивным гидролизом олигомерных комплексов на поверхности с образованием частиц оксида платины.

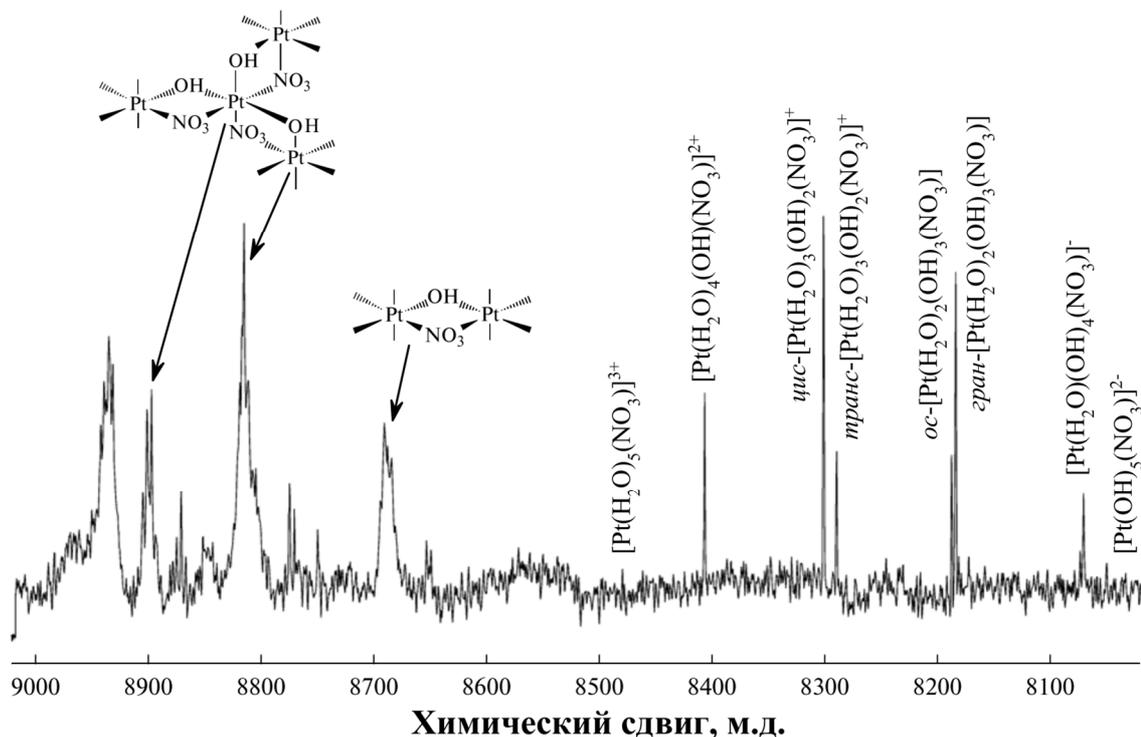
Исследование состава нитрата платины в работе D. Dou [216] дополнено примером его применения для приготовления биметаллического Pt/Rh катализатора на подготовленном оксидном блоке (кордиеритовая основа с покрытием из смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ) для процесса нейтрализации выхлопных газов (окисление CO и углеводородов, восстановление  $\text{NO}_x$ ). Методом пропитки были приготовлены катализаторы с использованием в качестве предшественников 1) нитратов платины и родия, 2) хлоридов родия и гексахлороплатиновой кислоты. В сравнительных испытаниях при близкой

температуре полуконверсии катализатор, приготовленный из нитратных предшественников, показал более высокую степень конверсии по всем трем компонентам газовой смеси. Авторы связывают это с преимуществами поверхностной локализации МПГ при нанесении их из нитратов. В то же время в работе не было выявлено заметной дезактивации катализатора из-за эффектов спекания частиц МПГ.

Бек с соавторами [217] было показано, что нейтрализация коммерческого раствора нитрата платины сильным основанием ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ ) приводит к образованию стабильных к разбавлению растворов, которые могут успешно применяться для нанесения платины при приготовлении гетерогенных катализаторов. Исследуя полученные растворы методом ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ , авторы не обнаружили никаких сигналов, в том числе и в области, где должен наблюдаться сигнал для гексагидроксиокомплекса  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ . В то же время, в щелочном растворе гидроксида платины авторы, наряду с сигналом  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , обнаружили сигналы форм, отнесенных к полиядерным комплексам с фрагментом  $\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{Pt}$ . Сигналы не исчезали даже после кипячения раствора. На основании этих данных и данных EXAFS авторы делают вывод о высокой стабильности группировки  $\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{Pt}$  как в сильноокислой, так и в сильнощелочной среде.

Беляев с коллегами методом ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{15}\text{N}$  исследовали азотнокислый раствор платины, приготовленный растворением гидроксида в крепкой азотной кислоте [218]. В спектрах  $^{195}\text{Pt}$  наблюдали две группы сигналов, резко отличающиеся по полуширине (**Рисунок 28**). Серию более узких сигналов, располагающуюся в области более сильного поля (8000-8500 м.д. в шкале  $\Xi$ ), авторы отнесли к моноядерным аквагидроксонитратным комплексам  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{5-n}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)]^{3-n}$ . Однако, доминирующая часть платины (более 90%) в приготовленном растворе находилась в формах, которым соответствуют сигналы в слабом поле, имеющие большую ширину.

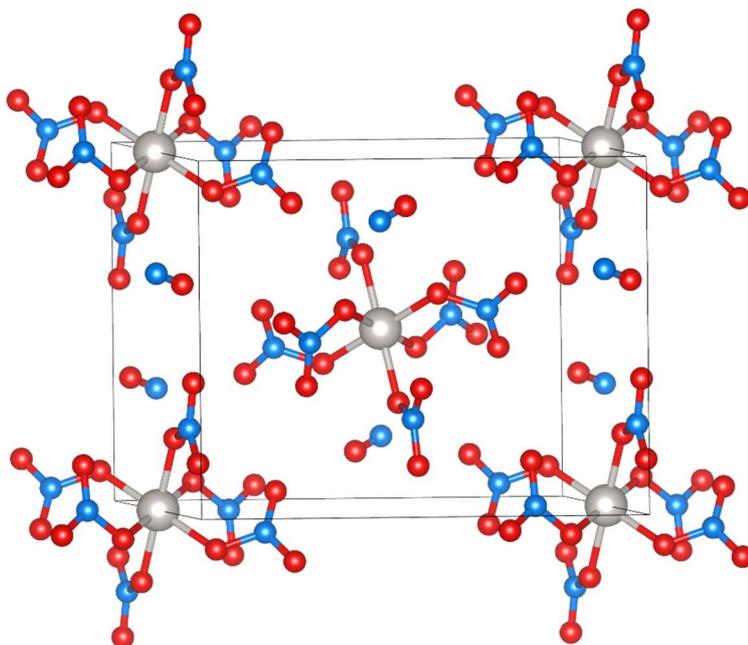
Авторы отнесли эти сигналы к полиядерным комплексам, модели которых были взяты из работы D. Dou (см. **Рисунок 27**) с заменой части ОН-лигандов на мостиковые нитратные группы. Для сигналов этой группы, расположенных в диапазоне 8600–9000 м.д., наблюдалась тонкая структура сигналов, проявление которой было интерпретировано авторами как проявление изотопомерии у полиядерных комплексов Pt(IV). Интерпретация, предложенная авторами недостаточно аргументирована, а кроме того, она базировалась на анализе спектров одного раствора и может неверно отражать картину комплексообразования платины в столь сложном объекте, являясь продуктом специфического выбора концентрации реагентов.



**Рисунок 28.** Обзорный спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  азотнокислого раствора гидроксида платины(IV) после выдерживания раствора 91 сутки ( $C(\text{Pt}) = 1.33 \text{ M}$ ,  $C(\text{HNO}_3) = 10.93 \text{ M}$ ). Адаптировано из [218]. Приведено отнесение некоторых сигналов, данное авторами работы

Несмотря на почти двухвековую историю вопроса, никаких кристаллических твердых фаз, охарактеризованных дифракционным методом, из азотнокислых растворов платины(IV) выделено не было. В этом отношении интересно появление работы из группы М. Wickleder, который изучал кристаллические продукты взаимодействия благородных металлов (Pt, Pd, Au) с пентоксидом азота [3]. Эти исследования, в свою очередь, являются продолжением пионерских работ С. С Addison, благодаря которым оксиды азота стали востребованным реагентом для получения безводных нитратов [219,220].

М. Wickleder с коллегами обнаружили, что в то время как порошки металлического палладия и золота растворялись в  $\text{N}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре с образованием комплексных солей  $(\text{NO})_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pd}$ ), известных из работ Addison [221,222], металлическая платина оставалась инертной. Однако, при взаимодействии пентоксида азота и гидроксида платины(IV) авторами была получена соль  $(\text{NO})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  [3]. Кристаллическая структура данного соединения (**Рисунок 29**) была изучена методом рентгеноструктурного анализа, в результате чего было установлено строение гексанитратного анионного комплекса –  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , первого примера комплекса платины(IV) с мономерным оксианионным лигандом.



**Рисунок 29.** Упаковка комплексных анионов  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  и нитрозильных катионов в структуре соли  $(\text{NO})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$

Разложение солей нитратокомплексов с нитрозильным катионом, полученных группой М. Wickleder, происходит при невысоких температурах, что делает их удобным предшественниками для получения частиц оксидов соответствующих металлов. Так нагревание соли  $(\text{NO})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  приводит к образованию оксида платины(IV) при температуре не выше  $250^\circ\text{C}$ .

В заключение раздела заметим, что вопреки тому факту, что некоторые аспекты химии платины в азотнокислых растворах были отражены в охваченных в обзоре работах, общая схема комплексообразования платины в таких системах не вполне ясна. Было предположено несколько форм существования платины, взаимосвязь и взаимное существование которых не были изучены. Кроме того, непосредственно из азотнокислых растворов платины, несмотря на колоссальную концентрацию металла в них, не было выделено никаких надежно охарактеризованных фаз. Опубликованные работы в основном носят прикладной характер и анализируют либо реальные коммерческие растворы, либо растворы, моделирующие их в конечном состоянии, без попыток охватить эволюцию таких объектов начиная с момента смешения реагентов. С этой точки зрения, можно сказать, что чисто академических исследований комплексообразования платины в азотнокислых растворах до начала работ автора диссертации не проводилось.

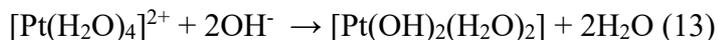
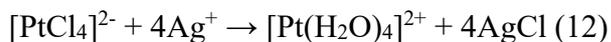
В то же время, наглядным примером такого чисто академического подхода является исследование комплексообразования платины(II) в минеральных оксокислотах, включая азотную. Эта тематика тесно соприкасается с рассматриваемым вопросом. Например, как

было указано выше, существует некоторая неясность касательно степени окисления платины в твердом нитрате платины. В этой связи в следующем подразделе будут представлены сведения о комплексах платины(II) образующихся в минеральных кислотах.

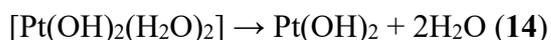
### 1.5.3. Оксоанионные комплексы платины(II)

Прямой синтез нитратов или других оксианионных солей платины(II) из металлической платины не представляется возможным. Поэтому, наиболее разумный маршрут получения таких солей лежит через растворение соответствующего гидроксида платины(II), который в свою очередь может быть получен из широкодоступных тетрахлороплатинатов(II).

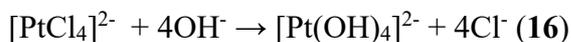
Впервые гидроксид платины(II) был выделен L. I. Elding при нейтрализации растворов содержащих акваион платины(II), образующихся при индуцированной аквафикации  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  [223]. Для этого, он действовал избытком перхлората серебра на тетрахлороплатинат калия в водном растворе в течении 6 дней при  $70^\circ\text{C}$ , поддерживая инертную газовую атмосферу. Избыток серебра удалялся электролизом раствора. При действии оснований на полученный раствор удалось получить белый осадок гидроксида платины(II) который отвечал формуле  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



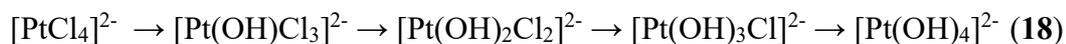
Заметным свойством гидроксида платины(II) является его склонность к разложению с образованием оксида платины (черного цвета). Эта особенность, по всей видимости, отражает тот факт, что, будучи мягкой кислотой, катион  $\text{Pt}^{2+}$  предпочтительнее образует связи с наиболее мягкими из возможных оснований [224]. Поскольку анион  $\text{O}^{2-}$  является более мягким основанием по сравнению с частицами  $\text{OH}^-$ , то процесс конденсации молекул гидроксида с последующей оксоляцией становится выгодным.



Гидролиз  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  в сильнощелочной среде (16) приводит к образованию гомолептического тетрагидроксиокомплекса  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Его стабильность по отношению к оксоляции по всей видимости вызвана отсутствием хороших уходящих групп (молекул воды) и большим зарядом аниона  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Сильное нагревание растворов  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ , однако, может приводить к появлению частиц металлической платины, за счет протекания процесса диспропорционирования (17).

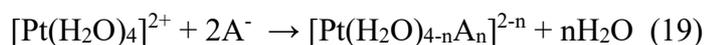


В отличие от щелочного гидролиза платины(IV), механизм и кинетика процесса (13) были изучена с большой тщательностью. W. Li с коллегами методом ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  показали, что этот процесс протекает через серию необратимых (в сильнощелочной среде) стадий последовательного замещения хлорид-ионов на гидроксо-лиганды [225].



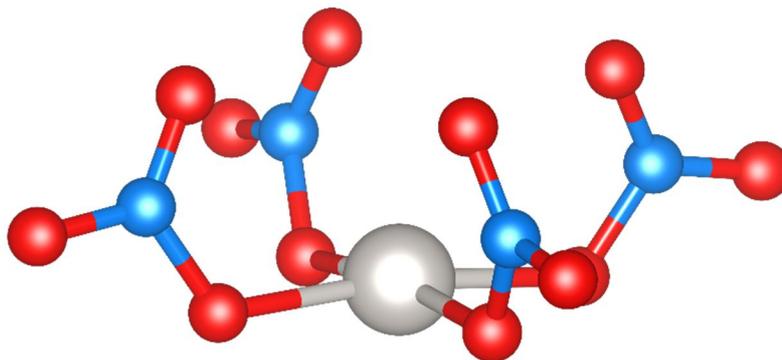
Для всей цепочки реакций комбинацией ЯМР спектроскопии и спектрофотометрии были установлены константы скорости, которые находились в диапазоне  $6 \cdot 10^{-5} - 10^{-6} \text{ c}^{-1}$  (в приближении псевдопервого порядка). Таким образом, скорость щелочного гидролиза  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  существенно уступает его скорости акваации в кислой среде и скорости обмена воды ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) в акваионе Pt(II) [226].

Группой под руководством Т. Appleton было изучено взаимодействие акваиона платины(II) с анионами минеральных кислот методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  [227]. Для получения растворов с концентрацией платины достаточно высокой для применения метода ЯМР (0.2-0.4M) авторы перерастворяли в хлорной кислоте необходимое количество гидроксида платины(II), полученного по методу L. Elding. К приготовленным таким образом растворам акваиона платины(II) добавляли порциями соли минеральных кислот ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), выдерживали растворы до достижения равновесия (определялось экспериментально) и записывали спектры ЯМР. Авторы обнаружили во всех случаях образование серии сигналов новых форм платины, которые они отнесли к продуктам последовательной акваации (19)



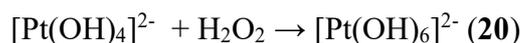
В случае нитрат-ионов, постепенно повышая концентрацию анионов в растворе до соотношения Pt: $\text{NO}_3^-$  около 1:30, удалось зарегистрировать комплексные формы  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ , содержащие монодентатно-координированные нитратолиганды, вплоть до  $n = 3$ . Оценка константы образования мононитратного комплекса дало величину  $0.25 \pm 0.05 \text{ M}^{-1}$ . Аналогичные наблюдения были сделаны и для растворов с сульфатом и фосфатом, при этом оценочные значения констант равновесия также имеют небольшие значения около нескольких единиц  $\text{M}^{-1}$ .

Несмотря на то, что Appleton с коллегами не смогли обнаружить в выбранных условиях гомолептического тетранитратного комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  методом ЯМР, возможность его образования в растворе подтвердилась получением L. Elding с коллегами соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [228] (Рисунок 30) при испарении перхлоратного раствора акваиона платины(II) с добавлением нитрата калия.

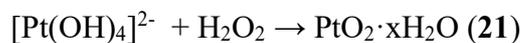


**Рисунок 30.** Структура аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  в составе соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

В ряду прочих наблюдений Appleton с коллегами обнаружили, что акваион платины(II) и его производные достаточно легко окисляются. Наиболее чувствительным в этом отношении является тетрагидроксиокомплекс, который уже на воздухе окисляется с образованием гексагидроксиокомплекса платины(IV). Этот процесс ускоряется при действии более активного окислителя – перекиси водорода, при этом реакция (20) протекает количественно.



В случае акваиона платины(II), окисление пероксидом протекает медленно, однако, при нагревании процесс интенсифицируется, а в качестве продукта выделяется гидратированный оксид оранжевого цвета.



Образование последнего соединения вместо протекания реакции (20) видимо связано с недостаточной концентрацией кислоты в растворе для того, чтобы подавить гидролиз аквагидроксиокомплексов платины(IV). В свете легкой окисляемости аквакомплекса платины(II) достаточно сомнительным выглядит существование платины(II) в коммерческих препаратах нитрата платины, полученных по методике, предложенной в патенте Н. Kral [8].

#### **1.5.4. Сульфаты и сульфатокомплексы платины**

Отправной точкой в исследованиях сульфатов платины можно считать работу R. Rueg опубликованную в 1903 г. в которой он описывает свои эксперименты по растворению платины в крепкой серной кислоте при нагревании или под действием переменного электрического тока. В результате из растворов ему удалось выделить твердые вещества с составом  $\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [229], обозначенные им как сульфаты платины. Немного позднее М. Blondel [202] подробно исследовал продукты, образующиеся при взаимодействии гидроксида платины(IV), полученного по методу Е.

Freymy, с серной кислотой. В зависимости от условий ему удалось выделить три существенно различающихся по составу вещества:  $\text{H}_2[\text{PtSO}_4(\text{OH})_4]$  (названный им желтый сульфат платины),  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]$  (названный им бурый сульфат платины) и  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot \text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При растворении гидроксида платины(IV) в разбавленной серной кислоте образовывался желтый сульфат платины, а бурый сульфат был получен из желтого при нагревании до 100 °С. Последнее вещество он получил при продолжительном кипячении гидроксида платины в крепкой серной кислоте с добавлением щавелевой кислоты. На основании установленной стехиометрии веществ первые два он отнес к соединениям платины(IV), а последнее к ранее неизвестным соединениям платины(III).

Интересно, что после работы М. Blondel интереса к данной тематике не возникает вплоть до середины 20 века. Возобновление исследований поведения МПГ в сернокислых растворах обусловлено мощным развитием аффинажной промышленности в СССР в связи с открытием Норильского месторождения. Поскольку растворение исходного сырья для приготовления концентратов МПГ (сульфиды основных металлов) производят в серной кислоте, изучение форм существования благородных металлов в таких средах приобретает важное практическое значение. Кроме того, информация может быть использована для совершенствования методов аффинажа МПГ.

Повторив опыты М. Blondel, С.И. Гинзбург (группа И.И. Черняева), получила описанные им желтый [230] и бурый [231] сульфаты платины и исследовала соединения методами спектрофотометрии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Установлены ею брутто-формулы отличались от формул, найденных М. Blondel. Так, для «сульфата трехвалентной платины», С.И. Гинзбург приводит состав  $\text{K}_{5n}\text{H}_{3n}[\text{Pt}_4(\text{HSO}_4)_8\text{SO}_4(\text{O})_5]_n$  [232]. В отличие от Блонделя она полагала, что соединение содержит одновременно платину в степени окисления +2 и +4, при этом оно должно иметь полиядерное строение с мостиковыми сульфатогруппами.

В ходе дальнейших исследований С.И. Гинзбург обнаружила, что «смешановалентные» сульфаты платины, подобные тем, что были получены Блонделем, могут образовываться и при использовании других стартовых форм платины. Так, при кипячении платинохлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) в концентрированной серной кислоте были получены темные игольчатые кристаллы состава  $\text{H}_{2n}[\text{Pt}_2^{\text{II,IV}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4]_n$ , которые при перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты превращались в новое соединение, которому на основании данных химического анализа и спектроскопии ЭПР (вещество являлось парамагнитным) был приписан состав,  $(\text{H}_3\text{O})_{2n}[\text{Pt}_2^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]_n$  [233]. Интересно, что при воздействии воды или продолжительном выдерживании последнего соединения сигнал ЭПР исчезал, что было трактовано как переход платины из

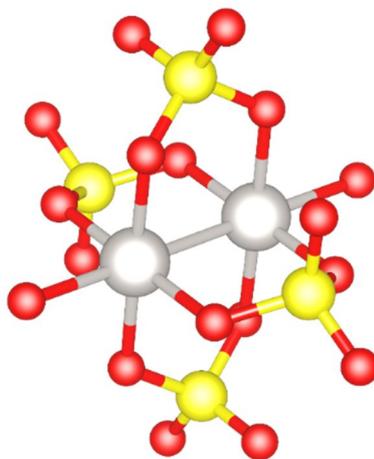
неустойчивой степени окисления 3+ в комбинацию устойчивых форм Pt(II) + Pt(IV). Как было показано в работе Волюнец с коллегами, все полученные сульфатоконплексы стабильны только в присутствии избытка серной кислоты (18 М), а по мере разбавления происходит их разрушение с гидролитической полимеризацией продуктов [234].

В последующем исследовании Гинзбург и Дубровская [235,236] сравнили действие серной кислоты на комплексные соли платины(IV) -  $K_2[Pt(OH)_6]$  и  $K_2[PtCl_6]$ . Различие заключалось в том, что в случае хлороконплекса происходило выделение стехиометрическое количество  $Cl_2$ , соответствующего в их понимании восстановлению платины(IV) в смешановалентное состояние  $Pt^{II, IV}$ , а при взаимодействии  $K_2[Pt(OH)_6]$  с серной кислотой не было выявлено никаких продуктов окислительно-восстановительной (ОВ) реакции. Методом ОВ-титрования было показано, что в реакции  $K_2[Pt(OH)_6]$  (а также и гидроксида платины(IV)) с серной кислотой образуются исключительно соединения платины(IV), а не смешановалентные конплексы. Исследование системы  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]-H_2SO_4$  методом ИК-спектроскопии показало, что число координированных к платине сульфатных лигандов растет с повышением температуры. Интересно, что при взаимодействии серной кислоты с хлороконплексом платины(II) Гинзбург и Дубровская обнаружили образование диоксида серы в соотношении одна молекула  $SO_2$  на два атома платины. Все эти наблюдения убедили авторов, что в присутствии даже такого слабого восстановителя как хлорид-ион в сернокислых растворах может происходить восстановление платины(IV), а продуктами являются некие смешановалентные конплексы Pt(II, IV) полиядерного строения.

Группой исследователей под руководством Г. С. Муравейской был избран другой подход к изучению сернокислых растворов и сульфатоконплексов платины [237,238]. Ввиду того, что взаимодействие серной кислоты с предшественниками, использованными в работах Гинзбург, происходило лишь в жестких условиях, они выбрали в качестве стартовых соединений нитроконплексы платины(II). Продуктом взаимодействия нитроконплексов с кислотами является азотистая кислота, которая ввиду своей неустойчивости проявляет свойства хорошей уходящей группы, что должно было способствовать процессу внедрения сульфатогрупп. Действительно, в результате взаимодействия  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  с раствором  $H_2SO_4$  в относительно мягких условиях (50 %-ная  $H_2SO_4$ ,  $t=100-120$  °C) с высоким выходом (75%) была получена соль состава  $K_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ . Интересным моментом было то, что степень окисления платины в этой соли равна трем, что могло отвечать, как модели с трехвалентной платиной, предложенной М. Blondel, так и смешановалентной модели из работ С.И. Гинзбург. Потенциометрическое титрование соли  $K_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ , подтвердило, что конплексный анион содержит

платину в формальной степени окисления равной трем, а по данным ИК-спектроскопии было установлено наличие в соли бидентатных  $\text{SO}_4$ -групп. Исследование соли методом ЭПР спектроскопии не обнаружило резонансных сигналов, что свидетельствует об отсутствии неспаренных электронов.

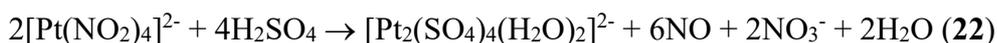
Большим успехом стало получение качественных монокристаллов соли, исследование которых методом рентгеновской дифракции позволило установить кристаллическую структуру соединения. Было показано, что она содержит комплексные анионы  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  имеющие геометрию гребного колеса или китайского фонарика (**Рисунок 31**), аналогичную строению аниона  $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ : два катиона платины связаны четырьмя мостиковыми сульфатными группами, а молекулы воды занимают терминальное положение на оси комплекса  $\text{H}_2\text{O}-\text{Pt}-\text{Pt}-\text{OH}_2$ .



**Рисунок 31.** Структура аниона  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  в составе соли  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , полученной Муравейской. Атомы водорода не локализованы

Расстояние Pt-Pt 2,466 Å оказалось меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов платины, что позволило предположить наличие связи Pt-Pt в комплексном анионе  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Симметричное строение комплексного аниона указывает на идентичность атомов платины, из чего можно заключить что в его состав  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  входят именно катионы платины 3+, а отсутствие сигналов в спектре ЭПР объясняется спариванием свободных электронов с образованием связи Pt-Pt.

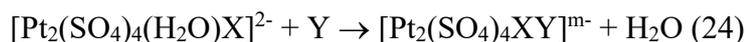
Таким образом, группой под руководством Г. С. Муравейской было установлено, что образующиеся в серной кислоте сульфатоконплексы являются соединениями платины(III), а не смешанновалентными соединениями Pt(II, IV). Касательно механизма образования  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , авторами было предположено, что выделяющаяся в реакции азотистая кислота выступает в качестве окислителя для платины(II), а сульфатные лиганды выполняют стабилизирующую функцию.



Кроме калийной соли авторами были также выделены и другие соли, содержащие биядерный анион  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  :  $\text{Cs}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})][\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ .

Несколько позже работ группы Г. С. Муравейской были опубликованы результаты исследования Ф. А. Cotton и соавторов [239,240]. Они подтвердили предложенное строение аниона  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , а также проиллюстрировали возможность легкого замещения аксиальных аква лигандов, получив при добавлении диметилсульфоксида (DMSO) к водному раствору  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , комплексную соль  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{O}-\text{DMSO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Подробное исследование химии биядерного комплекса  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  в растворах методом ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  было выполнено Т. Appleton с коллегами [241,242]. Ими было установлено, что аксиальные молекулы воды могут легко замещаться на различные лиганды при комнатной температуре, в то время как основной каркас  $\{\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\}$  сохраняется в неизменном виде и выдерживает даже достаточно жесткие условия.



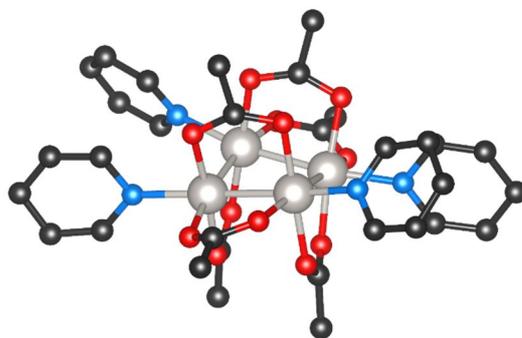
Сигналы, соответствующие биядерным комплексным анионам платины с сульфатными мостиковыми группами, в спектрах  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР располагаются в узком диапазоне химических сдвигов 1500-1900 м.д. Кроме того, было обнаружено, что в спектрах комбинационного рассеяния всех изученных комплексов наблюдается характерная, достаточно интенсивная полоса около  $300\text{-}200\text{ см}^{-1}$ , отнесенная авторами к валентным колебаниям связи Pt-Pt.

Муравейская с коллегами также показали, что не только сульфатные анионы могут выступать в качестве мостиковых стабилизирующих лигандов для комплексов платины(III). При взаимодействии нитрокомплекса платины(II) и крепкой фосфорной кислоты был выделен и охарактеризован биядерный аквафосфатный комплекс платины (III)  $(\text{NH}_4)_2\{(\text{H})_4[\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  [243].

Развитие работ группы Г. С. Муравейской, посвященных комплексам платины(III), обнаруживается в исследованиях А. Н. Жилева [244–246]. Он изучил реакционную способность соединений  $\text{X}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\text{L}_2]$  в отношении замещения мостиковых сульфатолигандов и аксиальных лигандов L. Исследовав взаимодействие комплексной соли  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  с различными карбоксилатами,  $\beta$ -дикетонами, нитрилами и аминами, он обнаружил, что при этом происходит замещение лишь аксиальных лигандов. Только в жестких условиях (кипячение раствора в течение  $\sim 100$  ч) наблюдалось замещение

мостиковых сульфатогрупп, что приводит к разрыву связи Pt-Pt с образованием моноядерных комплексов платины(II).

Примечательно, однако, что при взаимодействии комплекса  $K_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$  с уксусной кислотой происходит быстрое (~30 мин.) замещение всех мостиковых сульфатогрупп с образованием четырехядерного комплекса  $[Pt^{II}_4(OAc)_4(H_2O)_8]^{4+}$ . Терминальные молекулы воды легко замещаются на другие лиганды (например, пиридин, см. **Рисунок 32**) с сохранением четырехядерного строения комплекса, а кроме того, в более жестких условиях возможно замещение ацетатных мостиковых лигандов. Например, при взаимодействии  $[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_8]^{4+}$  с серной кислотой при температуре 140°C Жилиев с коллегами получили четырехядерный комплекс  $[Pt_4(SO_4)_8]^{8-}$ .

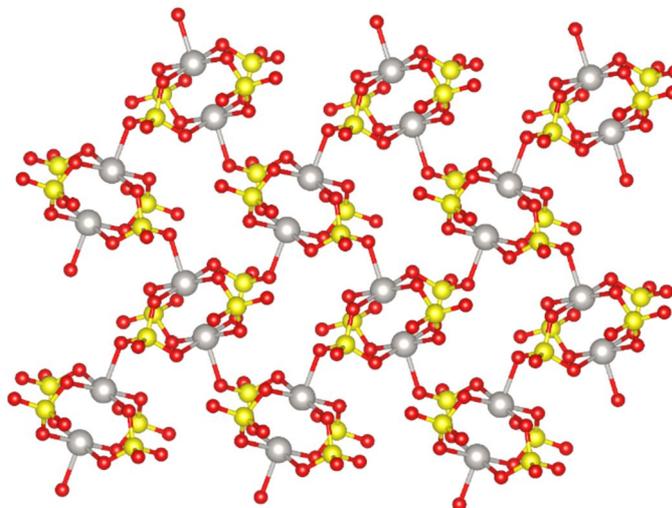


**Рисунок 32.** Строение катиона  $[Pt_4(OAc)_6(Py)_4]^{2+}$

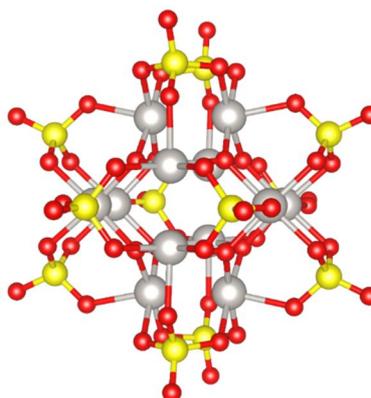
Интересное исследование химии сульфатов платины(III) было проведено группой М. Wickleder [247,248], уже неоднократно упоминавшейся ранее. Авторами было обнаружено, что при высокой температуре (350 °C) в сольвотермических условиях металлическая платина может растворяться в концентрированной серной кислоте или олеуме. В качестве продукта такого взаимодействия был обнаружен кристаллический сульфат-гидросульфат платины(III)  $\infty [Pt_2(SO_4)_{4/2}(HSO_4)_{2/1}]$ , в структуре которого биядерные фрагменты  $\{Pt_2(SO_4)_4\}$  соединяются в бесконечные цепочки посредством мостиковых гидросульфатных лигандов (**Рисунок 33**).

В продолжении данных исследований группой М. Wickleder при взаимодействии «нитрата платины(II)» с концентрированной серной кислотой при температуре 350 °C был выделен полиядерный кластерный анион состава  $[Pt_{12}(\mu_3-O)_8(SO_4)_{12}]^{4-}$  [249,250]. В его структуре шесть фрагментов  $Pt_2^{6+}$  связаны восемью  $\mu_3$ -мостиковыми ионами  $O^{2-}$  с тригонально-плоскостной координацией и двенадцатью тридентатно-координированными группами  $SO_4^{2-}$ . При этом каждый сульфат-ион выступает в качестве бидентатного лиганда для одного фрагмента  $Pt_2^{6+}$  и как монодентатный лиганд для соседнего (**Рисунок 34**). Авторы не указывают марку исходного реагента, так что сложно установить какой именно

«нитрат платины» был использован – коммерческий нитрат платины, содержит платину в степени окисления +4.



**Рисунок 33.** Структура полимерных цепочек  $\infty[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_{4/2}(\text{HSO}_4)_{2/1}]$



**Рисунок 34.** Строение кластерного аниона  $[\text{Pt}_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$  в кристаллической структуре соли  $\text{Cs}_2\text{K}_2[\text{Pt}_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\text{SO}_4)_{12}]$ .

Как можно видеть из представленных литературных данных, после работы Блонделя интерес в химии сульфатов платины был смещен к соединениям платины(III), в то время как состояние платины(IV) в сернокислых растворах осталось малоисследованным. Некоторая информация касательно этого вопроса была получена в группе Б. И. Набиванца. Было установлено, что растворимость гидроксида платины(IV) в сульфатных растворах в интервале pH 3-12 составляет  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  М при 20 °С, а при увеличении концентрации серной кислоты растворимость возрастает [251]. Методом электродиализа через полупроницаемую мембрану было установлено, что лишь в среде 2-5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается доминирование моноядерных комплексов, в то время как при низкой концентрации серной кислоты преобладают полиядерные соединений платины, строение которых, по мнению

исследователей, включает мостиковые  $\text{OH}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы. Сульфатные системы резко отличались от изученных параллельно перхлоратных и хлоридных растворов гидроксида платины(IV), образование полимеров в которых наблюдалось лишь при  $\text{pH} \geq 2$ . С помощью электродиализа было показано, что в широком диапазоне концентрации серной кислоты (2-14 М, при  $C(\text{Pt})$  в диапазоне  $3-6 \cdot 10^{-4}$  М) в растворах доминируют электронейтральные и катионные формы платины [251,252].

Суммируя данные по сульфатам платины, можно заключить, что в отличие от подробно изученных соединений платины(III), формы существования платины(IV) в сернокислых растворах изучены крайне слабо. В сернокислой среде при нагревании в присутствии достаточных по силе восстановителей (хлорид) соединения платины(III) становятся доминирующей формой. В этой связи можно отметить современные работы, обнаружившие высокую активность соединений платины в растворах олеума при высокой температуре в реакции селективной сульфатации метана с образованием производных метанола [253,254] Сходную активность проявляют системы приготовленные из самых различных соединений платины, сигнализируя о том, что в реакционных условиях образуется некоторая единая форма отвечающая за активность платины в этом процессе. С учетом данных приведенных в этом разделе следует признать, что соединения платины(III) лучше всего подходят на эту роль. Это также согласуется с данными о каталитической активности сульфатных комплексов палладия(III) в аналогичном процессе.

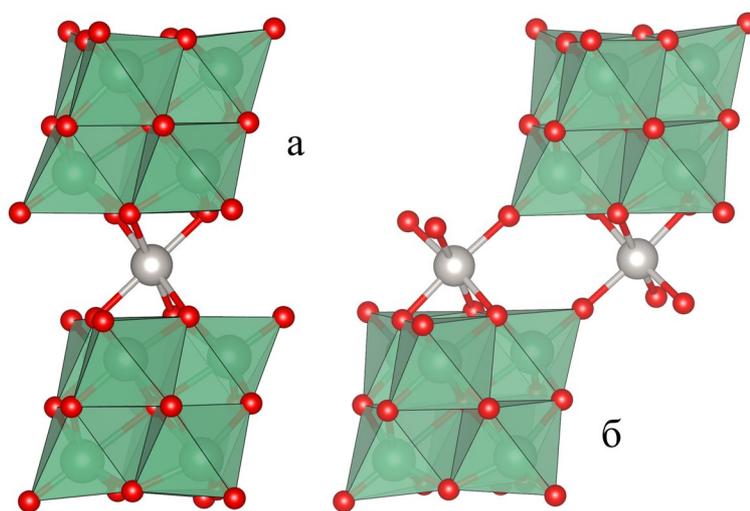
#### **1.5.5. Комплексы платины с другими оксоанионами**

Одним из первых структурно охарактеризованных соединений платины(IV) с оксианионным лигандом и полностью кислородным окружением ( $\text{PtO}_6$ ) является гексавольфраматоплатинат  $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{PtW}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [255], полученный Lee с коллегами в 1984 г. Синтез данной комплексной соли был осуществлен путем медленного испарения водного раствора ( $\text{pH}=7.5$ ), содержащего  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . В составе этой соли обнаружен анион  $[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$  со структурой ПОМ анионов Андерсона: шесть октаэдров  $\text{WO}_6$ , соединенных по граням и располагающихся в углах правильного шестиугольника, окружают центральный октаэдр  $\text{PtO}_6$ , образуя плоскую структуру, идентичную аналогичным структурам с катионами родия(III) (см. **Рисунок 12**) и палладия(IV).

История этого класса соединений – комплексов платины с полиоксометаллными анионами, берет начало еще в 19 веке, когда W. Gibbs при взаимодействии гидроксида платины с растворами молибдата и вольфрамата натрия получил ряд солей, некоторые из которых ( $10\text{MoO}_3 \cdot \text{PtO}_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} + 29\text{aq}$  и  $10\text{WO}_3 \cdot \text{PtO}_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} + 25\text{aq}$ , в нотации автора) он выделил в форме достаточно крупных кристаллов и охарактеризовал единственным

доступным в то время методом - элементным анализом [256]. Предпринимались и более поздние попытки синтеза подобных соединений, однако до открытия метода рентгеновской дифракции, его внедрения и изучения строения полиоксометаллатов, подобные исследования не дают представления о структуре комплексов МПГ с ПОМ анионами.

Работа Lee с коллегами [255], описанная выше, является первой в череде последовавших за ней структурных исследований комплексов МПГ с ПОМ. Многочисленные примеры таких соединений включают комплексы, содержащие катионы Pt(II) и Pt(IV) в составе ПОМ различной структуры, или, в которых координационное окружение данных катионов составляют атомы кислорода ПОМ анионов. Так, в работе группы М. Н. Соколова [257] получены полиоксонииобаты платины(IV), структуры которых иллюстрируют случаи, когда четыре или все шесть атомов кислорода в координационном узле  $\{PtO_6\}$  принадлежат ПОМ анионам (**Рисунок 35**).



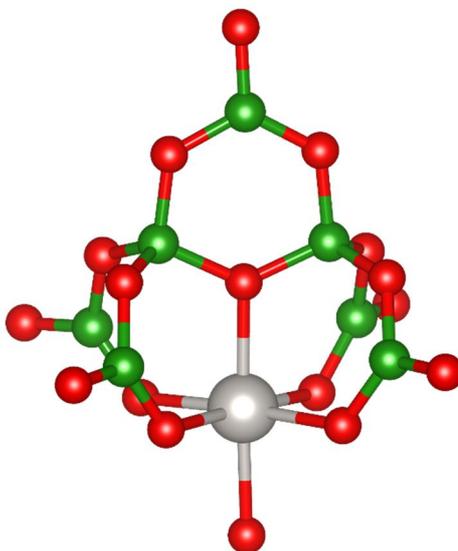
**Рисунок 35.** Строение анионов  $[Pt(Nb_6O_{19})_2]^{12-}$  (а) и  $[Nb_6O_{19}\{Pt(OH)_2\}]_2^{12-}$  (б) в структурах солей  $Na_2K_{10}[Pt(Nb_6O_{19})_2] \cdot 18H_2O$  и  $Cs_2K_{10}[Nb_6O_{19}\{Pt(OH)_2\}]_2 \cdot 13H_2O$ . Ниобиевый ПОМ анион  $Nb_6O_{19}^{4-}$  показан зелеными полиэдрами

Следует обратить внимание на возможное практическое применение соединений ПОМ с МПГ как предшественников для создания новых материалов. Так, при нанесении на  $SiO_2$  наблюдалось сохранение структуры аниона  $[PtMo_6O_{24}]^{8-}$  и при последующем восстановлении полученного композита авторам удалось показать что образующиеся биметаллические частицы имеют структуру с ядром из платины окруженном атомами молибдена [258]. Подобный подход интересен для приготовления новых гетерогенных катализаторов.

Описание многообразия соединений МПГ с ПОМ выходит за рамки данной работы, поскольку в большей степени относится к химии именно ПОМ анионов, а не превращениям

в координационной сфере МПГ. Как уже указывалось в разделе о химии палладия, информация о комплексах МПГ с ПОМ систематизирована в ряде обзорных работ [122,197,198].

Интересным примером оксоанионных комплексов является обнаруженный Н. Behm гептаборатный комплекс платины [259]. Продолжительное выдерживание  $K_2PtCl_6$  в растворе пентабората натрия с постепенным испарением привело к образованию кристаллов соли  $K_3[Pt\{B_7O_{11}(OH)_5\}(OH)] \cdot 3H_2O$  (Рисунок 36). В структуре данного соединения гептаборатный анион  $\{B_7O_{11}(OH)_5\}$  выступает в качестве пентадентатного О-донорного лиганда для катиона Pt(IV), при этом оставшаяся шестая координаата платины занята гидроксогруппой.

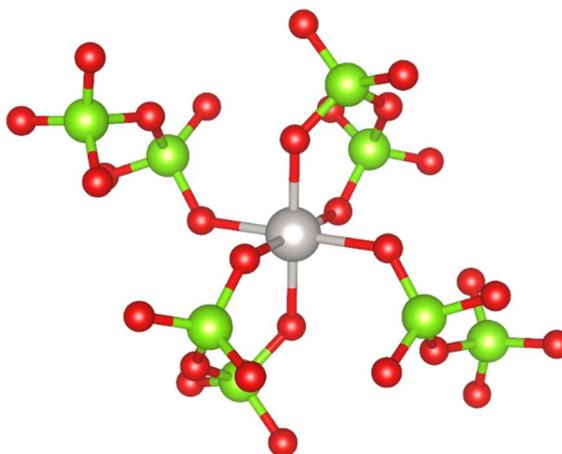


**Рисунок 36.** Структура комплексного аниона  $[Pt\{B_7O_{11}(OH)_5\}(OH)]^{3-}$

В предыдущем разделе уже упоминался комплекс платины(III) с гидрофосфатным анионом  $(NH_4)_2\{(H)_4[Pt_2(PO_4)_4(H_2O)_2]\}$  [243]. Вслед за работой Муравейской с коллегами, к изучению этого вопроса подключилась группа Ф. А. Cotton. Исследователи получили аналогичную натриевую соль  $Na_2[Pt_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ , и провели рентгеноструктурный анализ этого соединения. Авторами было показано, что строение аниона  $[Pt_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$  совершенно идентично биядерному сульфатному аниону со структурой «гребного колеса», а молекулы воды в апикальных позициях весьма лабильны и могут замещаться на другие лиганды. Коллективом под руководством Т. G. Appleton методом ЯМР на ядрах  $^{195}Pt$  в водных растворах была изучена серия комплексов  $[Pt_2(HPO_4)_4XY]^n-$ . Они обнаружили, что величина химического сдвига аквакомплекса  $[Pt_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$  (1796 м.д.) близка к значению, найденному для аналогичного аквасульфатного комплекса (1756 м.д.). В то же время, при замещении аксиальных аквалигандов вариации экранирования могут достигать сотен единиц м.д., таким образом

общий охваченный интервал химических сдвигов, наблюдаемый для данных соединений, составил 1257-2017 м.д.

В описанной ранее работе группы Appleton также сообщается об образовании аквафосфатных комплексов платины(II) при действии на акваион платины фосфатом натрия в кислом водном растворе [227], однако, структура образующихся частиц не ясна. Сведений об аналогичных комплексах платины(IV) в растворах нет. В то же время, при нагревании металлической платины с пентоксидом фосфора в токе кислорода В. Wellman с коллегами получили твердый кристаллический дифосфат платины(IV)  $PtP_2O_7$ . В полимерной структуре данного соединения, которая была установлена рентгенодифракционным методом, ионы платины(IV) находятся в искаженном октаэрическом окружении, составленном атомами кислорода дифосфатных анионов (**Рисунок 37**). Образующийся полиэдр может быть описан формулой  $trans\{-Pt(\kappa^1-P_2O_7)_2(\kappa^2-P_2O_7)_2\}$ , поскольку два из четырех дифосфатных лиганда выступают в качестве бидентатных.



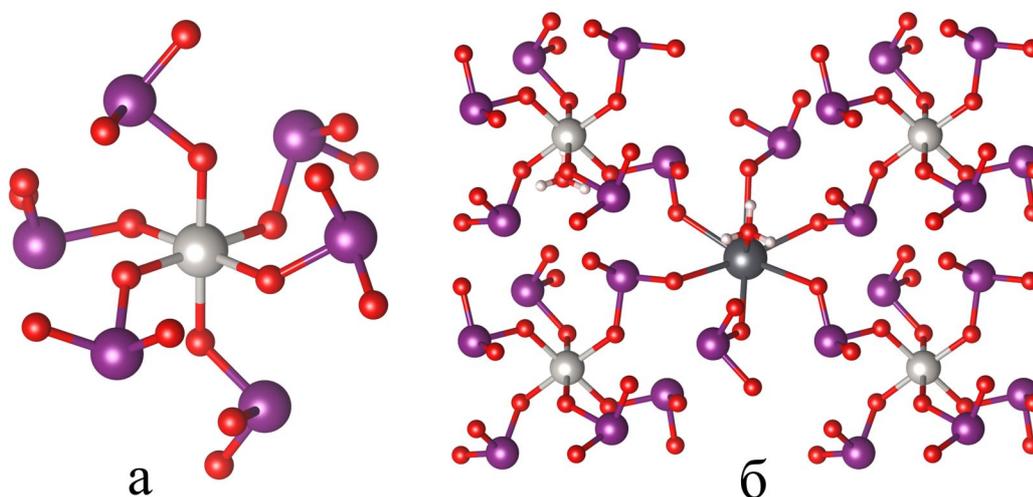
**Рисунок 37.** Координационный узел  $trans\{-Pt(\kappa^1-P_2O_7)_2(\kappa^2-P_2O_7)_2\}$  в структуре  $PtP_2O_7$

Интересно, что попытка К. Panagiotidis и R. Glaum [260] повторить синтез  $PtP_2O_7$  в мягких условиях ( $K_2PtCl_4 + H_3PO_4$  над  $P_2O_5$ ) привела к образованию фосфатного комплекса платины(III)  $K_2[Pt_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ , при этом, окислителем, судя по всему, выступал кислород воздуха. Это еще раз подчеркивает высокую стабильность биядерных комплексов платины(III) в присутствии таких бидентатных лигандов как сульфат и фосфат.

Введение иодат-иона, как уже было указано при обсуждении соединений палладия, часто приводит к появлению нелинейно-оптических свойств у материалов благодаря образованию нецентросимметричных структур. В работе F. Schellhaas и R. Frydrych [261] было показано, что при кипячении гидроксида платины(IV) с иодистой кислотой и нитратами  $MNO_3$  ( $M = K, NH_4, Rb, Cs$ ) образуются соли  $M_2[Pt(IO_3)_6]$ . Интересно отметить, что и при взаимодействии с гексахлороплатиновой кислотой соответствующих иодатов

авторами были получены идентичные соединения. Соли  $M_2[Pt(IO_3)_6]$ , однако, оказались изоструктурны ранее полученным гексаиодатогерманатам с центросимметричной пространственной группой ( $\bar{R}\bar{3}$ ).

Ярко выраженные нелинейно-оптические свойства были обнаружены у соединения  $PbPt(IO_3)_6(H_2O)$ , полученного С.-Ф. Sun с коллегами при взаимодействии  $PbCl_2$ ,  $[Pt(acac)_2]$  и  $I_2O_5$  в гидротермальных условиях ( $190^\circ C$ , 4 дня) [262]. По интенсивности генерации второй оптической гармоники лазерного излучения (1064 нм) данный материал в 8 раз превосходит эталонный дигидрофосфат калия (KDP). В полимерной нецентросимметричной структуре  $PbPt(IO_3)_6(H_2O)$  атомы платины находятся в октаэдрическом окружении в составе анионов  $[Pt(IO_3)_6]^{2-}$  (Рисунок 38). В процессе синтеза происходит окисление платины(II) в четырехвалентное состояние, при этом окислителем могут выступать сами иодат-анионы.

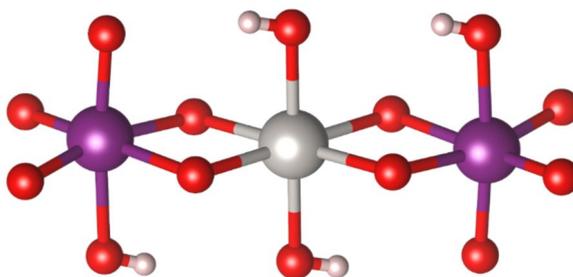


**Рисунок 38.** Строение аниона  $[Pt(IO_3)_6]^{2-}$  (а) и локальное окружение иона свинца (б) в структуре  $PbPt(IO_3)_6(H_2O)$

Группой Левасона, работы которой подробно разобраны при обсуждении комплексов палладия, были выделены соли, содержащие периодатный и теллуратный комплексы платины(IV):  $K_4Na_2[Pt(OH)_2(HIO_6)_2] \cdot 10H_2O$  и  $K_6Na_2[Pt(OH)_2(HTeO_6)_2] \cdot 12H_2O$ . Соединения были получены при кипячении щелочных растворов  $K_2PtCl_6$  в присутствии периодата или теллурата натрия соответственно [263], [189]. Комплексные анионы  $[Pt(OH)_2(HIO_6)_2]^{6-}$  и  $[Pt(OH)_2(HTeO_6)_2]^{8-}$  имеют одинаковое строение и представляют собой линейную цепочку из трех октаэдров  $\{XO_6\}$ ,  $\{PtO_4(OH)_2\}$  и  $\{XO_6\}$  ( $X = I$  или  $Te$ ) соединенных по граням мостиковыми О-группами (Рисунок 39). В отличие от палладия, обработка соединений платины(II) не приводит к получению периодатных или теллуратных

комплексов платины(II) из-за окисления платины в четырехвалентное состояние и образования описанных выше периодатов и теллуатов платины(IV).

Интересную информацию о форме существования периодатов и теллуатов платины (IV) авторы получили методом ЯМР [264]. Как и в случае палладиевых комплексов, ЯМР на ядрах йода оказался малоинформативным однако в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  на ядрах платины раствора  $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  авторы обнаружили два сигнала при +2620 и +2400 м.д. Авторы отнесли эти сигналы к двум формам комплексного аниона с различной степенью протонирования, что подтвердили тем, что при подщелачивании раствора в спектре остается только сигнал при 2400 м.д. Следует, однако, отметить, что при такой интерпретации скорость обмена между состояниями, различающимися степенью протонирования, должна быть много меньше, чем  $5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  (разница между положениями сигналов равна 220 м.д. и в частотном эквиваленте соответствует 23.6 кГц), что весьма медленно для реакций обмена протоном.



**Рисунок 39.** Строение аниона  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2]^{6-}$  в структуре соли  $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

При исследовании теллуатного комплекса  $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HTeO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  авторы обнаружили в спектрах ЯМР на ядрах  $^{125}\text{Te}$  и  $^{195}\text{Pt}$  по три сигнала - 788.4, 785.7, 782.7 и 2650, 2625, 2388 м.д., соответственно. При добавлении теллуровой кислоты в спектрах  $^{125}\text{Te}$  и  $^{195}\text{Pt}$  остается по одному сигналу, и, основываясь на этом, авторы снова отнесли наблюдаемый в исходном спектре набор сигналов к ряду частиц, отличающихся степенью протонирования.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  для периодатных и теллуатных комплексов положение сигналов существенно сдвинуто в сильное поле относительно такового для аниона  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  (3200 м.д.). Это свидетельствует о сильном экранировании платины тяжелыми ядрами теллура и йода. В подтверждение этому в спектре соли  $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{IO}_3)_6]$ , полученной по методу F. Schellhaas и R. Frydrych [261], группой Левасона был зафиксирован резонансный сигнал при 1975 м.д.

В заключение этого раздела нужно отметить, что в большинстве описанных работ целью и основной задачей исследователей было получение кристаллических твердых фаз, при этом химизм превращений, претерпеваемых комплексами платины в процессе образования этих веществ, имел второстепенное значение и фактически не изучался. Полученные структурные знания, несомненно, важны как иллюстративные примеры моделей координации платины, реализуемые для комплексов с ядром  $\{PtO_6\}$  или  $\{PtO_4\}$ . Однако, они не дают никакого представления о химических формах платины в реакционных растворах и их взаимопревращениях.

### 1.6. Обобщение по литературному обзору

Рассматривая оксоанионные комплексы МПГ в целом, следует отметить, что данному классу соединений посвящено достаточно много разносторонних исследований. В то же время, несмотря на широкое и важное практическое применение, а также обилие патентной документации, в академической литературе, вплоть до начала исследований, представленных в данной работе, состоянию МПГ в азотнокислых растворах и соответствующим нитратокомплексам было посвящено крайне мало работ (исключением можно считать нитраты палладия(II)). Большая часть из имеющихся единичных работ, посвящена исследованию коммерческих препаратов, без четкого понимания условий их приготовления. Более широкое рассмотрение данного вопроса показало, что и образование из хлорокомплексов родия и платины гидросоединений (гидросокомплексов и гидроксидов), необходимых для приготовления азотнокислых растворов МПГ, их нитратов и других соединений МПГ с оксокислотами, также изучено лишь поверхностно. Общий акцент был смещен в сторону твердых фаз, в исследовании которых были достигнуты заметные успехи. Начальное понимание строения форм существования МПГ в таких соединениях заложено в классических трудах конца 19-го – начала 20-го века на основании исключительно данных химического анализа, внешних наблюдений и логических рассуждений. Тем не менее, нельзя не удивиться прозорливости выдающихся исследователей того времени, которые во многом предвосхитили картину, установленную позднее с привлечением современных физико-химических методов.

С середины 20 века начали появляться данные рентгеноструктурных исследований, проливших свет на структуры сульфатов и фосфатов платины. Более поздние исследования оксоанионных комплексов МПГ неразрывно связаны с работой группы профессора M. Wickleder [265]. В их экспериментах были получены, зачастую в экстремальных условиях, сульфатные, полисульфатные и нитратные комплексы родия, платины, палладия и других благородных металлов. Касательно нитратных комплексов следует, однако, подчеркнуть -

ни одного соединения платины(IV) или родия(III) не было выделено непосредственно из азотнокислых растворов. Так, соли гомолептических нитратокомплексов платины и палладия были получены с использованием в качестве среды сжиженных оксидов азота. В отличие от таких экзотических систем, приготовление практически важных нитратных прекурсоров МПГ и их использование непосредственно связано с водными растворами азотной кислоты. Таким образом, важнейшим является вопрос изучения состояния МПГ в водных растворах минеральных кислот, по возможности неразрушающими методами.

### 1.7. О методах исследования состояния МПГ в растворах

Принципиальное отличие исследований в растворе заключается в сосуществовании в таких средах нескольких форм металла, находящихся в равновесии. В такой ситуации применение *недифференцирующих* методов со *слабой специфичностью* не позволяет *a priori* установить состав такого раствора (количество и соотношение комплексных форм в растворе), поэтому рассматриваемые данные носят интегральный характер, то есть, включают информацию сразу обо всех частицах в растворе. Например, в случае исследования азотнокислых растворов МПГ методом электронной спектроскопии, полосы поглощения различных комплексных частиц в результате близости их строения и природы электронных переходов локализуются в одной спектральной области, налагаются друг на друга и, кроме того, перекрываются с мощными полосами поглощения азотной кислоты. К таким слабоспецифичным спектральным методами (относительно описываемых объектов) можно также отнести спектроскопию комбинационного рассеяния. Данные о локальной атомной структуре металлических центров, полученные методами EXAFS и малоугловой дифракции также попадают в эту категорию, поскольку представляют суперпозицию разных состояний металла в образце. В случае применения таких методов становится необходимым предварительное разделение или извлечение из растворов отдельных форм, что не всегда возможно.

В указанном свете выгодно отличается спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Этот метод обладает высокой специфичностью за счет сильного различия положения сигналов даже близких по строению частиц и является наиболее информативным для исследования комплексообразования и распределения форм металлов в растворе, в особенности в тех ситуациях, когда и атомы лиганда и центральный атом имеют ядерный магнитный спин [266]. Метод ЯМР является неразрушающим, зачастую не требует дополнительных вмешательств в растворы и позволяет исследовать их в реальных концентрационных условиях.

### 1.7.1. Изучение состояния МПГ в растворах методом ЯМР.

Все три рассматриваемых металла имеют стабильные изотопы с магнитным спином ядра ( $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), поэтому для них возможна регистрация спектров ЯМР (см. **Таблицу 2**). Относительная чувствительность ядер  $^{195}\text{Pt}$  сравнительно высока (сопоставима с чувствительностью ядер  $^{13}\text{C}$ ), что в сочетании с широким диапазоном химических сдвигов (более 10000 м.д.), наблюдающемся для соединений платины, делают этот метод чрезвычайно информативным. В случае родия осложняющим фактором является низкая чувствительность ядра  $^{103}\text{Rh}$ , однако это компенсируется его 100% природным содержанием и при достаточно высоких концентрациях металла в растворе (не менее 0.01M) регистрация спектров происходит в разумное время. Ядро  $^{105}\text{Pd}$  имеет спин 5/2 и как следствие обладает характерным для квадрупольных ядер высокой скоростью релаксации и чрезвычайно широким сигналам в спектре. В этой связи ЯМР  $^{105}\text{Pd}$  нашел лишь ограниченное применение, для исследования высокосимметричных ионов (например,  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ ). В то же время, используя для регистрации спектров ЯМР ядра атомов, находящихся в лигандах (см. **Таблица 2**), для растворов палладия также можно получить детальную информацию о существующих в них комплексных формах.

**Таблица 2.** Свойства стабильных изотопов МПГ, ядра которых имеют магнитный спин, и применяемых в ЯМР, а также свойства ядер атомов лигандов, упоминаемых в работе

Ядро	Природное содержание	Чувствительность, относительно $^1\text{H}$	Спин
$^{105}\text{Pd}$	22.33	$1.13 \cdot 10^{-3}$	5/2
$^{195}\text{Pt}$	33.83	$1.04 \cdot 10^{-2}$	1/2
$^{103}\text{Rh}$	100.00	$3.17 \cdot 10^{-5}$	1/2
$^{13}\text{C}$	1.07	$1.59 \cdot 10^{-2}$	1/2
$^{14}\text{N}$	99.636	$1.01 \cdot 10^{-3}$	1
$^{15}\text{N}$	0.364	$1.04 \cdot 10^{-3}$	1/2
$^{17}\text{O}$	0.038	$2.91 \cdot 10^{-2}$	5/2

Метод ЯМР для исследования комплексов платиновых металлов применялся наиболее широко и систематически в работах групп Ю.А. Буслаева, К. Koch и А. В. Беляева (совместно с М.А. Федотовым). В них были разработаны принципы отнесения сигналов в сложных спектрах, содержащих сигналы от набора сосуществующих в растворах форм. Детальное описание подходов для указанной интерпретации представлено в обзорах и монографиях, а здесь ограничимся лишь кратким описанием этих принципов, нашедших применение и получивших развитие в настоящей работе.

Наиболее удобной является ситуация, когда и центральный атом, и атомы лиганда, связанные или находящиеся в непосредственной близости от первого, являются активными в ЯМР. В этом случае наблюдение характерных картин, возникающих при спин-спиновом

взаимодействии, дает однозначную информацию о числе данных лигандов в координационной сфере металла. Кроме того, даже если спин-спиновое взаимодействие не проявляется, сопоставление спектров ЯМР на ядрах лиганда и металла позволяет установить количество форм в растворе и сделать обоснованные предположения об их составе и строении.

В случае, когда конкретную химическую форму возможно выделить из раствора в индивидуальном виде (соединение) становится возможным прямое отнесение сигнала этой формы по величине х.с., либо методом добавки (англ. *spiking*) - по возрастанию интенсивности сигнала в смеси.

Зачастую выделить конкретную комплексную форму в чистом виде является затруднительным, кроме того, в случае лабильных комплексов равновесие между формами может наступать быстрее времени проведения ЯМР эксперимента. В этом случае удобно рассматривать всю совокупность наблюдающихся сигналов с точки зрения проявления характерных закономерностей. В спектроскопии ЯМР на ядрах центрального атома для систем октаэдрических или плоскоквдратных комплексов  $[MA_nV_{m-n}]$  ( $m = 6$  и  $4$  соответственно), применяется два подхода, которые базируются на представлении х.с. конкретной формы в виде линейной суперпозиции инкрементов, соответствующих 1) парам лигандов (А-А, А-В и В-В, три пары для  $m = 6$ , две пары для  $m = 4$ ), находящихся в транс-положении относительно друг друга, или 2) парам лигандов, расположенных в цис-положении (12 пар для октаэдрических комплексов, 4 пары для  $m = 4$ ). Достаточно часто в указанных рядах  $[MA_nV_{m-n}]$  х.с. для центрального атома носит близкий к линейному характер по отношению  $n$ , в особенности при учете различий возникающих для *транс*- и *цис*-изомеров комплексов одного брутто состава. Так, в работах группы К. Кош для гидроксогоалогенидных серий  $[Pt(OH)_{6-n}Hal_n]^{2-}$  ( $Hal = Cl$  и  $Br$ ) показано, что при усреднении положения сигналов *транс*- и *цис*-изомеров связь между количеством лигандов ( $n$ ) в координационной сфере и химическим сдвигом формы в спектре ЯМР на ядрах  $^{195}Pt$  более точно отражает квадратичная зависимость. В то же время, при отдельном рассмотрении рядов последовательного замещения только в *цис*- или в *транс*-положение наблюдается линейная зависимость химического сдвига ( $^{195}Pt$ ) от  $n$ . Обычно начальное и конечное значение х.с. в сериях  $[MA_nV_{m-n}]$  известно, поскольку гомолептические комплексные формы ( $[MA_m]$  и  $[MV_m]$ ) выделить проще, чем смешеннолигандные. Таким образом, применяя модели парной аддитивности к наблюдаемой серии сигналов и сравнивая их сходимость с экспериментальными данными путем МНК-анализа, становится возможным провести отнесение этих сигналов к конкретным формам.

Принцип парной аддитивности был теоретически обоснован в работе Владимирова и Малиновского [267]. В рамках теории возмущения, они показали, что при замене заместителей А при центральном атоме М в молекулах вида  $MA_4$  на заместители В, х.с. М претерпевает изменение, которое может быть представлено в виде суммы двух вкладов: аддитивного и парного. Аддитивный вклад соответствует линейному изменению х.с. в ряду замещения  $MA_{4-n}B_n$ , в то время как парная составляющая соответствует взаимному влиянию заместителей (А-А, А-В и В-В). Таким образом, если принять за начало отсчета х.с. М в молекуле  $MA_4$  (при этом парные взаимодействия А-А будут равны нулю) то х.с. молекул  $MA_{4-n}B_n$  можно представить в виде суммы инкрементов, соответствующим реализующимся в молекуле парам А-В и В-В.

Здесь следует отметить, что теоретические выкладки в работе Владимирова и Малиновского [267] выполнены для тетраэдрических молекул ( $M = C, Si$ ), где все парные взаимодействия являются эквивалентными – не возникает особенностей связанных с *цис*- и *транс*-изомерией. Однако, при переносе этой теории на октаэдрические комплексы, следует учитывать все взаимодействия: как для *цис*-пар лигандов, так и для пар лигандов расположенных друг напротив друга (*транс*-пары). В литературе два этих типа взаимодействий рассматривают отдельно, в рамках двух упомянутых выше моделей. При этом показано, что для элементов основных групп более эффективным является модель *цис*-взаимодействий, в то время как для ядер переходных металлов более точную предсказательную силу имеет модель *транс*-взаимодействия. Попыток применить объединенную модель не проводилось, что, в по всей видимости, послужило причиной невозможности в ряде систем объяснить экспериментальные данные.

В работах М.А. Федотова и А.В. Беляева при наблюдении ЯМР спектров комплексов на ядрах лигандов для описания взаимного влияния лигандов на химический сдвиг введен термин координатного сдвига [268]. Этим термином описывается тот факт, что химические сдвиги для ядер лигандов в наибольшей степени определяются типом лиганда, расположенного на *транс*-координате к исследуемому. Например, в спектре ЯМР для ядер лигандов А в комплексах  $[MA_nB_{m-n}]$  будут выделяться две группы сигналов, относящиеся к координатам А-М-А и А-М-В. Различия х. с. внутри двух групп будут существенно меньше и определяются взаимным расположением остальных лигандов.

Математическая реализация этого подхода для количественного анализа спектров комплексов на ядрах лигандов получил название «Dean-Evans relation» по фамилиям его разработчиков [269–271]. Она заключается в том, что химический сдвиг ядра, входящего в состав одного из выбранных лигандов А, для комплексов вида  $[MA_nB_{m-n}]$  представляется в виде суперпозиции

$$\delta(A) = pC + qT, \quad (25)$$

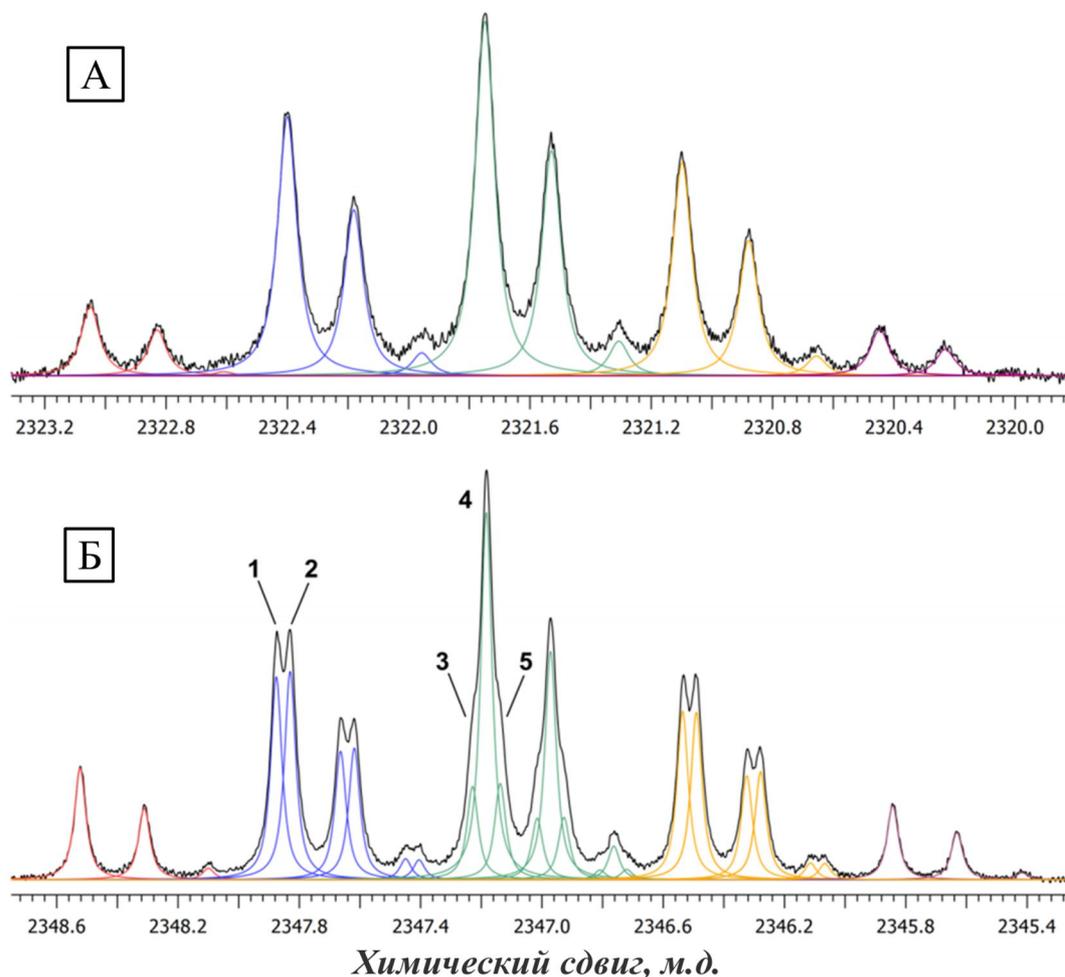
где  $p$  и  $q$  - число лигандов  $B$ , находящихся в *цис*- и *транс*-положении к выбранному лиганду  $A$  соответственно, а  $C$  и  $T$  - эмпирические константы. За начало координат принимают положение х.с. для ядер лиганда  $A$  в гомолептическом комплексе  $[MA_m]$ . Как видно подход Dean-Evans в своей основе также базируется на теории парной аддитивности Владимирова и Малиновского и для применения требует построения моделей предположительного отнесения сигналов.

В то же время, для ядер  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{103}\text{Rh}$ , отличающихся высокой чувствительностью к ближайшему окружению, возможно непосредственное отнесение наблюдаемых сигналов к формам с конкретным брутто-составом  $[MA_nB_{m-n}]$ . Это реализуется при использовании частичного изотопного замещения атомов, чаще всего донорных атомов, в лигандах ( $A$  или  $B$ ). *Изотопологи* – комплексные частицы, имеющие один брутто-состав, но различающиеся изотопным составом атомов, имеют близкие, но различимые величины х.с., в особенности для чувствительных ядер. Так, при наличии в растворе комплексов  $[MA_5B]$  и  $[MA_5B^*]$  где лиганды  $B$  и  $B^*$  имеют один состав, но содержат разные изотопы одного из атомов (в наилучшем случае донорного атома), в спектре ЯМР на ядрах  $M$  будут наблюдаться два близкорасположенных сигнала с соотношением интенсивностей, равным отношением мольных долей комплексов  $[MA_5B]$  и  $[MA_5B^*]$ . Различие положения сигналов для частиц  $[MA_5B]$  и  $[MA_5B^*]$  называют изотопным сдвигом, и эта величина с достаточной точностью сохраняется для конкретного набора лигандов. В общем случае для комплексов вида  $[MA_{m-n}B_n]$  частичное изотопное замещение в лигандах  $B$  (замена на  $B^*$ ) приведет к появлению  $n+1$  сигнала, соответствующих всем возможным изотопологам (см. в качестве примера **Рисунок 26**). Таким образом, подсчет числа наблюдающихся в данной группе сигналов непосредственно дает информацию о брутто-составе комплексной частицы.

При выполнении условий максимального сужения линий ЯМР и использовании высокопольных спектрометров удастся наблюдать и различия в х.с. для частиц одного изотополога с различным пространственным расположением изотопнообогатенных лигандов – *изотопомеров*. Рассмотрение профилей сигналов, возникающих в результате проявления изотопомерии, позволяет в ряде ситуации указать геометрическое строение комплекса, к которому относится выбранный сигнал.

Яркий пример можно найти в работе группы К. Koch [213], в которой приведены спектры частиц *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  и *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ , содержащих изотопы кислорода  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  в приблизительно равном соотношении (**Рисунок 40**). Спектры обеих частиц содержат практически идентичные картины, возникающие в результате наложения эффектов от одновременного присутствия пар изотопов  $^{35/37}\text{Cl}$  и  $^{16/18}\text{OH}$ , при этом величина

изотопного сдвига для пары изотопов кислорода (0.7 м.д.) существенно больше таковой величины для изотопов хлора (около 0.2 м.д.). Важным отличием спектра *цис*-изомера является проявление в нем сигналов изотопомеров для тех изотопологов, в которых присутствуют оба изотопа кислорода, например  $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_2(^{16}\text{OH})_3(^{18}\text{OH})]^{2-}$ .



**Рисунок 40** Тонкая структура сигналов ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  частиц *транс*- $[\text{Pt}^{35/37}\text{Cl}_2(^{16/18}\text{OH})_4]^{2-}$  (А) и *цис*- $[\text{Pt}^{35/37}\text{Cl}_2(^{16/18}\text{OH})_4]^{2-}$  (Б) при соотношении изотопов  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O} = 55/45$ , содержание изотопов хлора – природное. Группы сигналов, соответствующие одному  $^{16/18}\text{O}$  изотопологу отмечены цветом. Адаптировано из [213].

Этот эффект объясняется тем, что для таких изотопологов имеются изотопомерные формы, которые отличаются расположением атомов  $^{18}\text{O}$  относительно атомов хлора и, за счет чего, имеют отличающийся х.с. В то же время, для *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  эта ситуация не реализуется, поскольку все атомы кислорода в комплексе расположены симметрично по отношению к атомам хлора. Эффект, однако, очень чувствителен к окружению атома в целом, например, он не наблюдается для серии аквакомплексов  $[\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{4-n}$  и, кроме того, требует четкого выполнения всех условий максимального сужения резонансных линий.

Представленные выше подходы для идентификации сигналов ЯМР в системах сосуществующих комплексных форм являются взаимодополняющими и, при использовании изотопнообогащенных реагентов, позволяют получить детальную информацию о комплексообразовании металлов в растворах. Возникающие сложности при интерпретации спектров могут быть эффективно решены путем привлечения данных других методов (ИК, КР, EXAFS), а также химическим синтезом индивидуальных соединений.

Применительно к задачам данного исследования важно, что комплексные соединения платины(IV)/(II) и родия(III) являются кинетически инертными, поэтому для получения достоверной информации следует наблюдать эволюцию форм в растворе от момента его приготовления с четким пониманием вводимых исходных форм металла.

Прекрасной иллюстрацией такого подхода являются работы групп L. Elding и T. Appleton, которые на примере комплексов Pt(II) наглядно показали, что аквакатионы металлов являются наиболее удобными стартовыми формами для получения комплексов с анионами оксокислот. Растворение гидроксида в соответствующей кислоте приводит изначально к формированию акваиона металла. При высокой концентрации анионов процесс аниации аквакомплексов, который можно исследовать современными физико-химическими методами, непосредственно приводит к образованию оксоанионных комплексов, в том числе гомолептических. Такой подход, перенесенный на растворы нитрата платины(IV), родия(III) и палладия(II) позволит составить комплексную картину процессов, происходящих в этих важных с практической точки зрения объектах. Кроме того, систематические исследования щелочного гидролиза хлорокомплексов родия и платины, проведенные по мотивам исследования Li с коллегами [225], являются необходимыми для понимания накопления хлорид-ионов в гидроксидах – стартовых платформах для синтеза не только нитратов, но и соединений МПГ с анионами других оксокислот.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

Данная работа, в части получения и исследования растворов МПГ, синтеза и изучения строения соединений, а также (частично) исследований полученных каталитических материалов выполнялась в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Большая часть испытаний активности приготовленных катализаторов и их морфологии была выполнена в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, а эксперименты для исследования первичных фотопроцессов в растворах нитратокомплексов платины выполнены сотрудниками Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. Далее кратко представлены методики, использованные в работе для приготовления основных объектов исследования – растворов МПГ, а также описана приборная база, на которой производили изучение этих объектов. Методики синтеза индивидуальных соединений МПГ – оксоанионных комплексов, а также аква- и гидроксокомплексов, разработанные в ходе выполнения работы, приведены в Приложении.

### 2.1. Методики приготовления растворов и исследования комплексообразования МПГ

В качестве стартовых форм МПГ использовали металлический палладий ( $\text{Pd}^0$ ), хлорид родия ( $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 38.7 вес. %), тетрахлоуплатинат(II) калия ( $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ) и гексахлоуплатиновую кислоту ( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 39.1 вес. % Pt) производства ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова». Концентрированные (насыщенные) растворы щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) готовили из твердых гранулированных препаратов квалификации «х.ч.» и выдерживали не менее 7 дней перед использованием для отделения от осадка карбонатов. Для приготовления растворов использовали азотную кислоту и серную кислоты квалификации «ос.ч.» Растворы кислот и щелочей требуемой концентрации готовили разбавлением, точную концентрацию устанавливали титриметрическим методом с бифталатом калия в качестве первичного стандарта. Остальные реагенты, используемые в работе, имели квалификацию не ниже «х.ч.».

Для проведения исследований методом ЯМР на ядрах  $^{15}\text{N}$  использовали обогащенную изотопом  $^{15}\text{N}$  азотную кислоту производства Sigma–Aldrich (98 ат.%  $^{15}\text{N}$ ) с концентрацией 10,0 М. Аликвоту обогащенной азотной кислоты смешивали с рассчитанным объемом концентрированной азотной кислоты (природное содержание) (15,9 М), так чтобы доля изотопа была не ниже 30 ат.%. Затем полученный раствор (максимальная концентрация  $\text{HNO}_3$  около 14 М, точное значение устанавливали титриметрически) разбавляли до достижения желаемой общей концентрации азотной кислоты и использовали для приготовления растворов МПГ.

В работе также использовали воду, обогащенную изотопом  $^{18}\text{O}$  (98 ат.%) производства ООО «Центр Молекулярных Исследований» (г. Санкт-Петербург, Россия) и углекислый газ, обогащенный изотопом  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{CO}_2$ , содержание  $^{13}\text{C}$  99.9 ат.%), произведенный на АО «ПО ЭХЗ» (г. Зеленогорск, Россия).

Для поддержания температуры в процессе приготовления растворов (там, где необходимо) а также при выдерживании и исследовании растворов использовали криотермостат КРИО-ВТ-12 с точность поддержания  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ , производства ОАО Термекс (г. Томск, Россия), а также водяной термостат WB-4MS с точность поддержания температуры  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  производства Biosan (г. Рига, Латвия).

### **2.1.1. Исследование щелочного гидролиза $[\text{RhCl}_6]^{3-}$**

Исходные растворы  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (аналогично для  $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ ) готовили из точной навески в ледяной воде и хранили в течение эксперимента при температуре  $2\pm 1^\circ\text{C}$ . Для изучения процесса замещения хлоридных лигандов аликвотные части полученного раствора смешивали с водными растворами щелочами (чаще всего KOH или NaOH) требуемой концентрации при фиксированной температуре ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ). Ионную силу поддерживали постоянной ( $I = 1.1 \text{ M}$ ) добавлением соответствующего количества  $\text{NaNO}_3$ . Кинетику протекающих в растворах (А) превращений изучали путем регистрации электронных спектров поглощения или поглощения света на фиксированной длине волны против эквивалентных растворов, содержащих только NaOH и  $\text{NaNO}_3$  (растворы сравнения). Для каждого исходного раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , регистрировали 3-4 кинетические кривые.

Для исследования процесса поликонденсации гидроксокомплексов родия растворы типа А выдерживали при  $18^\circ\text{C}$  в течении не менее 30 мин для полного превращения  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Приготовленные таким образом растворы термостатировали в ячейке спектрометра при требуемой температуре  $30\text{-}70^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ), и регистрировали спектры поглощения. Для исследования продуктов поликонденсации методами КЗЭ, ВЭЖХ и ЭСМС растворы выдерживали при заданной температуре в полипропиленовых емкостях в термостате (WB-4MS), а в требуемые моменты процесс останавливали быстрым охлаждением с добавлением 2-кратного мольного избытка  $\text{SrCl}_2$  (насыщенный раствор). Твердый продукт - смесь стронциевых солей, отделяли на мелкопористом мембранном фильтре (ПТФЕ, 0.2 мкм), промывали водой до pH 7, сушили в вакууме. Перед проведением анализа указанными методами, полученную смесь гидроксородатов(III) стронция растворяли в 0.1 M  $\text{HClO}_4$ .

### 2.1.2. Исследование азотнокислых растворов родия

Для приготовления азотнокислых растворов родия применяли три метода, которые, при одинаковых концентрационных условиях, демонстрировали практически идентичное распределение родия по комплексным формам.

- 1) Растворение активного гидроксида родия в азотной кислоте требуемой концентрации. Гидроксид родия для этих экспериментов готовили а) быстрой нейтрализацией щелочных растворов  $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ , достигших полноты перехода родия в форму  $[Rh(OH)_6]^{3-}$  (см. пункт выше) или б) осаждением аммиаком из растворов соли  $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$  (синтезирована по методике [272]). В обоих случаях осаждение активного гидроксида проводили в ледяной бане, осадки гидроксида отделяли на мелкопористом мембранном фильтре (ПТФЕ, 0.2 мкм) тщательно отмывали ледяной водой (5°C). Растворению подвергали сырые осадки, не допуская их полного высыхания на фильтре.
- 2) Растворение навески  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  в азотной кислоте. Порошки соли  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  готовили как указано в п. 2.1.2.1 из раствора  $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ , достигшего полноты перехода родия в форму  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ . После смешения реагентов в ледяной бане, полученную суспензию выдерживал 1 ч при 0°C и затем, путем центрифугирования (4500 об/мин), отделяли осадок  $Sr(NO_3)_2$  от исследуемого раствора.
- 3) Растворение в азотной кислоте навески соли  $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$ . При большом избытке азотной кислоты наличие в растворе серной кислоты не приводит к образованию дополнительных комплексных форм (по данным ЯМР  $^{103}Rh$ ).

Комплексообразование родия в азотнокислых растворах изучали методами ЯМР на ядрах  $^{103}Rh$ ,  $^{15}N$ ,  $^{17}O$ . Для установления равновесия приготовленные растворы выдерживали 35 ч в закрытых емкостях в термостате (Biosan WB-4MS) при температуре 80°C. В ходе выдерживания растворы периодически доставали, охлаждали до комнатной температуры и исследовали методом ЯМР. Во всех трех случаях концентрацию родия в азотнокислых растворах задавали навесками исходных солей  $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$  и  $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$ , а точное значение устанавливали методом АЭС ИСП.

### 2.1.3. Исследование азотнокислых растворов палладия

Готовили раствор нитрата палладия путем растворения точной навески металлического палладия (100-1500 мг) в концентрированной азотной кислоте (15.9M, ОСЧ). Полученный раствор испаряли в вакууме при температуре около 30°C. Образующийся твердый продукт, содержащий преимущественно нитрат палладия(II) и следы азотной кислоты (не более 5% по массе, по данным ТГА) растворяли в азотной

кислоте требуемой концентрации, обогащенной изотопом  $^{15}\text{N}$ . Приготовленные таким образом растворы исследовали методом спектроскопии  $^{15}\text{N}$  ЯМР и КР.

#### **2.1.4. Исследование азотнокислых растворов платины(II)**

Исходным реагентом для приготовления растворов служил *гидроксид платины(II)*, который был получен по следующей оригинальной методике. *Навеску  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (1.00 г) растворяли в 8 мл 12 М КОН и полученный раствор кипятили в течение 5 минут. Цвет раствора при нагревании менялся с красного на зеленовато-желтый. Раствор охлаждали до  $-20^\circ\text{C}$  и удаляли осадок  $\text{KCl}$  с помощью вакуумной фильтрации (стеклянный фильтр, пор. 16). В полученный охлажденный раствор добавляли расчетный объем предварительно охлажденной азотной кислоты (35 мл, 2,8 М), при этом температуру поддерживали с помощью ледяной бани. рН раствора доводили до  $6,0 \pm 0,2$  путем добавления растворов азотной кислоты или КОН. Белый осадок  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  отделяли фильтрованием на мембранном фильтре (ПТФЕ, 0.2 мкм), промывали на фильтре последовательно ледяной водой, ацетоном и высушивали в токе воздуха. Выход 90 %. Между экспериментами образцы  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  хранились в морозильной камере ( $-18^\circ\text{C}$ ) для предотвращения разложения.*

Навеску (50-250 мг) гидроксида платины(II) растворяли в охлажденной до  $5^\circ\text{C}$  азотной кислоте требуемой концентрации, при необходимости использовали обогащенную изотопом  $^{15}\text{N}$  азотную кислоту. Полученные растворы исследовали методом спектроскопии ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{15}\text{N}$ , КР и ЭСП непосредственно после приготовления – задержка до начала измерений составляла не более 2 мин.

#### **2.1.5. Исследование щелочного гидролиза $[\text{PtCl}_6]^{2-}$**

Для изучения динамики форм платины методом  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР растворы готовили непосредственно из твердых образцов  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и растворов  $\text{NaOH}$  соответствующей концентрации. Навеску соли помещали в термостатируемую ЯМР-ампулу, затем добавляли раствор  $\text{NaOH}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и полностью растворяли соль с помощью вихревого смесителя (ИКА Lab Dancer). Ампулу переносили в предварительно термостатированный спектрометр и начинали запись данных (общее время задержки между смешиванием компонентов и началом измерений составляло  $\sim 2$  мин). Аналогичную методику применяли для экспериментов с использованием спектроскопии КР, за исключением того, что раствор готовили в пробирке, а затем переносили в кварцевый капилляр для измерений.

Для кинетических исследований методом ЭСП растворы готовили из водного раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}(\text{Pt}) \sim 0.25 \text{ М}$ ) и  $\text{NaOH}$  соответствующей концентрации. Ввиду

светочувствительности, все растворы готовили в темноте или при неактивном освещении (красная лампа). Исходные растворы NaOH и  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  деаэрировали потоком аргона и хранили между измерениями в герметично закрытых сосудах. Точную концентрацию Pt в исходном растворе определяли колориметрическим методом с хлоридом олова(II). Из-за неточности объемных измерений для концентрированных растворов NaOH вследствие высокой вязкости, растворы готовили по массе, а конечные концентрации пересчитывали по плотности растворов. Точную аликвоту (несколько десятков мкл, калибровка микропипетки по весу) раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  взвешивали в кварцевой кювете, термостатировали до нужной температуры непосредственно в спектрофотометре. Добавляли аликвоту предварительно термостатированного раствора NaOH, интенсивно перемешивали раствор стеклянной палочкой, закрывали кювету крышкой из ПТФЭ и начинали регистрацию спектров или величины поглощения. Точное количество добавленного NaOH определяли взвешиванием после измерений.

#### **2.1.6. Исследование азотнокислых растворов платины(IV)**

В работе использовали *гидроксид платины(IV)* ( $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ ) полученный по следующей оптимизированной методике. В кварцевый стакан объемом 25 мл вносили 2.50 г  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и при охлаждении осторожно добавляли концентрированный бескарбонатный раствор NaOH (40%) так, чтобы мольное отношение  $\text{OH}^-:\text{Pt}$  составляло 12 (около 4.5 мл). Общий объем смеси доводили дистиллированной водой до 12 мл, накрывали часовым стеклом и нагревали при температуре кипения ( $102 \pm 1^\circ\text{C}$ ) в течение 3 ч, избегая выбросов или толчков жидкости. После этого смесь охлаждали, осадок  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  отделяли на стеклянном пористом фильтре (пор. 16), промывали метанолом и высушивали в токе воздуха. Свежеполученную соль (около 1.50 г) растворяли в 100 мл теплой воды ( $40^\circ\text{C}$ ), пропускали раствор через мембранный фильтр (ПТФЭ, 0,2 мкм) для удаления нерастворимых примесей, охлаждали до  $10^\circ\text{C}$ , после чего, при интенсивном перемешивании, добавляли ледяную уксусную кислоту до достижения pH равного 6,5. Образовавшийся осадок  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  отделяли на мембранном фильтре (ПТФЭ, 0,2 мкм), промывали последовательно водой, этанолом и ацетоном, и сушили в токе воздуха. Выход составляет около 1.15 г (77% относительно введенного  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

Для приготовления азотнокислых растворов платины(IV) к точному объему азотной кислоты требуемой концентрации (обычно от 5,0 до 15,9 М), охлажденной до  $T = 10^\circ\text{C}$ , при постоянном перемешивании добавляли навеску  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ , вычисленную на основании выбранной концентрации платины (0.1-1 М). Продолжали перемешивание до полного растворения твердого вещества (около 5 мин) при постоянной температуре ( $10^\circ\text{C}$ ).

Приготовленные таким образом растворы переносили в ампулы и исследовали методом ЯМР при выбранной температуре. При необходимости предварительное выдерживание растворов при фиксированной температуре осуществляли в водяном термостате (WB-4MS).

#### **2.1.7. Исследование сернокислых растворов платины(IV)**

Для приготовления сернокислых растворов платины(IV) к точному объему серной кислоты требуемой концентрации (от 3 до 16 М с шагом 1 М), охлажденной до  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , при постоянном перемешивании добавляли навеску гидроксида платины(IV), необходимую для получения выбранной концентрации платины (0.1-1 М). Продолжали перемешивание до полного растворения твердого вещества при постоянной температуре ( $10^{\circ}\text{C}$ ), на что требовалось не более 10 мин, исключая раствор с концентрацией 7 М, где осадок сульфата растворялся полностью только через сутки. Приготовленные растворы переносили в ампулы и исследовали методом ЯМР.

Аналогично готовили растворы для исследования образования частиц гидратированного оксида платины, исключая концентрацию платины, которая в этом случае варьировалась от 0.001 до 0.1 М, и серной кислоты (1-3 М).

Выдерживание растворов при фиксированной температуре для достижения частичного равновесия или полноты гидролиза (в случае образования  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) осуществляли в водяном термостате.

#### **2.1.8. Исследование карбонатных и гидрокарбонатных растворов платины(IV)**

Для приготовления гидрокарбонатных растворов применяли два подхода:

1) К водному раствору гидрокарбоната калия, при постоянном перемешивании добавляли навеску гидроксида платины(IV) до полного растворения твердой фазы (около 5 мин). Растворение проводили в закрытых флаконах, и концентрацию  $\text{KHCO}_3$  использовали в диапазоне 0,50–3,28 М (наибольшее значение соответствует насыщенному раствору). Соотношение  $\text{KHCO}_3:\text{Pt}$  составляло не менее 7 ( $C(\text{Pt}) = 0,1-0,5 \text{ М}$ ), в противном случае полное растворение не достигается. Для растворов с высокой концентрацией Pt (выше 0,25 М) процесс растворения протекает относительно медленно, и требуется длительное перемешивание (около 10 мин для 0,5 М раствора) для полного растворения твердой фазы. Аналогично готовили растворы в водном растворе карбоната калия (карбонатные растворы).

2) Навеску  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  растворяли в фиксированном объеме KOH соответствующей концентрации ( $C(\text{Pt}) = 0.1-1 \text{ М}$ ,  $C(\text{KOH}) = 0.5-3.2 \text{ М}$ ). В приготовленный раствор с постоянной скоростью (1 мл в минуту) вводили газообразный  $\text{CO}_2$ . Количество пропущенного  $\text{CO}_2$  во всех случаях измеряли с помощью шприца; как правило,

использовали небольшой молярный избыток  $\text{CO}_2$  по отношению к количеству  $\text{KOH}$ , при необходимости, однако процесс прерывали и производили исследование системы на промежуточных ступенях. Для исследования методом ЯМР исходный раствор  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в  $\text{KOH}$  помещали непосредственно в ампулу, а  $\text{CO}_2$  вводили с помощью шприца, снабженного тефлоновой трубкой, которая проходила через пластиковый колпачок и опускалась до дна ампулы. В ряде экспериментов использовали обогащенный изотопом  $^{13}\text{C}$  углекислый газ, который отбирали из баллона шприцем через соответствующий переходник. Аналогично готовили гидрокарбонатные растворы для исследования образования частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , исключая концентрацию платины, которая в этом случае варьировалась от 0.001 до 0.1 М.

## 2.2. Приготовление гетерогенных катализаторов

Для приготовления каталитических материалов с использованием полученных соединений применялись три основных метода, которые далее будут описаны в обобщенном виде.

В качестве материалов носителей выступали оксид титана(IV) (Degussa, P25), оксид алюминия (Puralox), диоксид церия (получен термолизом нитрата церия(III)), оксид кремния(IV) (Аэросил А-380) графитоподобный нитрид углерода (получен термолизом комплекса меламина-циануровая кислота), гидроксид никеля (получен осаждением из раствора нитрата никеля щелочью).

Композитный носитель  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  готовили следующим образом. Нитрат никеля растворяли в минимальном количестве ацетона (около 1 мл/г), затем добавляли порошок  $\text{SiO}_2$ . Полученную суспензию тщательно перемешивали, удаляли растворитель потоком воздуха при постоянном перемешивании. Сухой продукт вносили в избыток водного раствора  $\text{NaOH}$  (0.2 М) и перемешивали 30 мин. Отделяли центрифугированием твердую фазу, промывали водой до значения  $\text{pH} = 7$  промывных вод, затем трижды ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре 24 ч. Аналогично готовили и другие композитные материалы  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{носитель}$ .

### 2.2.1. Сорбционный метод

Эта методика применялась для приготовления катализаторов с использованием в качестве исходных соединений солей  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  и  $[\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{-crown-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu^3\text{-OH})_2(\mu^2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$ , растворимых в таких органических растворителях как ацетон и ацетонитрил.

Порошок материала-носителя диспергировали в ацетоне (в ряде ситуаций использовали ацетонитрил), суспензию перемешивали в течении 5 минут с периодической

обработкой ультразвуком. К полученной дисперсии добавляли свежеприготовленный раствор выбранной соли МПГ в ацетоне (или ацетонитриле). Общую концентрацию МПГ выбирали в диапазоне  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  М, так чтобы при полной сорбции содержание металла в материале составляло выбранное значение (обычно в диапазоне 0.01-2 вес. %). Суспензию перемешивали в течении 24 ч, после чего отделяли твердую фазу фильтрованием на мембранном фильтре (ПТФЕ, 0.45 мкм), сушили потоком воздуха и прокаливали при температуре 80-250°C в вакууме или воздушной атмосфере. Точное содержание МПГ определяли методом АЭС-ИСП.

Для нанесения платины из раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  использовали вариант сорбционного метода с промотированием светом, для чего суспензию, в процессе сорбции, дополнительно облучали синей светодиодной лампой (455 нм, 15 Вт). В этом случае нанесение проводили в цилиндрическом термостатированном реакторе (15,00 °С) с кварцевым окном для лампы.

### **2.2.2. Пропитка «по влагоемкости»**

К навеске материала-носителя по каплям при интенсивном перемешивании добавляли раствор соли  $[\text{H}_3\text{O}\cdot 18\text{-crown-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu^3\text{-OH})_2(\mu^2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  в ацетоне: объем раствора рассчитывали из емкости материала-носителя (измерялась заранее), а навеску соли из целевого содержания платины. После процедуры пропитки, высушивали материал на воздухе при 100°C (16 ч) и затем прокаливали в трубчатой печи в токе обезпыленного воздуха или инертного газа (Ar) при выбранной температуре (200-450°C). Содержание платины подтверждали методом АЭС-ИСП.

### **2.2.3. Метод осаждения в виде малорастворимого осадка**

Этот подход применяли для нанесения гидроксородатов на оксид алюминия. В щелочном растворе содержащем  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  или смеси полиядерных гидроксокомплексов родия(III) ( $C(\text{Rh}) = 5 \cdot 10^{-3}$  М) при тщательном перемешивании суспендировали оксид алюминия (около 1 г). К полученной дисперсии по каплям добавляли водный раствор нитрата ЩЗМ (90 мг в 20 мл) при постоянном перемешивании. Твердую фазу отделяли фильтрованием, тщательно промывали дистиллированной водой для удаления NaOH и сушили в вакууме при комнатной температуре. Содержание родия (около 2 мас.%) устанавливали методом АЭС ИСП.

### **2.2.4. Гидролитическое осаждение $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$**

Этот метод применяли для приготовления катализаторов, содержащих платину на том или ином носителе, при использовании в качестве стартовых реагентов гидкарбонатных

или сернокислых растворов гидроксида платины(IV). Порошок требуемого носителя суспендировали в сернокислом ( $C(H_2SO_4) = 1-2 \text{ M}$ ) или гидрокарбонатном ( $C(KHCO_3) = 1 \text{ M}$ ) растворе  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  ( $C(Pt) = 0,005-0,05 \text{ M}$ ) при постоянном перемешивании. Закрытую виалу с суспензией помещали в сухой термостат и, продолжая перемешивание, нагревали и выдерживали при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч для достижения полноты осаждения  $PtO_2 \cdot xH_2O$ . Твердую фазу отделяли фильтрованием на ПТФЕ мембрану (0.22 мкм), промывали водой, ацетоном и высушивали в токе воздуха. При необходимости, полученные материалы прокаливали в токе инертного газа, обеспыленного воздуха или водорода. Аналогично готовили биметаллические катализаторы Pt-Ni/носитель ( $M = Pt, Pd$ ) используя гидрокарбонатные растворы платины(IV) и композитный материал Ni(OH)<sub>2</sub>/носитель, который получали как было указано ранее.

### 2.3. Аппаратура и методы исследования

#### 2.3.1. ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре AVANCE III 500 (Bruker) используя параметры, приведенные в **Таблице 1** (типичные значения). В работе использовали 5-мм широкополосный датчик. Жидкие образцы помещали в ампулы из боросиликатного стекла. Спектры ЯМР для твердых образцов с вращением под магическим углом (ВМУ) регистрировали с тем же датчиком, в 4-мм роторах из диоксида циркония и скоростью вращения от 10000-12000 об/с. Во всех экспериментах температуру образцов поддерживали с точностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  при помощи термостатирующей приставки спектрометра. Если не указано иное, спектры регистрировали при  $25^\circ\text{C}$ . Химические сдвиги в работе приведены в миллионных долях (м.д.) относительно внешних стандартов (см. **Таблица 3**). Обработку данных проводили в программе Bruker TopSpin. Для определения интегральных интенсивностей сигналов профили обработанных спектров ЯМР аппроксимировали суперпозицией профилей Фойгта с помощью программного обеспечения ACD/Laboratories NMR Processor (версия 12.01). Обработку данных ЯМР ВМУ выполняли с помощью программного обеспечения dmfit.

#### 2.3.2. ЭПР-спектроскопия

Спектры ЭПР в непрерывном режиме (X-диапазон) регистрировали при 77 К на спектрометре Varian E-109. Значения g-факторов образцов определяли относительно стандартного сигнала 2,2-дифенилпикрилгидразила (DPPH) с  $g = 2,0036$ . Для оценки концентрации парамагнитных центров использовали навеску пятиводного сульфата меди(II) ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Моделирование спектров ЭПР проводили в программе MATLAB с использованием пакета EasySpin [273].

Таблица 3. Характерные параметры регистрации спектров ЯМР примененные в работе

Ядро	Параметр	Частота, МГц	Длина 90° импульса/ задержка	Спектральное окно, кГц (м.д.) /Количество сканирований	Фактор уширения, Гц	Стандарт
$^1\text{H}$		500,13	9 мкс / 2,5 с	9 (18) / 40	0,1	ТМС
$^{13}\text{C}$		125,76	9 мкс / 18 с	12,5 (100 м.д.) / 6000	1	$\text{CDCl}_3$ ( $^{13}\text{C}$ ),
$^{13}\text{C}$ ВМУ	7.2 мкс / 10 с		50 (620 м.д.) / 6000	50		
$^{15}\text{N}$		50.7	14 мкс/ 100 с	0,6 (10-12 м.д.) / 600	0,1	1 М водный раствора $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ ( $^{15}\text{N}$ )
$^{103}\text{Rh}$		15.94	36 мкс / 15 с	6,5-12,5 (400-800 м.д.) / 400	5	насыщенный раствор $\text{Rh}(\text{acac})_3$ в $\text{CDCl}_3$
$^{195}\text{Pt}$		107,5	15 мкс/ 0,7с	67 (620 м.д.) / $3\text{-}15\cdot 10^3$	1	1.2 М раствор $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ в $\text{D}_2\text{O}$ ( $^{195}\text{Pt}$ ) или 2 М раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в 1 М соляной кислоте
$^{195}\text{Pt}$ ВМУ	17 мкс / 60 с		163 / $1\text{-}10\cdot 10^3$	100		

### **2.3.3. Электронная спектроскопия**

Спектры поглощения растворов в УФ и видимой области, а также кинетику реакций спектрофотометрическим методом регистрировали на однолучевом спектрофотометре UV-vis (PG Instruments T60), оснащенный термостатируемым кюветным отделением с внешним водяным криотермостатом (M01M-XB, Termex), что позволяло поддерживать температуру с точностью  $\pm 0.1$  °C.

### **2.3.4. Масс-спектрометрия**

Масс-спектрометрический анализ соединений с электроспрей ионизацией (МС ЭС) при температуре около 100°C проводили на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 6130 MS с использованием азота в качестве газа-носителя (7 л/мин). Регистрацию ионов (отрицательных и положительных) осуществляли в режиме сканирования в диапазоне масс 100-1500 а.е.м. Пробу анализируемого соединения объемом 5 мкл (раствор в воде/этаноле с концентрацией  $\sim 10^{-4}$  г/мл) вводили в подвижную фазу (ацетонитрил или метанол) с объемным расходом 0.4 мл/мин. Давление на атомайзере поддерживали на уровне 4 атм. Напряжение на капилляре составляло 4000 В, напряжение на фрагменторе - 100 В.

### **2.3.5. ВЭЖХ**

Разделение органических соединений, а также анализ состава растворов аквагидроксикомплексов родия(III) проводили на системе ВЭЖХ Milichrom A-02 ("ЭкоНова", Россия), оснащенной двухлучевым спектрофотометрическим детектором (диапазон длин волн 190-360 нм), в режиме обращенно-фазовой хроматографии (колонка ProntoSIL 120-5-C18AQ, 2×75 мм). Для количественного детектирования использовали ИСП-АЭС спектрометр iCap 6500 Duo (Thermo Scientific, США) с коаксиальным небулайзером. ВЭЖХ-ЭСИ-МС анализ выполняли на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 6130 MS с электроспрей ионизацией (МС ЭС). Исследования проводили в диапазоне масс 100-3000 а.е.м. в режиме сканирования (SCAN).

### **2.3.6. Капиллярный зонный электрофорез**

Эксперименты по капиллярному зонному электрофорезу (КЗЭ) проводили на системе Agilent G1600AX CE (Agilent Technologies, США), оснащенной диодно-матричным УФ-детектором (диапазон 190–600 нм). Детектирование осуществляли при 195 нм (для мономерных форм) и 250 нм (для полиядерных); электронные спектры поглощения регистрировали тем же детектором. Значение pH фонового электролита (BGE) контролировали ионометром Anion-4100 («ИнфраспекАналит», Россия) с комбинированным электродом ESK-10602 («Измерительные приборы», Россия).

### **2.3.7. Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-PM4 (излучение Cu K $\alpha$ , графитовый монохроматор в отражённом пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией) или Bruker D8 Advance (CuK $\alpha$ -излучение, энергодискриминирующей однокоординатный детектор LYNXEYE XE-T). Образцы готовили методом нанесения суспензии в гексане или этаноле на полированную сторону ячейки из плавленого кварца. В качестве внешнего стандарта использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5,4309 \text{ \AA}$ ), подготовленный аналогичным образом.

### **2.3.8. Рентгеноструктурный анализ**

Экспериментальные данные для определения кристаллических структур были получены на дифрактометрах Bruker D8 Venture и Bruker APEX-II CCD при температуре 150 К с использованием Mo-K $\alpha$  излучения ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ), монохроматированного графитом. Коррекция поглощения была выполнена эмпирически с использованием программного обеспечения SADABS [274]. Все расчеты проводились с помощью программного пакета SHELX (версии 97, 2016, 2019) [275]. Кристаллографические данные для полученных в ходе работы соединений приведены в **Таблице П1 в Приложении**.

### **2.3.9. Элементный анализ**

Элементный анализ соединений на содержание водорода, углерода, азота и серы (CHNS) проводили на анализаторе Vario MICRO Cube. Содержание металлов в соединениях, растворах и материалах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) на спектрометре iCAP-6500 (Thermo Scientific) с циклонной распылительной камерой и небулайзером SeaSpray. Твердые образцы перед анализом образцы растворяли в смеси HNO $_3$ /HCl или H $_2$ SO $_4$ /(NH $_4$ ) $_2$ SO $_4$ .

### **2.3.10. Спектроскопия диффузного отражения (ДО)**

Спектры ДО записывали на спектрометре Shimadzu UV-3101 PC с использованием BaSO $_4$  в качестве стандарта отражения. Спектры регистрировали в диапазоне 240-800 нм. Для представления спектров использовали функцию Кубелки-Мунка (К-М).

### **2.3.11. ИК-Спектроскопия**

ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400-4000 см $^{-1}$  на спектрометре Scimitar FTS 2000 с использованием таблеток KBr.

### **2.3.12. КР-спектроскопия**

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали при комнатной температуре на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba) с возбуждением линией 514 нм Ar<sup>+</sup>-ионного лазера или гелий-неонового лазера (632 нм). Измерения проводили в геометрии обратного рассеяния с использованием рамановского микроскопа. Диаметр лазерного пятна составлял 2 мкм (фокусировка осуществлялась объективом LMPlan FL 50×/0.50 Olympus). Спектральное разрешение составляло 3 см<sup>-1</sup>. Мощность излучения лазера на поверхности образца - около 0.2 мВт.

### **2.3.13. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Химический состав образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС/XPS) на электронных спектрометрах SPECS Surface NanoAnalysis GmbH и FLEXPS (Германия). Для спектрометра SPECS использовали полусферический анализатор PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновский источник XR-50 с двойным Al/Mg анодом. В случае FLEXPS применяли анализатор Phoibos 150 с DLD-детектором и источник Al K $\alpha$ -излучения ( $h\nu = 1486.61$  эВ). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ, а вакуум в аналитической камере поддерживали на уровне  $\sim 10^{-10}$  мбар.

Компенсацию заряжения образцов осуществляли различными методами: для SPECS использовали положение пика носителя, а для FLEXPS - электронный пушер с энергией 3 эВ и калибровку по линии C 1s = 284.4 эВ. Обработку всех экспериментальных данных выполняли с использованием программного пакета CasaXPS [35,52]. Анализ данных включал определение концентраций элементов по площади пиков с учетом сечений фотоионизации и длины свободного пробега электронов. Спектры разлагали на компоненты, соответствующие разным химическим окружениям, с вычитанием фона по методу Ширли [51,52]. Аппроксимацию проводили симметричными линиями, представляющими произведение функций Гаусса и Лоренца.

### **2.3.14. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия**

Спектры рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAFS) на L3-краю поглощения платины были получены на пучковых линиях 1D-XRS установки PAL-II (Пхохан, Южная Корея) и BM23 Европейского синхротронного центра ESRF (Гренобль, Франция).

Обработку спектров XAFS проводили с использованием программного обеспечения IFEFFIT [31]. Преобразование Фурье для L3-края Pt выполняли в волновом числе ( $k$ ) диапазоне 3,0–15,0 Å<sup>-1</sup>. Для уточнения локальной атомной структуры МПГ в материалах и соединениях проводили аппроксимацию  $k^3$ - или  $k^2$ -взвешенных функций расширенной

тонкой структуры (EXAFS) в R-пространстве от 1,0 до 4,0 Å. При анализе строения каталитических материалов в качестве начальных моделей использовали структуры металлов и оксидов МПГ из базы данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). В процедуре аппроксимации («подгонки») обычно учитывали до 15 рассеивающих путей, включая двукратное и трехкратное рассеяние.

### **2.3.15. Термогравиметрический анализ (ТГА)**

Исследования проводили на термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter1 (Германия). Образцы массой 10 мг в открытых тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нагревали со скоростью 10 °С·мин<sup>-1</sup> в атмосфере гелия с расходом 30 мл·мин<sup>-1</sup> в температурном диапазоне 30–900 °С. Выделяющиеся газы контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (Германия). Спектрометр был подключен в режиме онлайн к термоанализатору (СТА) через кварцевый капилляр, нагретый до 280 °С. Масс-спектрометр работал с ионизатором электронного удара с энергией 70 эВ. Измерения проводились в режиме сканирования по m/z, где m — масса, а z — заряд молекулы в единицах элементарного заряда, в диапазоне 10–100 а.е.м.

### **2.3.16. Гидродинамический диаметр**

Гидродинамический диаметр частиц PtO<sub>2</sub> определяли с помощью спектрометра динамического светорассеяния NanoBrook Omni (Brookhaven Inst., США). Электрофоретический потенциал (ζ-потенциал) частиц измеряли на том же спектрометре методом электрофоретического светорассеяния при угле рассеяния 15°. Измерения проводили в стандартной электрофоретической ячейке AQR2-0007 с палладиевыми электродами (межэлектродный зазор 3,45 мм, площадь ~45 мм<sup>2</sup>). Значение электрофоретической подвижности определяли, как среднее из 15 измерений. ζ-Потенциал рассчитывали из электрофоретической подвижности по модели Гельмгольца–Смолуховского.

### **2.3.17. Микроскопия**

#### **2.3.17.1. Топология пленок.**

Топологию плёнок исследовали в полуконтактном режиме на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima II (НТ-МДТ, Россия) при помощи кантилеверов из поликристаллического кремния.

### *2.3.17.2. Сканирующая электронная микроскопия*

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов проводили на микроскопе JEOL 6700F (энергия электронного пучка 15 кэВ) вторично-электронный детектор (режим SEI).

### *2.3.17.3. Просвечивающая электронная микроскопия*

Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР) образцов выполняли на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением 1,4 Å при ускоряющем напряжении 200 кВ, а также микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) (ускоряющее напряжение 200 кВ), оборудованном ПЗС-детектором Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США), корректором сферических аберраций (максимальное разрешение 0,06 нм) и энергодисперсионным спектрометром Bruker QUANTAX 200. Образцы для электронной микроскопии наносили из дисперсий на перфорированные углеродные подложки, закреплённые на алюминиевых сетках. Распределение частиц по размерам рассчитывали по репрезентативной серии изображений, полученных на различных участках образца, путем их обработки в программном комплексе Fiji [276].

### *2.3.18. Удельная поверхность*

Удельную поверхность катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> (77 К) на анализаторе ASAP 2400.

### *2.3.19. Стационарный фотолиз*

Для исследования действия видимого света на растворы и твердые фазы использовали следующие источники света:

- синий светодиод (455 нм, 20 мВт/см<sup>2</sup>)
- красный светодиод (630 нм, 20 мВт/см<sup>2</sup>)

Монокристаллы соли (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] также облучали синим (455 нм), зеленым (550 нм) и красным (630 нм) лазерами. Выходная мощность лазеров во всех случаях составляла 30 мВт. Мощность источников света контролировали оптическим измерителем мощности PM16-401 (ThorLabs).

Фотолиз растворов проводили в кварцевых кюветах с водяным охлаждением. Для фотолиза порошков твердых фаз (нитратокомплексов платины) их (из суспензии в диэтиловом эфире) наносили на поверхность кварцевой кюветы с водяным охлаждением. При облучении, температуру кювет поддерживали на уровне 20.0°C с помощью криотермостата.

## 2.4. Изучение кинетики сорбции нитратокомплексов на различные материалы

Сорбцию комплексов платины и палладия на поверхности оксидов и других материалов изучали при комнатной температуре ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) в цилиндрическом реакторе (рабочий объем 5 мл), оборудованным боковым отводом с встроенным пористым стеклянным фильтром (размер пор 16 мкм). Навеску порошка материала добавляли к аликвоте свежеприготовленного раствора исследуемого соединения в сухом растворителе (ацетон, ацетонитрил). Оксиды предварительно прокаливали при  $150^\circ\text{C}$  в вакууме 24 ч;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  также обрабатывали в вакууме, но при комнатной температуре 24 ч. Суспензию перемешивали магнитной мешалкой (300 об/мин). Через определенные интервалы, путем фильтрования через боковой отвод, отбирали аликвоту ( $\sim 300$  мкл), регистрировали спектры поглощения, после чего аликвоту возвращали в сосуд. Долю адсорбированного МПГ рассчитывали по формуле:  $\omega = (D_0 - D_t)/D_0$ , где  $D_0$  - оптическая плотность исходного раствора при выбранной длины волны,  $D_t$  - текущая оптическая плотность. После эксперимента твердый материал отделяли фильтрацией, и проводили контрольное измерение содержание МПГ в образцах методом АЭС-ИСП.

## 2.5. Тестирование активности катализаторов в различных реакциях

### 2.5.1. Фотокаталитическая активность

Синтезированные катализаторы исследовали в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола или триэтаноламина (ТЕОА) на лабораторной установке, расположенной в ИК СО РАН. Стандартные условия: 50 мг катализатора суспендировали в 10 мл раствора жертвенного вещества. Суспензию продували аргоном 30 мин, затем облучали светодиодом 425 нм ( $55.8 \text{ мВт/см}^2$ , площадь  $23.7 \text{ см}^2$ ) или в герметичном термостатируемом кварцевом реакторе. Количество  $\text{H}_2$  анализировали на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) с цеолитной колонкой и детектором теплопроводности (газ-носитель - Ar). Активность выражали как скорость выделения  $\text{H}_2$  (ммоль/мин). Кажущийся квантовый выход (AQE) рассчитывали по формуле:  $\text{AQE} = 2 \times W/N_{\text{ph}} \times 100\%$ , где  $W$  - скорость реакции (ммоль/мин),  $N_{\text{ph}}$  - поток фотонов.

### 2.5.2. Каталитическое разложение гидразина для получения водорода

Исследование каталитического разложения гидрата гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) проводили в стеклянном реакторе объемом 10 мл, соединённом с газовой бюреткой. Вода в пневматической ванне подкислялась  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для полного улавливания  $\text{NH}_3$ . Температуру поддерживали с помощью термостатированной водяной рубашки. Типичная процедура:

1. Навеску катализатора (300 мг) помещали во флакон и диспергировали в 1 мл 1 М NaOH.
2. Флакон закрывали и соединяли с бюреткой.

3. Реакцию инициировали введением гидрата гидразина (25 мкл, около 0.5 ммоль  $N_2H_4$  - точную концентрацию определяли кислотно-основным титрованием с метиловым красным).
4. Объём выделившихся газов ( $N_2 + H_2$ ) контролировали методом вытеснения воды в бюретке ( $T = 20^\circ C$ ).

### **2.5.3. Каталитическая активность в реакции окисления CO**

Каталитическое окисление CO изучали в ИК СО РАН на автоматизированной установке с проточным реактором в режиме температурного программирования [39]. Состав газов анализировали методом масс-спектрометрии. Порошок катализатора прессовали и измельчали до фракции 0.25-0.5 мм (объем 0.25 см<sup>3</sup>), затем загружали в стальной реактор. Реакционную смесь (0.2 об.% CO, 1.0 об.% O<sub>2</sub>, 0.5 об.% Ne, баланс - гелий) подавали со скоростью 1000 см<sup>3</sup>/мин ( $GHSV = 240000 \text{ ч}^{-1}$ ). Реактор предварительно охлаждали до  $-10^\circ C$ . Катализатор нагревали от  $-10^\circ C$  до  $450^\circ C$  со скоростью  $10^\circ C/\text{мин}$ , затем охлаждали и повторно нагревали в реакционной смеси. Концентрации CO, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> контролировали с частотой 0.34 Гц.

### **2.5.4. Каталитическая активность в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид**

Определение каталитической активности образцов нанесенных на оксид алюминия гидроксидатов (например,  $Ca_3[Rh(OH)_6]_2/Al_2O_3$ ) в реакции образования бензамида проводили в гидротермальных условиях в автоклаве. Смешивали 100 мг (0.825 ммоль) бензальдоксима, 90 мг катализатора и воду (10 мл) в тефлоновом вкладыше автоклава. Нагревали и выдерживали автоклав при  $140^\circ C$  в масляной бане заданное время, после чего быстро охлаждали до комнатной температуры (водой). Катализатор отделяли фильтрацией, фильтрат переносили в мерную колбу на 25 мл и проводили определение содержания органических компонентов (бензальдоксим, бензамид, бензонитрил, бензальдегид, бензойная кислота) методом ВЭЖХ.

## **2.6. Квантово-химические расчеты**

Расчеты в рамках теории функционал плотности проводились коллегами из ИНХ СО РАН - Бердюгин С.Н., Стелленбосского университет (ЮАР) - Sean O'Kennedy и Wilhelmus J. Gerber, а также Университет г. Янины (Греция) - Athanassios C. Tsipis. Информация о параметрах расчетов применительно к различным системам приведены в **Таблице П2 в Приложении.**

## 2.7. Математическая обработка кинетических кривых и данных о распределении МПГ по комплексным формам

Для описания экспериментальных данных аналитическими выражениями использовали алгоритм Левенберга — Марквардта реализованный в программе MagicPlot или реализацию метода Нелдера — Мида на языке программирования Python (функция `optimize.minimize` из библиотеки `Scipy`). В тех случаях, когда аналитическое решение кинетических задач было недоступно, выполняли численное решение соответствующей системы дифференциальных уравнений с помощью программного пакета Dynafit (версия 4.08.002) [36] либо с использованием реализации метода LSODA на языке программирования Python (функция `integrate.odeint` из библиотеки `Scipy`). В последнем случае для минимизации применяли алгоритм Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS, `scipy.optimize.fmin_l_bfgs_b`), а стандартные отклонения оценивали, как квадратные корни соответствующих диагональных элементов корреляционной матрицы.

### ГЛАВА 3. Исследование азотнокислых растворов родия(III)

#### 3.1. Общие комментарии

Основанием для начала данной работы стало исследование азотнокислых растворов платины, инициированное в рамках сотрудничества с ОАО КЗЦМ. Развитие этих работ в направлении исследования аналогичных объектов, содержащих родий и палладий, привели к установлению общих закономерностей для форм существования металлов в таких растворах.

В этой и последующих главах будут описаны последовательно результаты, полученные в процессе изучения оксоанионных комплексов этих трех МПГ. Центральное место занимают результаты исследования азотнокислых растворов Rh, Pd и Pt, а также индивидуальных нитратокомплексов, выделенных из таких растворов.

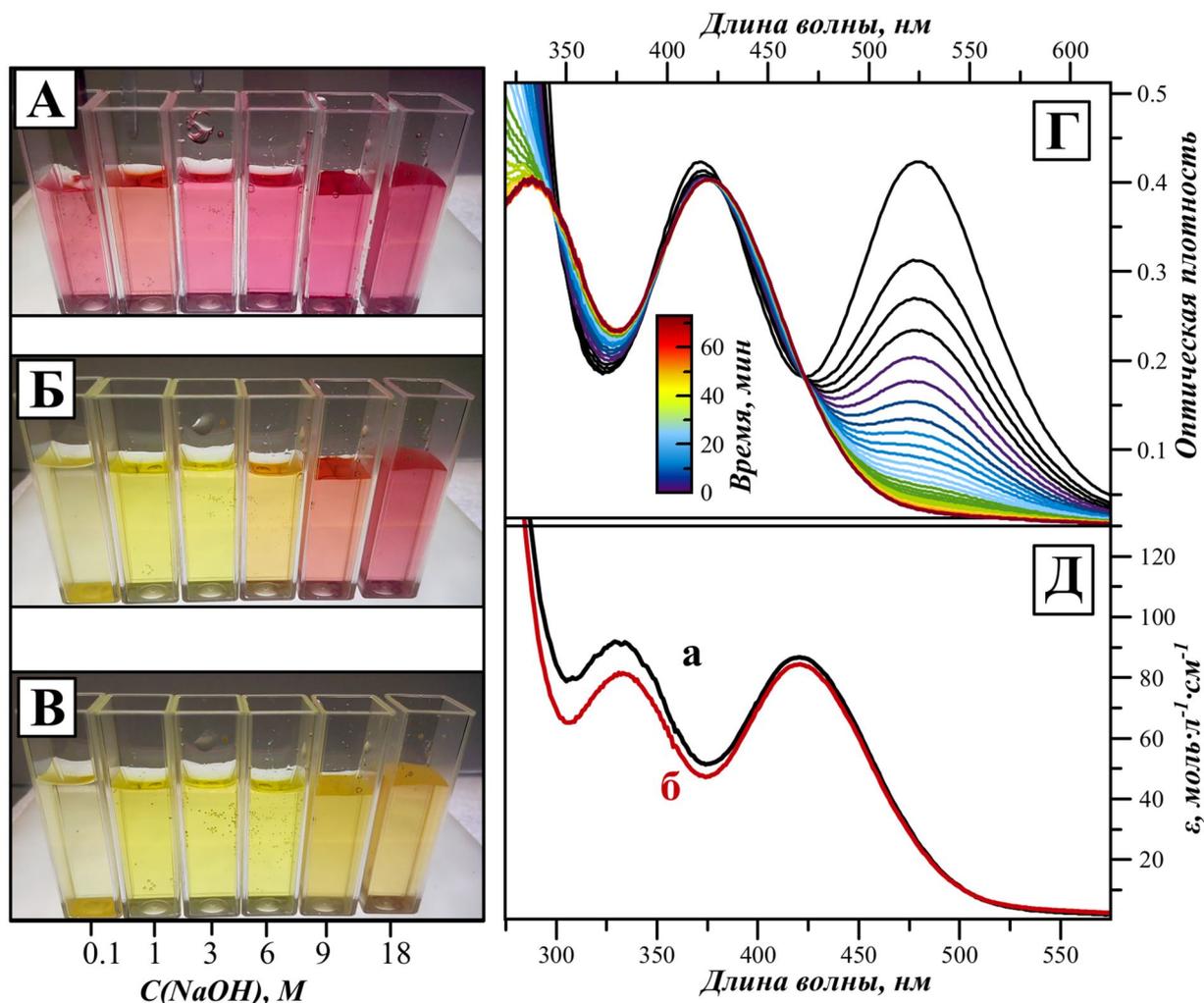
Как уже многократно упоминалось ранее, для родия и платины получение азотнокислых растворов, нитратокомплексов и других соединений с анионами оксокислот неразрывно связано с приготовлением соответствующих гидроксидов металлов. При использовании в качестве стартовых соединений, наиболее распространенных хлоридов или хлорокомплексов «краеугольным камнем» становится полнота замещения хлоридных лигандов в координационной сфере родия. Стадия замещения хлоридных лигандов на гидроксильные становится пограничным местом перехода от галоидного окружения к кислородному. Для изучения этого фундаментального вопроса были проведены исследования процессов, протекающих при гидролизе хлорокомплексов родия в щелочных растворах. Поэтому главы, посвященные азотнокислым растворам родия(III) и платины(IV), начинаются с изучения щелочного гидролиза их хлорокомплексов – наиболее доступных и часто применяемых исходных соединений МПГ.

#### 3.2. Щелочной гидролиз хлорокомплексов родия(III)

##### 3.2.1. Образование гидроксокомплексов родия в щелочных растворах

В качестве модельных систем в данном исследовании выступали растворы натриевой или калийной солей гексахлорородат аниона ( $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$  и  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  соответственно). Как известно, замещение хлорида водой в кинетически инертном комплексном анионе  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  происходит относительно медленно в кислом растворе. Время полупревращения ( $t_{1/2}$ ) для замещения первого хлоридного лиганда составляет примерно 5 мин, а каждое последующее замещение происходит примерно в 10 раз дольше, так что, по оценкам, для образования комплекса  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в кислом растворе при нормальных условиях требуется около одного года. Напротив, уже первые эксперименты показали, что в щелочном водном растворе процесс замещения протекает очень быстро [277].

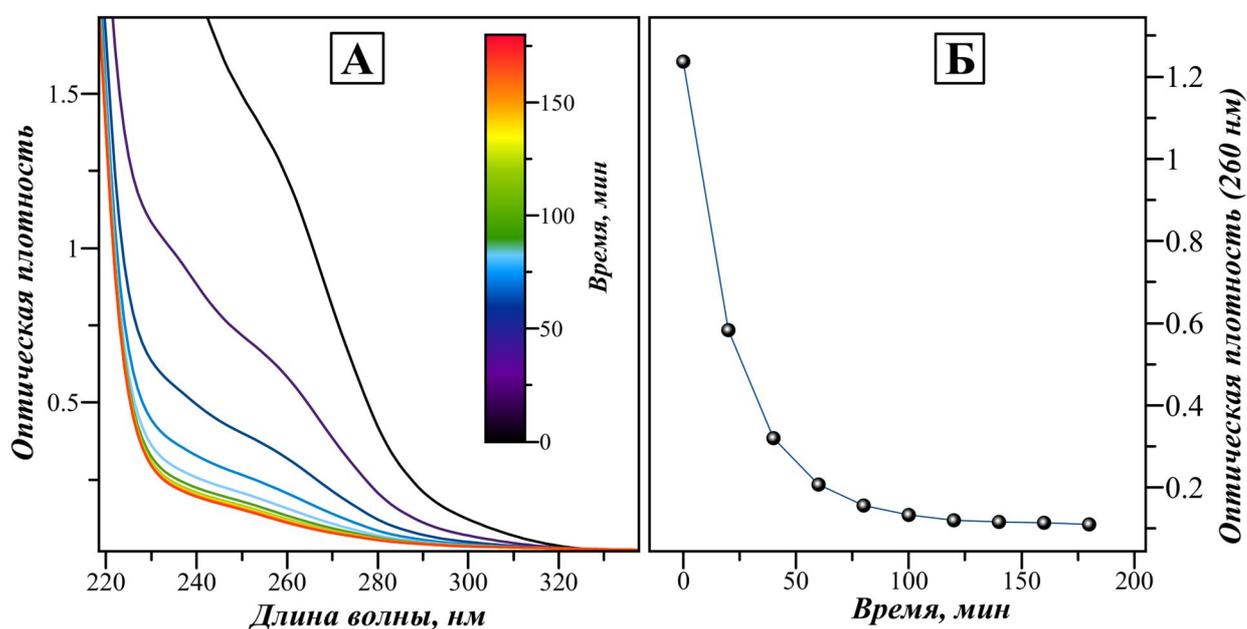
Так, например, добавление NaOH к водному раствору  $K_3[RhCl_6]$  при комнатной температуре ( $20^\circ C$ ) приводит к относительно быстрому (20-30 минут) изменению цвета раствора с красного на желтый (**Рисунок 41А**). В электронном спектре раствора при этом наблюдается быстрое уменьшение оптической плотности при 523 нм и гипсохромный сдвиг полос d-d переходов Rh(III) приблизительно на 110 нм с появлением изобестических точек при 327, 400, 430 и 473 нм (**Рисунок 41Б**).



**Рисунок 41.** (А, Б, В) Изменение окраски растворов  $K_3[RhCl_6]$  в водных растворах NaOH различной концентрации (0,1-18,0 М) во времени - 0, 1, 15 мин, соответственно. (Г) Изменение спектра раствора  $K_3[RhCl_6]$  (3,85 ммоль/л) в 1.085M NaOH в течение первых 30 мин гидролиза при  $20^\circ C$  ( $l = 1$  см). (Д) а – ЭСП раствора  $K_3[RhCl_6]$  после окончания гидролиза, б – спектр раствора  $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$  в 1M NaOH, поглощение приведено в единицах экстинкции

Изменение электронного спектра поглощения растворов  $K_3[RhCl_6]$  при подщелачивании может быть объяснено заменой хлоридных лигандов в координационной сфере Rh(III) на OH-лиганды, которые вызывают большее расщепление уровней энергии

орбиталей  $t_{2g}$  и  $e_g$  по сравнению с хлоридом и являются причиной упомянутого гипсохромного сдвига полос d-d переходов. После окончания реакции (определялось по прекращению изменения цвета и спектра поглощения) образовавшийся раствор имеет желтую окраску, а его ЭСП идентичен спектру аниона  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , полученного растворением эквимольного (по Rh) количества соли  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$  в водном NaOH (**Рисунок 41В**). Кроме того, во время этого процесса интенсивная полоса переноса заряда в УФ-области спектра, соответствующая связи Rh-Cl, полностью исчезает (**Рисунок 42**). На основании этих результатов сделан вывод, о том, что анион  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  является конечным и, судя по всему, единственным продуктом, образующимся в ходе щелочного гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ .



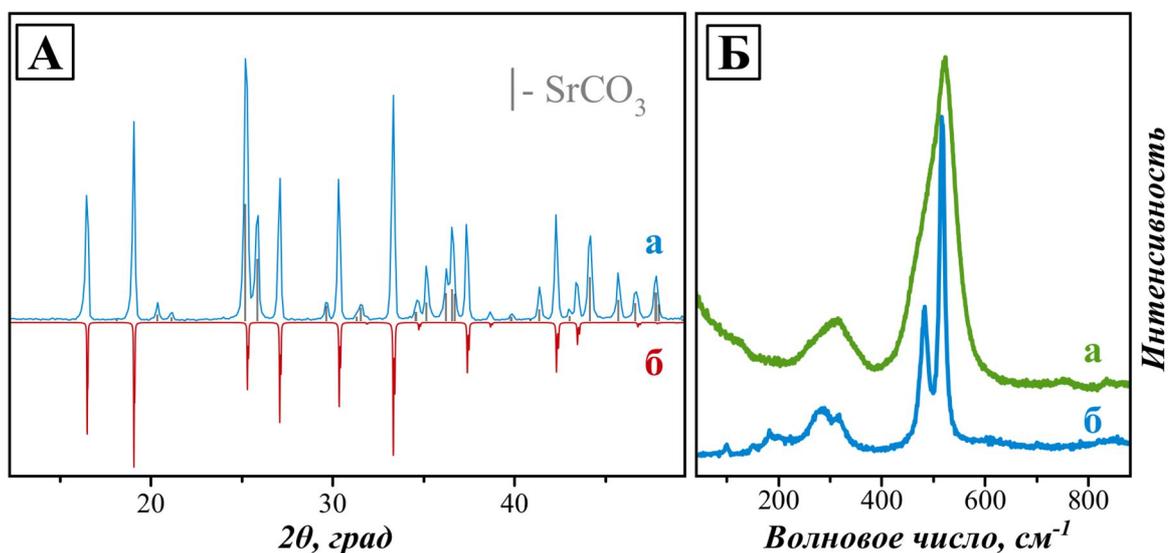
**Рисунок 42.** (А) Изменение спектра раствора  $10^{-2}$  ммоль/л  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в 1,085 М NaOH во времени при  $20^\circ\text{C}$  ( $l = 1$  см); (Б) уменьшение оптической плотности при  $\lambda = 260$  нм (ППЗ Rh-Cl) в зависимости от времени в тех же условиях

Следует отметить, что снижение концентрации NaOH до 0,1 М приводит к частичному осаждению родия в виде аморфного гидроксида  $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ранее сообщалось, что в щелочных растворах гидроксокомплексы родия образуют олиго- и полиядерные частицы с мостиковыми OH-группами [64,68]. Из-за переноса заряда внутри фрагментов Rh-( $\mu$ -OH)-Rh эти полиядерные частицы могут быть обнаружены в растворе по увеличению поглощения в УФ-диапазоне. Наши предварительные эксперименты показали, что скорость поликонденсации сильно зависит от температуры, и при температуре ниже  $20^\circ\text{C}$  признаков этого процесса не наблюдается в течение как минимум 5 ч при концентрациях  $C(\text{Rh}) = 1\text{-}20$  мМ и концентрации щелочи в диапазоне  $C(\text{NaOH}) = 0,4\text{-}10$  М. Таким образом, процессы

поликонденсации и образования гидроксида в указанных концентрационных условиях исключены и не мешают наблюдению за ходом реакции образования  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Полнота замещения хлоридных лигандов в координационной сфере родия была подтверждена потенциометрическим измерением содержания хлорид-ионов в финальном растворе после окончания процесса щелочного гидролиза. Для того чтобы отделить родий, находящийся после гидролиза в растворе предположительно только в форме  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , его осаждали в виде соли  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ . Как было подробно обсуждено в литературном обзоре соли с щелочноземельными катионами (в большинстве случаев в данном исследовании использовали соли стронция) имеют кристаллическую структуру типа гидрогранатов ( $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ ) и обладают крайне низкой растворимостью в воде [54,62].

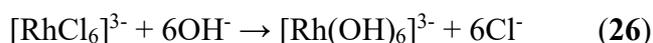
Осадок, образующийся из щелочного раствора при добавлении нитрата стронция, является рентгеноаморфным, однако по данным элементного анализа АЭС-ИСП соотношение Rh к Sr в нем составляет 2:3, а при перекристаллизации из концентрированного раствора KOH/NaOH ( $[\text{KOH}] = [\text{NaOH}] = 5,0 \text{ M}$ ) в гидротермальных условиях он трансформируется в кристаллический материал с упомянутой структурой гидрограната (**Рисунок 43А**). Спектры комбинационного рассеяния (КР) осадка  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  до и после перекристаллизации практически идентичны и содержат полосы валентных колебаний связи Rh-O около  $500 \text{ cm}^{-1}$  (**Рисунок 43Б**).



**Рисунок 43.** (А) Экспериментальная дифрактограмма продукта обработки щелочного раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  нитратом стронция (после перекристаллизации в гидротермальных условиях) (а), теоретическая дифрактограмма  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  (б), рассчитанная по структурным данным [56], а также эталонная штрих-дифрактограмма  $\text{SrCO}_3$  (стронцианит, COD 00-841-778). (Б) Спектр КР продукта обработки щелочного раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  нитратом стронция до (а) и после (б) гидротермальной перекристаллизации.

По данным АЭС-ИСП весь родий, введенный в раствор в виде  $K_3[RhCl_6]$ , после протекания реакции щелочного гидролиза при добавлении нитрата стронция осаждается в виде осадка  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  количественно, что позволяет измерить концентрацию хлорида в полученном маточном растворе. Согласно проведенным потенциометрическим измерениям, в раствор из координационной сферы родия переходит не менее  $99\pm 1\%$  хлорид-иона (это соответствует 5,96 атомов Cl на один Rh).

Таким образом, на основании совокупности спектральных данных и данных химического анализа можно сделать вывод, что после окончания процесса гидролиза  $[RhCl_6]^{3-}$  в сильнощелочном растворе, родий находится исключительно в виде анионной формы  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , образующейся по реакции (26).



Как было упомянуто ранее, реакция (26) протекает относительно быстро для иона Rh(III) с конфигурацией  $d^6$ , который известен своей кинетической инертностью по отношению к реакциям обмена лигандами. Реакционная способность  $[RhCl_6]^{3-}$  в щелочных растворах может быть объяснена вхождением гидроксолиганда, который, как известно, вызывает лабильзацию инертных комплексов переходных металлов к реакциям замещения [278]. Для изучения деталей этого процесса мы провели исследование кинетики реакции (26) используя спектрофотометрию в качестве рабочего метода.

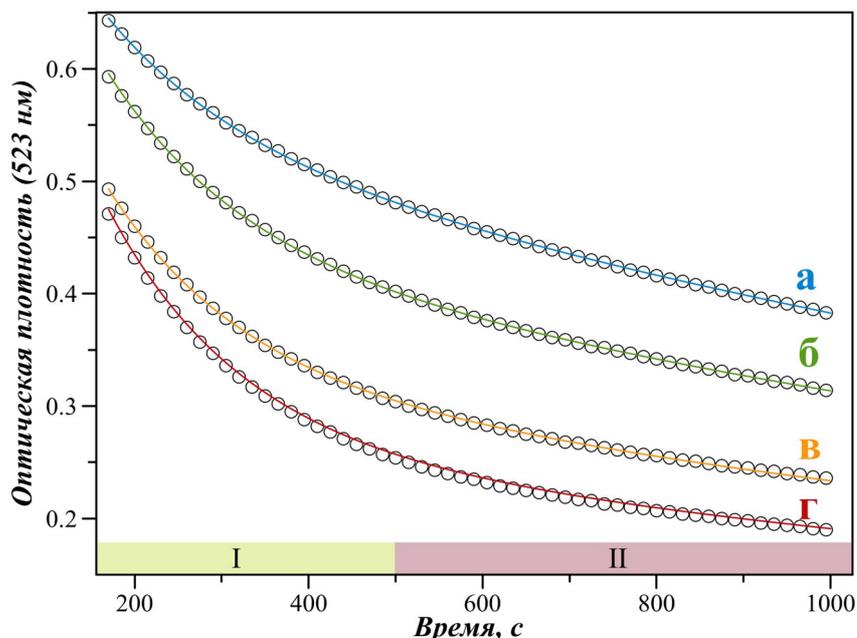
### 3.2.2. Кинетика реакции $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$

В серии кинетических измерений растворы солей  $M_3[RhCl_6]$  ( $M = K$  или  $Na$ ) и  $NaOH$  смешивали и следили за изменением оптической плотности при 523 нм [277], при этом использовали как минимум 50-кратный избыток  $[OH^-]$  над концентрацией родия, чтобы обеспечить псевдо-первый порядок реакции, если гидроксид координируется непосредственно к металлическому центру.

Для записи трех-четырех кривых использовался один исходный стартовый раствор  $K_3[RhCl_6]$  (Рисунок 44). Кинетические кривые в серии не накладываются друг на друга, а их начальные участки уменьшаются по ординате (оптическая плотность) при каждом повторении эксперимента. Это явление обусловлено акваацией исходного  $[RhCl_6]^{3-}$  в стартовом растворе с образованием частиц  $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$ , заметно протекающей даже при хранении раствора при  $0^\circ C$ . Таким образом, после добавления  $NaOH$  в растворе присутствуют две формы Rh(III) -  $[RhCl_5(OH)]^{3-}$  и  $[RhCl_6]^{3-}$ , соотношение которых меняется в пользу первой в течение времени эксперимента.

Кинетические кривые на Рисушке 44 имеют два выраженных участка: начальный участок (I) с быстрым падением оптической плотности и более пологий участок (II).

Поскольку продолжительность начального участка возрастает при выдерживании стартового раствора то логично отнести участок **I** к быстрому расходованию  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ , присутствующего изначально в исходном растворе. После истощения начального «избытка»  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ , скорость реакции снижается и на участке **II** определяется более медленным процессом гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ . Такой химизм процессов подтверждается также дрейфом положения изобестических точек на участке **I**.

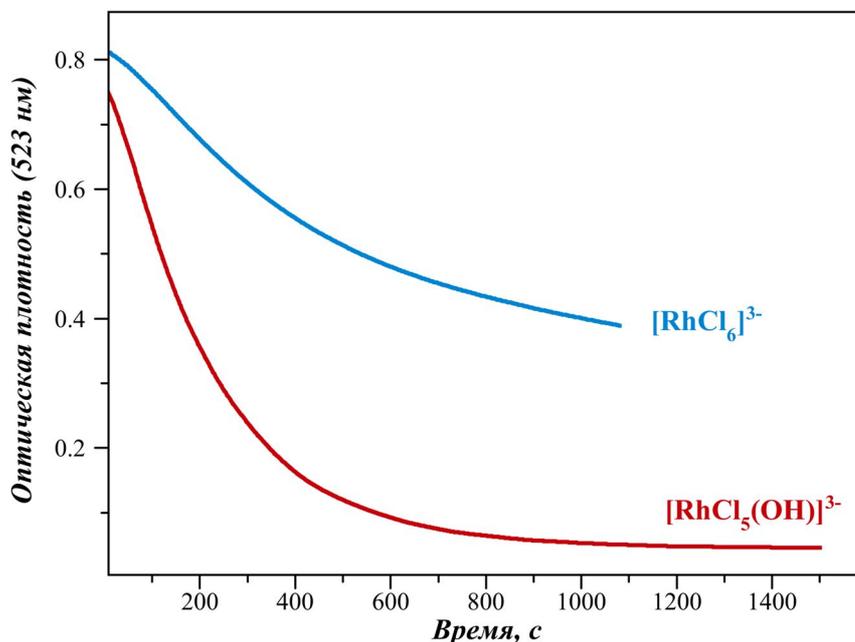


**Рисунок 44.** (А) Вид семейства кинетических кривых процесса гидролиза хлорокомплексов родия в щелочном растворе  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  ( $T = 8,5^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{Rh}) = 7,6 \cdot \text{ммоль/л}$ ,  $C(\text{NaOH}) = 1.09\text{M}$ ,  $I = 1,1\text{M}$ ). Кривые располагаются сверху вниз по времени выдерживания исходного водного раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  при  $0^\circ\text{C}$ : а – свежеприготовленный раствор, б – 20 мин в–40 мин, г – 60 мин хранения. Экспериментальные данные обозначены знаками « $\circ$ », линиями - результаты полнопрофильной аппроксимации. Римскими цифрами обозначены два участка кривых обсуждаемые в тексте

Принимая это, можно предположить, что стадией, определяющей скорость реакции (26), является замещение первого хлоридного лиганда в  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  с образованием  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ , а последующие стадии гидролиза протекает существенно быстрее. Для подтверждения этого предположения было проведено сравнение гидролиза солей  $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$  и  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в щелочном растворе.  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{3-}$  депротонируется и, таким образом, кинетические кривые, записанные для солей  $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$  и  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  отображают гидролиз частиц  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  соответственно.

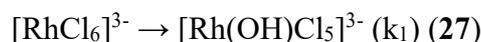
Как видно из **Рисунка 45**, расходование  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  происходит на порядок быстрее чем  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , при этом, как показал анализ спектров поглощения, конечным продуктом

гидролиза  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  является форма  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Кинетическая кривая щелочного гидролиза  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$  (в отличие от кинетической кривой для  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ) может быть описана одной экспонентой, таким образом замещение пяти хлоридных лигандов в  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$  можно эффективно рассматривать как одну стадию.



**Рисунок 45.** Кинетические кривые щелочного гидролиза солей  $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  и  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  ( $T = 8,5^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{Rh}) = 7,6 \text{ мМ}$ ,  $C(\text{NaOH}) = 1,09\text{М}$ ): изменение оптической плотности на длине волны 523 нм от времени

Из этих наблюдений также ясно, что комплексы  $[\text{Rh}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$  ( $n = 2-5$ ) присутствуют в щелочных растворах в незначительных или нерегистрируемых количествах во время реакции. Таким образом, реакция (26) может быть описана уравнениями (27,28), где все стадии рассматриваются как реакции псевдопервого порядка



и набором уравнений (29-33).

$$D_\Sigma = \varepsilon_{\text{RhCl}_6^{3-}}[\text{RhCl}_6^{3-}] + \varepsilon_{\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}}[\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] + \varepsilon_{\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}}[\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}] \quad (29)$$

$$\frac{dD_\Sigma}{dt} = -k_1[\text{RhCl}_6^{3-}](\varepsilon_{\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}} - \varepsilon_{\text{RhCl}_6^{3-}}) + k_2[\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}](\varepsilon_{\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}} - \varepsilon_{\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}}) \quad (30)$$

$$\frac{d[\text{RhCl}_6^{3-}]}{dt} = -k_1[\text{RhCl}_6^{3-}] \quad (31)$$

$$\frac{d[\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}]}{dt} = k_1[\text{RhCl}_6^{3-}] - k_2[\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] \quad (32)$$

$$\frac{d[\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-}]}{dt} = k_2[\text{RhCl}_5(\text{OH})^{3-}] \quad (33)$$

Поскольку концентрация свободного хлорид-иона повышается при щелочном гидролизе только в результате замещения, вклад обратного процесса в скорость реакции незначителен, и все стадии описываются как необратимые.

Анализ кинетических данных проводился с помощью полнопрофильной подгонки численного решения набора дифференциальных уравнений (30-33) к экспериментальным кривым со следующими экспериментально определенными коэффициентами экстинкции для  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  на длине волны  $\lambda = 523$  нм: 117, 96,5 и 5,0 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> соответственно. Модель хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рисунка 44), а рассчитанные константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  не зависят от концентрации родия (см. пример в Таблице 4), поэтому для последующего анализа влияния температуры и концентрации гидроксида использовали величины, усредненные для трех значений концентраций родия в Таблица 5.

**Таблица 4.** Значения констант расхода  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  рассчитаны на основе экспериментальных данных для растворов с различной концентрацией родия.  $T = 11,7^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{NaOH}) = 0.651\text{M}$

C(Rh), мМ	$k_1, \text{c}^{-1} \times 10^{-4}$	$k_2, \text{c}^{-1} \times 10^{-3}$
4,0	$3,2 \pm 0,1$	$5,20 \pm 0,07$
7,6	$3,4 \pm 0,1$	$5,21 \pm 0,05$
12,5	$3,3 \pm 0,1$	$5,25 \pm 0,08$

Поскольку отношение  $k_2/k_1$  для всех экспериментальных условий составляет около 15-20, можно заметить, что после периода быстрого расходования  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  (область I на Рисунке 44) его концентрация достигает стационарного значения, и скорость реакции (26) с этого момента определяется лимитирующей стадией с константой скорости  $k_1$  (область II).

Используя уравнение Эйринга-Поляни (34)

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (34)$$

где  $k$  – трансмиссионный коэффициент (принят равным 1),  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $h$  – постоянная Планка), были рассчитаны термодинамические характеристики переходных состояний для процессов, описываемых константами  $k_1$  и  $k_2$  (Таблицы 4 и 5). Полученные значения  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  лишь незначительно варьируются в изученном интервале концентрации гидроксида, и для дальнейшего обсуждения используются средние значения:  $\Delta H^\ddagger(k_1) = 105 \pm 4$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger(k_1) = 59 \pm 10$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H^\ddagger(k_2) = 96 \pm 4$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger(k_2) = 49 \pm 10$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

**Таблица 5.** Константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  (каждое значение получено усреднением трех значений для растворов с  $C(\text{Rh}) = 4,0, 7,6$  и  $12,5$  мМ)

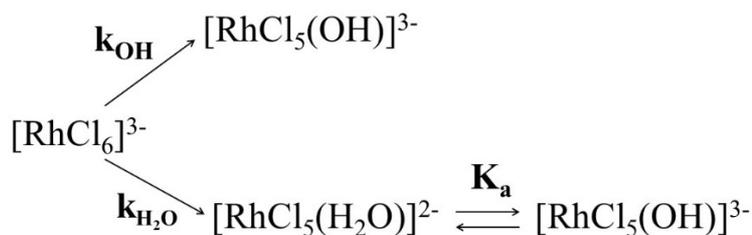
T, °C	C(NaOH), M	$k_1, \text{c}^{-1} \times 10^{-4}$	$k_2, \text{c}^{-1} \times 10^{-3}$
8,5	0,434	$1,5 \pm 0,05$	$2,71 \pm 0,03$
11,7	0,434	$2,4 \pm 0,1$	$4,45 \pm 0,05$
15,3	0,434	$4,4 \pm 0,1$	$7,40 \pm 0,03$
5,5	0,651	$1,1 \pm 0,1$	$2,03 \pm 0,06$
8,5	0,651	$1,9 \pm 0,2$	$3,01 \pm 0,02$
11,7	0,651	$3,3 \pm 0,1$	$5,22 \pm 0,07$
15,3	0,651	$5,4 \pm 0,3$	$8,50 \pm 0,08$
5,5	0,868	$1,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
8,5	0,868	$2,25 \pm 0,06$	$3,40 \pm 0,05$
11,7	0,868	$4,01 \pm 0,04$	$5,71 \pm 0,02$
15,3	0,868	$6,8 \pm 0,3$	$9,39 \pm 0,03$
5,5	1,085	$2,0 \pm 0,1$	$2,66 \pm 0,05$
8,5	1,085	$3,0 \pm 0,06$	$4,1 \pm 0,1$
11,7	1,085	$5,4 \pm 0,1$	$6,50 \pm 0,03$
15,3	1,085	$9,0 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,2$

Положительные значения  $\Delta S^\ddagger$  для  $k_1$  и  $k_2$  свидетельствуют о том, что обмен лигандов происходит по диссоциативному (D) механизму. Также в пользу диссоциативного пути свидетельствует хорошее согласие рассчитанных значений  $k_1$  и  $\Delta H^\ddagger$  с данными предыдущих исследований по аквакации  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в кислой среде, где, согласно измерениям объема активации ( $\Delta V^\ddagger$ ), был предложен предельный D-механизм [279,280].

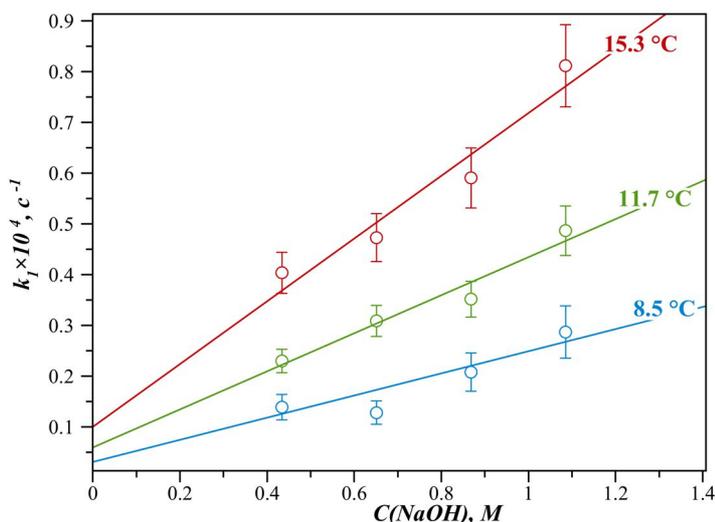
Образование формы  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$  может происходить двумя различными путями (**Рисунок 46**). Первый – прямое взаимодействие между  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и  $\text{OH}^-$ , а второй - аквакация  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  с последующим депротонированием аквакомплекса  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  ( $\text{pK}_a = 7,3$ ). Таким образом, константа скорости ( $k_1$ ) может быть выражена следующим образом:

$$k_1 = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}} \quad (35)$$

Зависимость  $k_1$  от  $[\text{OH}^-]$  линейная ( $I = 1,1$  M), а точка пересечения оси у этой прямой варьируется в зависимости от температуры в диапазоне  $7 \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (**Рисунок 47**), что несколько меньше, чем зарегистрированные значения константы скорости аквакации  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  ( $k_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  для  $15^\circ\text{C}$ ) [280].



**Рисунок 46.** Схема двух возможных маршрутов образования  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$  из  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в щелочных растворах



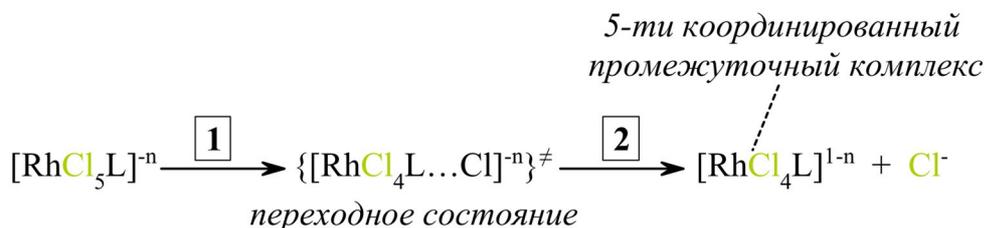
**Рисунок 47.** Зависимость константы скорости щелочного гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$   $k_1$  (реакция 2) от концентрации щелочи при температуре 8,5, 11,7 и 15,3 °C

Экстраполяция данных на области с низким  $[\text{OH}^-]$  в данном случае сомнительна, поскольку сосуществующие в таких растворах формы  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  связаны протонным равновесием. Кроме того, как будет ясно из последующих данных, на гидролиз хлорокомплексов родия большое влияние оказывает состав и концентрация ионного фона.

### 3.2.3. Теоретическое моделирование замещения лигандов в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

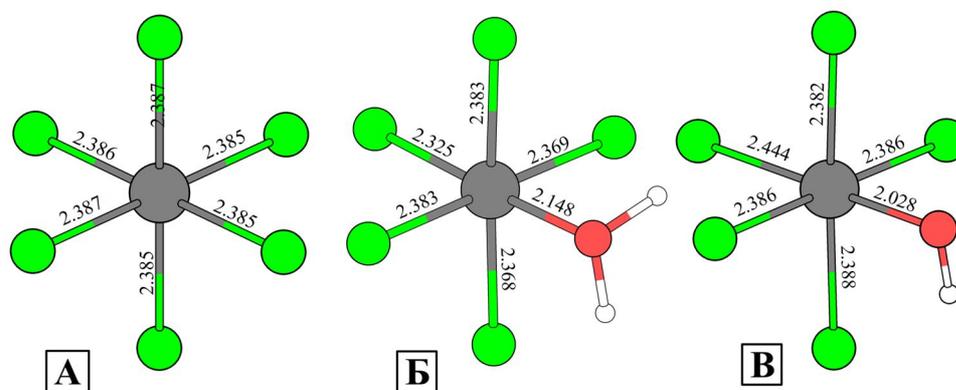
Относительно большая разница в скорости последовательного замещения лигандов в реакциях **27** и **28** ( $k_1$  и  $k_2$ ) может указывать на то, что механизм замещения лигандов различен для двух описанных выше систем или что при одинаковом механизме реакции значение энергии  $\Delta G^\ddagger$  значительно ниже в последнем случае. Чтобы выяснить, как различные лиганды ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ) влияют на высоту энергетического барьера реакции хлоридного замещения, мы рассмотрели особенности D-механизма, в рамках схемы, представленной на **Рисунке 48**, используя в качестве исходных комплексы  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . Лимитирующим шагом для механизма D является первый энергетический барьер, возникающий при отрыве хлоридного лиганда через переходное

состояние к 5-координированному состоянию. В связи с этим, в нашем анализе мы рассматривали только первую часть механизма D, т.е. шаги 1 и 2 схемы, представленной на **Рисунке 48**.



**Рисунок 48.** Схема диссоциативного маршрута замещения хлоридного лиганда в комплексах  $[\text{RhCl}_5\text{L}]^x$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 2$  или  $3$

Равновесные геометрии комплексных частиц  $[\text{Rh}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$  с  $n=0-6$  (см. примеры на **Рисунке 49**), были рассчитаны в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала PBE-D3, который был подобран в ходе предварительной работы как дающий наиболее реалистичные результаты [277]. Как показывает сравнение рассчитанных длин связей с известными кристаллическими структурами (**Таблица 6**), этот подход приводит к хорошему согласию между теорией и экспериментом.



**Рисунок 49.** Оптимизированные в рамках ТФП (PBE-D3) структуры анионов  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (А),  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (Б) и  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  (В). Длины связей указаны в Å

Длины связей Rh-Cl для серии комплексов  $[\text{RhLCl}_5]^{3-/2-}$ , в которых транс-лигандами L являются  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно составляют 2,385, 2,444 и 2,325 Å соответственно (**Рисунок 49**, **Таблица 6**). При связывании  $\text{OH}^-$  с  $\text{Rh}^{\text{III}}$  связь Rh-Cl в транс-положении удлиняется и, следовательно, ослабевает по сравнению с  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и, наоборот, в аквакомплексе длина связи Rh-Cl в транс-положении к молекуле воды укорачивается по сравнению с  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ . Эти тенденции в изменении длины связи сохраняются для всей серии комплексов  $[\text{Rh}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$  ( $n=0-6$ ).

В ряде работ обнаружена корреляция между прочностью связи и скоростью реакции, т.е. более прочная связь M-L приводит к более низкой скорости обмена для данного лиганда L. Это позволяет предположить, что замещение хлоридных лигандов должно происходить быстрее для ряда анионных комплексов  $[\text{Rh}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$  и медленнее для соответствующего ряда аквакомплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$ , что согласуется с экспериментом и свидетельствует в пользу механизма D.

Далее, стартуя из оптимизированных структур  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ , в рамках ТФП были проведены расчеты для оценки влияния координированных лигандов на энергию активации в процессе отрыва хлоридного лиганда. Для комплексов  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ , было выполнено две серии расчетов: в первом случае выбирали уходящий хлоридный лиганд расположенный в *транс*-положении к O-донорному лиганду, а во второй серии - в *цис*-положении. В ходе проведения расчетов (выполнены с функционалами PBE-D3, B3LYP-D3, UPBE-D3, UB3LYP-D3) длина связи Rh-Cl систематически увеличивалась с целью выявления возможных переходных состояний. При этом, расчеты были проведены как для варианта с жесткой фиксированной геометрией (*rigid scan*), так и с релаксацией геометрии (*relaxed scan*) после каждого удлинения связи.

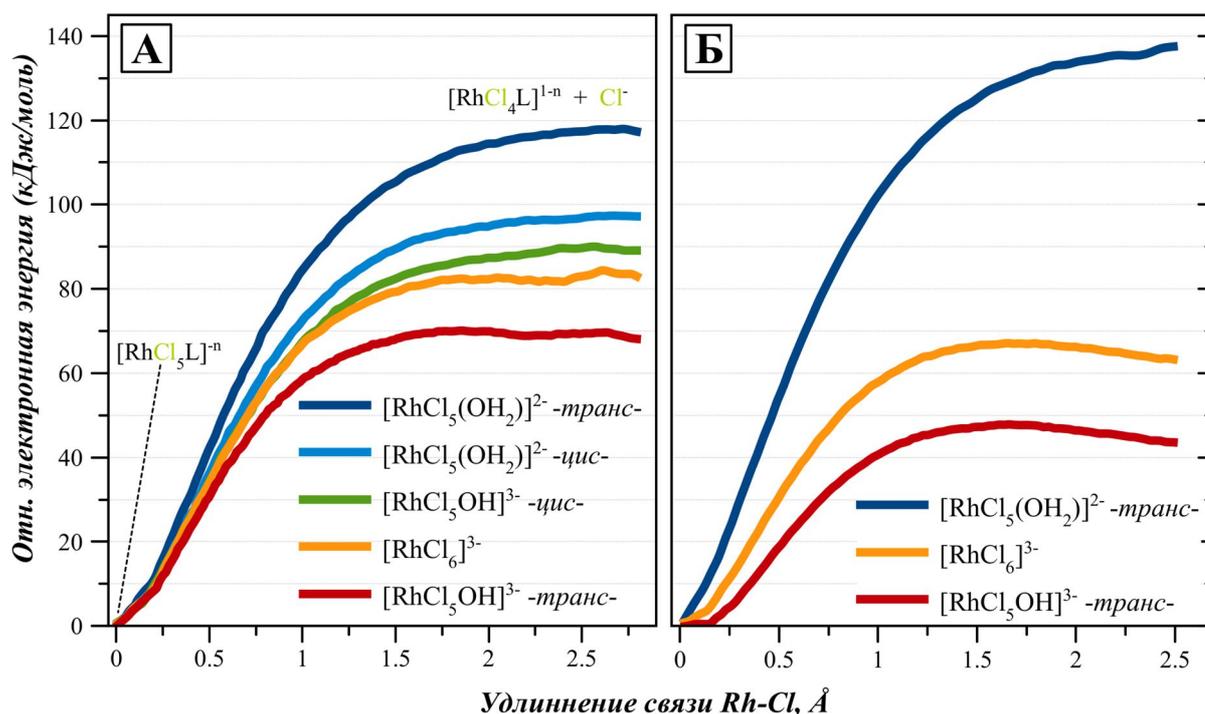
**Таблица 6.** Сравнение длин связей Rh-Cl и Rh-O в комплексах  $[\text{RhL}_{6-n}\text{Cl}_n]$  (L = H<sub>2</sub>O или OH<sup>-</sup>), найденных в результате рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов соединений и рассчитанных в рамках ТФП с использованием функционала PBE-D3. Отметки *транс*- и *цис*- указывают положение данного лиганда по отношению к лигандам того же типа

n(Cl <sup>-</sup> )	Rh-Cl (Å)			Rh-O (Å)		
	РСА (H <sub>2</sub> O)	ТФП (H <sub>2</sub> O)	ТФП (OH)	РСА (H <sub>2</sub> O)	ТФП (H <sub>2</sub> O)	ТФП (OH)
<b>6</b>	2,35[281]	2,39				
<b>5</b>	2,30 (транс) 2,34 (цис)	2,32 (цис) 2,38 (транс)	2,39 (цис) 2,44 (транс)	2,09 [282]	2,15	2,03
<b>4</b>	2,30 (цис)	2,36 (цис)	-	2,03 [283]	2,01	-
<b>3, гран</b>	-	2,30	2,45	-	2,12	2,03
<b>3, ос</b>	-	2,35 (цис)* 2,30 (транс)#	2,39 (цис) 2,44 (транс)	-	2,06(цис) 2,13 (транс)	2,08 (цис) 2,03 (транс)
<b>0</b>				2,01 [119]	2,01-2,04	-

\* относится к лигандам Cl<sup>-</sup>, расположенным напротив друг друга

# относится к лигандам Cl<sup>-</sup>, расположенным напротив H<sub>2</sub>O or OH<sup>-</sup>

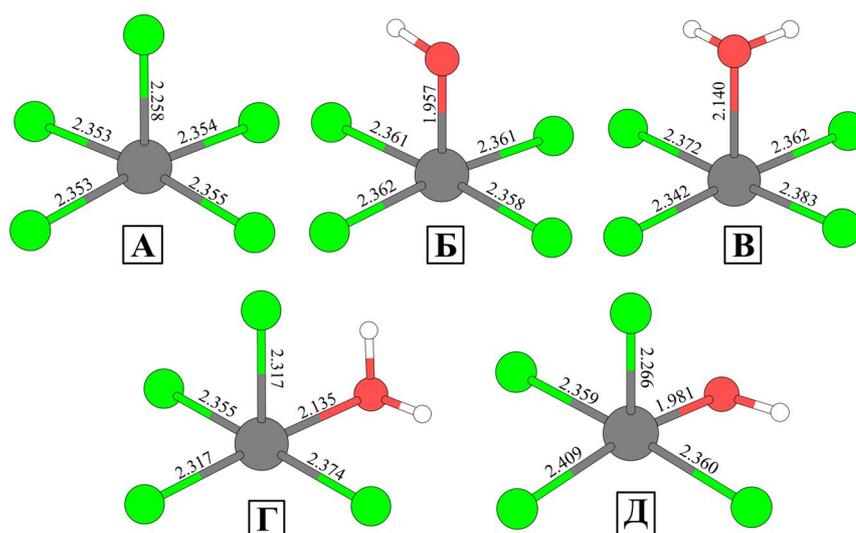
В целом, в сканах с фиксированной геометрией (**Рисунок 50**) кривые потенциальной энергии, в максимумах, примерно на 10-20 кДж·моль<sup>-1</sup> выше, по сравнению с расчетами при оптимизации геометрии на каждом шаге. Это связано с тем, что в первом варианте частицы RhCl<sub>4</sub>L не претерпевают геометрической «релаксации» во время расчета, что приводит к более высоким электронным энергиям. Как видно из результатов расчетов (**Рисунок 50**), энергетический барьер ( $\Delta H^\ddagger$ ) для замещения Cl<sup>-</sup> в комплексе [Rh(OH)Cl<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> примерно на 11 кДж·моль<sup>-1</sup> ниже по сравнению с [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, что качественно согласуется с нашими экспериментальными данными о том, что замещение хлорида происходит гораздо быстрее, когда гидроксид присутствует в первичной координационной сфере. Более того, для аквакомплекса [Rh(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, величина  $\Delta H^\ddagger$  при замещения хлоридного лиганда, расположенного в *транс*-положении относительно молекулы воды, приблизительно на 66 и 77 кДж·моль<sup>-1</sup> больше по сравнению с [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [Rh(OH)Cl<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> соответственно. Когда H<sub>2</sub>O или OH<sup>-</sup> находится в *цис*-положении по отношению к уходящему Cl<sup>-</sup> лиганду, энергетический барьер  $\Delta H^\ddagger$  для его замещения, на 50 кДж·моль<sup>-1</sup> ниже по сравнению с транс-аналогом для [Rh(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> и на 20 кДж·моль<sup>-1</sup> выше в случае [Rh(OH)Cl<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>.



**Рисунок 50.** Зависимости электронной энергии переходных состояний образующихся из комплексов [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [RhCl<sub>5</sub>(OH)]<sup>3-</sup> и [RhCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>, путем увеличения длины одной из связей Rh-Cl (ее положение указано относительно H<sub>2</sub>O и OH<sup>-</sup>) рассчитанные в рамках ТФП (PBE-D3) с релаксацией геометрии (**А**) и с фиксированной геометрией (**Б**). Все энергии рассчитаны относительно электронной энергии соответствующего комплекса в основном состоянии с оптимизированной геометрией

Из литературных данных хорошо известно, что при последовательной акватации  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в кислом растворе реализуется следующая последовательность превращений:  $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-} \rightarrow \text{цис-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$  [279,280,284]. Именно такую последовательность можно ожидать в соответствии с величинами рассчитанных энергетических барьеров и соображениями о прочности связи: образование *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$  должно происходить на порядки медленнее, чем *цис*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ . Напротив, когда последовательное замещение  $\text{Cl}^-$  в  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  происходит в щелочной среде и в координационной сфере родия оказывается гидроксо-лиганд, рассчитанные высоты энергетического барьера и прочности связей, дают следующую последовательность:  $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-} \rightarrow \text{транс-}[\text{Rh}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{3-}$ . Можно сказать, что в щелочном растворе гидролиз идет по “*транс-осевому*” маршруту вместо «*цис-граневого*» маршрута, реализующегося при гидролизе  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в кислом растворе.

На **Рисунке 51** показаны расчетные структуры 5-координированных состояний, которые могут образовываться при элиминировании хлоридов из  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . Все они имеют геометрию искажённой квадратной пирамиды, при этом лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$  могут находиться либо в основании пирамиды, либо в ее вершине. Для комплекса  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  энергетически более выгодное 5-координированное состояние образуется при удалении хлоридного лиганда в *цис*-положении по отношению к  $\text{H}_2\text{O}$  (**Рисунок 51Г**), в то время как для комплекса  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ , наименьшую энергию имеет переходное состояние, образующееся при удалении хлоридного лиганда в *транс*-положении по отношению к  $\text{OH}^-$  (**Рисунок 51В**). Это соответствует маршрутам с наименьшими энергетическими барьерами активации (**Рисунок 50**).



**Рисунок 51.** Оптимизированные структуры возможных 5-координированных состояний, возникающих в процессе гидролиза хлорокомплексов родия(III)

Для полноты картины была проведена оценка величины барьера  $\Delta H^\ddagger$  при координации воды к 5-координированному комплексу  $[\text{RhCl}_5]^{2-}$ . Как и ожидалось для этого этапа, соответствующего образованию связи, барьер составляет 6-9 кДж·моль<sup>-1</sup>, что примерно в десять раз меньше по сравнению с диссоциацией связи Rh-Cl, и, следовательно, эта стадия не является лимитирующей в общей картине.

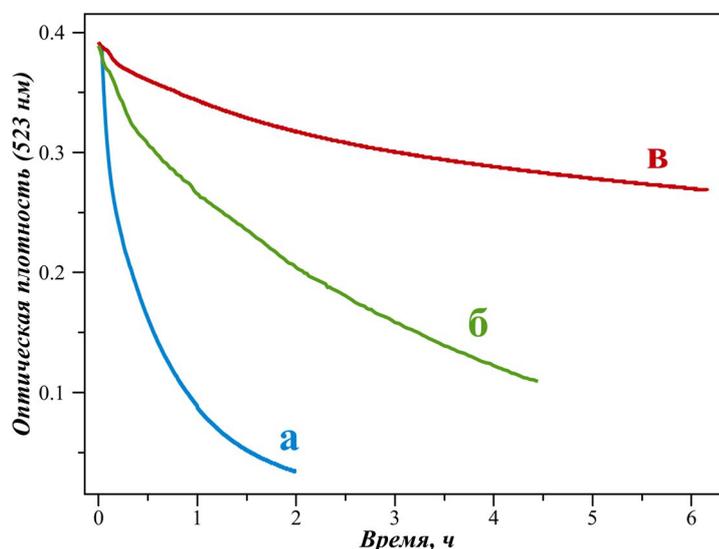
Качественное согласие между экспериментом и теорией (ТФП) относительно направления реакции замещения лигандов в системах  $[\text{Rh}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$  ( $n = 0 - 2$ ) и стереохимической последовательности обмена лигандов, по нашему мнению, согласуются с предложенным диссоциативным (D) механизмом обмена лигандов. Поскольку скорость замещения хлорида в  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  зависит от концентрации свободного гидроксида, чисто диссоциативный механизм может быть осложнен обменным вариантом (ID). Детальный теоретический и экспериментальный анализ для изучения этого вопроса требует больших вычислительных мощностей и сложного оборудования, включая установки для измерения скорости реакции под высоким давлением, что должно быть обусловлено практической необходимостью. В данной работе мы ограничились изучением системы в рамках диссоциативного механизма. Как экспериментальные кинетические данные, так и результаты теоретических расчетов (ТФП) подтверждают лабильзацию координационной сферы Rh(III) в отношении реакций замещения при координации гидроксо-лиганда(ов). Более того, из результатов расчетов видно, гидроксо-лиганды влияют не только на параметры энергии активации, но и контролируют стереохимический маршрут реакций.

### 3.2.4. Солевые эффекты и влияние ионного фона

С практической точки зрения особый интерес представляет влияние концентрации щелочи на скорость образования  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  из хлорокомплексов родия. В серии описанных выше кинетических экспериментов, проведенных при постоянной ионной силе, была отмечена, положительная линейная зависимость констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  от концентрации щелочи. В то же время, простое визуальное наблюдение за изменением окраски растворов  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в водных щелочах показывает, что с ростом концентрации последней скорость процесса замещения замедляется (**Рисунок 41**), что хорошо заметно при рассмотрении кинетических кривых гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в концентрированных растворах щелочей (**Рисунок 52**).

Это противоречие обусловлено тем, что в последнем случае ионная сила не поддерживалась на постоянном уровне и нарастала с ростом концентрации щелочи. Действительно, при поддержании концентрации щелочи и повышении общего ионного

фона за счет добавления в растворы трифторметансульфоната натрия (этот анион инертен в данных условиях) наблюдается заметное снижение значения константы  $k_1$  (Таблица 7), однако скорость второй стадии ( $k_2$ ) практически не меняется (принимая во внимание ошибку измерения). Замена катиона натрия на калий приводит к значительному уменьшению констант обеих реакций.



**Рисунок 52.** Кинетические кривые гидролиза  $K_3[RhCl_6]$  в 2,0 (а), 6,7 (б) и 12,0 М (в) растворах  $NaOH$ .  $C(Rh) = 0,0046$  мМ

Какая-либо трактовка влияния ионного фона на константу  $k_2$ , отвечающую за совокупность стадий с различными по заряду частицами, выглядит безнадежной. Однако, даже поведение константы  $k_1$  отвечающей за одностадийный процесс не может быть объяснено с позиции классической теории Бренстеда-Бьеррума, согласно которой скорости взаимодействия одноименно заряженных частиц ( $[RhCl_6]^{3-} + OH^-$ ) должна увеличиваться с ростом ионной силы, а на реакции с участием незаряженной частицы ( $[RhCl_6]^{3-} + H_2O$ ) ионная сила не должна влиять вовсе [285].

Учитывая все изложенные выше факты можно полагать, что причиной такого необычного негативного влияния повышения ионного фона на общую скорость реакции  $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$  являются эффекты специфической сольватации комплексных анионов в растворах. В качестве предположения можно принять сильную ассоциацию ионов  $[RhCl_6]^{3-}$  и  $[M(H_2O)_n]^+$  в концентрированных солевых растворах, что создает упорядоченную сольватную оболочку вокруг  $[RhCl_6]^{3-}$ , которая затрудняет перемещение частиц в ней и, таким образом, замедляет процессы замещения лигандов.

В подтверждение такой трактовки говорит также значительная зависимость скорости щелочного гидролиза от катиона (Таблица 7): в случае систем, содержащих калий величина констант  $k_1$  и  $k_2$  значительно снижается. В то же время, переход к объемному и

липофильному катиону тетраметиламмония ( $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ) приводит радикальному ускорению процесса гидролиза (**Таблица 8**). Как показало более подробное исследование, при таком переходе величина  $\Delta H^\ddagger$  снижается более чем на 30 кДж/моль, в то время как энтропийная составляющая ( $\Delta S^\ddagger$ ) возрастает практически втрое.

**Таблица 7.** 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	$k_1 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$
1.1M NaOH	3,6	5,7
1.1M NaOH + 2.5M NaTf	1,7	6,6
1.1M KOH + 2.5M KTf	0,61	2,1
1.1M NaOH + 1.0M NaCl	2,6	3,8

**Таблица 8.** Термодинамические характеристики для процессов гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (для стадий  $k_1$  и  $k_2$ ) в водных растворах NaOH (1,78 M) и  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  (1,76 M), рассчитанные с помощью уравнения Эйринга-Поляни (34).

Параметр	NaOH		$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	104±3	95±3	69±7	95±12
$\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	57±9	45±10	150±30	270±50
$k$ при $T=10^\circ\text{C}$ , $\text{c}^{-1}$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$

Даже в присутствии хлорид-анионов в растворе в сопоставимой со щелочью концентрацией процесс замещения хлоридных лигандов, хотя и замедляется вследствие солевого эффекта (**Таблица 7**), протекает полностью и приводит к образованию исключительно частиц  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Более того, добавление хлорида натрия к раствору  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в 2 M NaOH, вплоть до концентрации соли около 3 M, не приводит к изменениям в ЭСП, свидетельствующим бы об образовании частиц  $[\text{Rh}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$ .

Гидроксокомплекс  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  не является, однако, абсолютно инертным и в щелочных растворах может претерпевать процесс поликонденсации. Условия проведения кинетических экспериментов, как было указано в начале раздела, были подобраны таким образом, чтобы минимизировать влияние этого процесса. Однако, при выходе за рамки этих условий, а также при продолжительном выдерживании щелочных растворов родия поликонденсация приводит к значительным изменениям форм существования и требует отдельного рассмотрения.

### 3.2.5. Процессы поликонденсации гидроксокомплексов родия в щелочных растворах

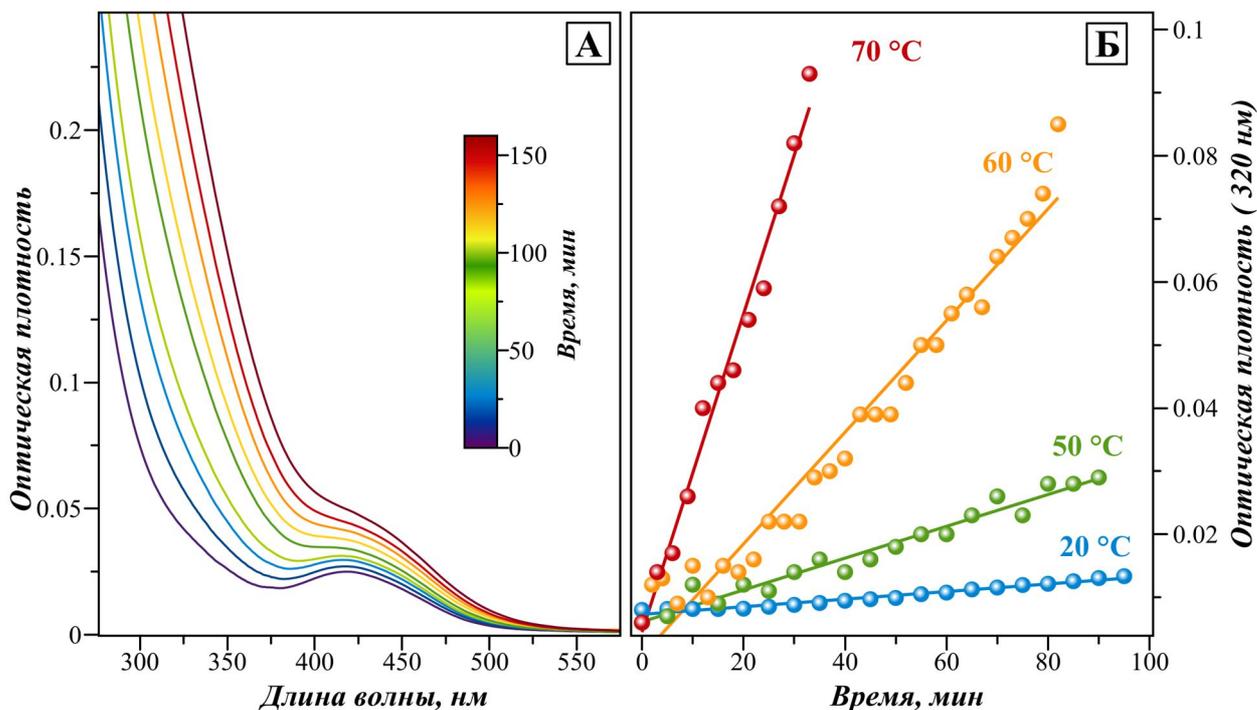
В крепких растворах щелочи ( $[\text{NaOH}] = 2,0\text{M}$ ) при комнатной температуре ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) и концентрации родия около  $5\text{mM}$ , реакция замещения хлоридных лигандов в  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  протекает полностью примерно за 30 минут и приводит к образованию исключительно  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Дальнейшее выдерживание таких растворов приводит к постепенному увеличению интенсивности поглощения ими света в ультрафиолетовой области. Это явление связано с образованием в растворах из моноядерного комплекса  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  олиго- и полиядерных частиц с мостиковыми группами  $\text{Rh}-(\mu\text{-OH})-\text{Rh}$ , которые имеют интенсивные полосы переноса заряда в области 240-250 нм. При температуре ниже  $15^\circ\text{C}$  процесс поликонденсации протекает с пренебрежимо низкой скоростью, однако с повышением температуры он значительно ускоряется. При температуре выше  $40^\circ\text{C}$  в растворах через несколько часов происходит образование рентгеноаморфного осадка, который является гидроксидом родия с высокой степенью полимеризации за счет мостиковых групп  $\text{Rh}-(\mu\text{-OH})-\text{Rh}$ . Он имеет переменный состав, но после отмывки водой вещество содержит только Rh, O, H и следы щелочного металла. Полимерное строение подтверждается его химическим поведением. В отличие от активного гидроксида ( $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ), строение и свойства которого подробно описаны в литературном обзоре, образующееся в результате поликонденсации  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  вещество лишь медленно растворяется в разбавленной азотной кислоте при нагревании, а при нагревании с концентрированной азотной кислотой образуется оксид родия (III). Указанные свойства полимерного гидроксида родия делают его крайне нежелательным побочным продуктом в случае приготовления гидроксида родия с целью получения азотнокислых растворов. В этом контексте исследование процессов поликонденсации  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в щелочных растворах родия приобретает четкий практический интерес.

В литературном обзоре было отмечено, что процессы поликонденсации аквагидроксокомплексов родия известны давно, в частности, после подкисления продуктов поликонденсации были выделены олигоядерные аквагидроксокомплексы (см. **Рисунок 4** и соответствующий текст в литературном обзоре). В то же время, кинетических экспериментов, позволяющих проследить за изменением во времени распределения родия(III) по комплексным формам в щелочных растворах проведено не было.

Как было указано выше, в подходящих условиях, за счет значительно различающихся скоростей, процесс образования  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  и последующая поликонденсация могут быть разнесены во времени и исследованы независимо. В соответствии с этим, исходные растворы для исследования процессов поликонденсации готовили растворением навесок соли  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в водном NaOH необходимой концентрации с выдерживанием раствора при

10-15°C до окончания реакции замещения и образования  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Полученные исходные растворы термостатировали при выбранной температуре и отслеживали изменения в спектрах поглощения [286].

Во всех случаях наблюдали практически линейный рост оптической плотности от времени в диапазоне 250-360 нм (**Рисунок 53**), соответствующий образованию комплексов с мостиковыми фрагментами  $\text{Rh}-(\mu\text{-OH})-\text{Rh}$ , которые в этом смысле являются хромофорными группами. Поскольку в ходе процесса может образовываться целый набор комплексов, коэффициенты экстинкции которых значительно отличаются, из полученной линейной зависимости поглощения от времени не следует вывод о нулевом порядке реакции по родию. Значение полученной из такой зависимости эффективной константы нулевого порядка ( $k_0$ ), нормированной на концентрацию родия в растворе, является удобным индикатором, позволяющим количественно оценить влияние условий на скорость поликонденсации.



**Рисунок 53.** (А) Изменения ЭСП раствора  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в 2М NaOH в процессе его выдерживания при 60 °С. (Б) Кинетические кривые на длине волны 320 нм для раствора  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в 1М NaOH при температуре 20-70°C

С ростом температуры  $k_0$  возрастает по экспоненциальной зависимости с энергией активации около 105 кДж/моль. Линейный рост константы наблюдается с увеличением концентрации родия в растворах (**Таблица 9**), а повышение концентрации щелочи приводит к обратному эффекту и скорость поликонденсации падает более чем в два раза при переходе от 1 к 2 М раствору щелочи (ионная сила поддерживалась постоянной).

**Таблица 9.** Константы  $k_0$  скорости конденсации  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в зависимости от условий.

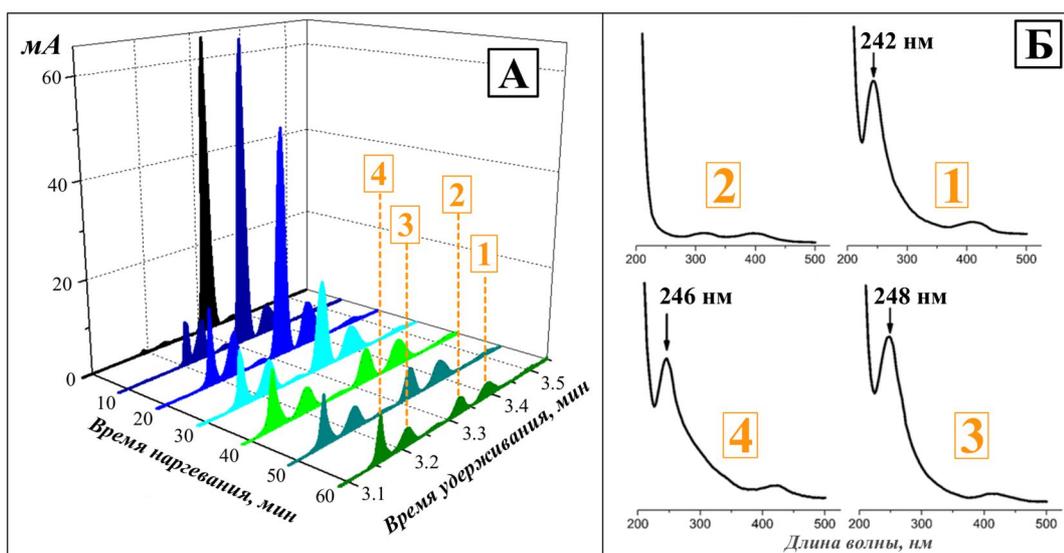
NaOH, M	Rh, M	T, °C	$k_0 \cdot 10^4$
2	0,005	40	2,58±0,05
2	0,002	50	2,56±0,07
2	0,001	60	4,1±0,1
1,5	0,002	60	1,5±0,4
1	0,002	60	2,1±0,5
2	0,002	60	8,9±0,3
2	0,004	60	14,3±0,2
1	0,005	60	34±1
1, I=5M	0,005	60	37,1±0,6
2	0,005	60	18,0±0,4
5	0,005	60	12,3±0,2
1	0,01	60	52,6±3
2	0,002	70	25,2±0,1

Для более детального изучения процесса необходимо применять разделительные методы и по возможности выделить полиядерные комплексы в индивидуальном виде. Как описано ранее  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  образует нерастворимые соли  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) со структурой минералов типа гидрогранат. В попытке аналогичным образом изолировать анионные полиядерные гидроксокомплексы в форме кристаллических солей была проведена серия экспериментов. Исходные щелочные растворы, содержащие  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в качестве стартовой формы родия, были прогреты при температуре 60°C в течении различного времени после чего в них в разных вариантах были добавлены нитраты щелочноземельных металлов. Попытки выделить какие-либо индивидуальные полиядерные гидроксокомплексы в состав кристаллических твердых фаз были безуспешными. Однако, в ходе этих экспериментов было обнаружено, что, как и в случае с  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , добавление к щелочному раствору солей ЩЗМ приводит к количественному осаждению родия в осадок в виде смешанных рентгеноаморфных гидроксородатов. Это дает очень удобный метод предварительного выделения форм родия, находящихся в растворе для проведения последующего анализа.

Осаждение гидроксокомплексов катионами ЩЗМ не привносит значимых изменений в кислотность растворов, а находящиеся в растворе гидроксородат(III)-анионы  $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{OH})_z]^{3y-m-z}$  количественно осаждаются в форме соответствующих солей. После отмывки от щелочи такие соли могут быть растворены в подходящей кислоте, а образующиеся при этом полиядерные аквакомплексы проанализированы одним из указанных выше методов. При растворении в кислоте солей  $(\text{ЩЗМ})_{(3y-m-z)/2}[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{OH})_z]$  не происходит разогрева, а быстрый переход в кислую область гарантирует сохранение распределения родия по формам с различной ядерностью.

Такой подход был опробован для изучения продуктов поликонденсации методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). КЗЭ является высокоэффективным вариантом традиционного электрофоретического разделения и зарекомендовал себя как мощный инструмент для исследования комплексных соединений включая крупные полиядерные комплексы – полиоксометаллаты переходных металлов [287,288]. В ходе работы было установлено, что оптимальной средой для проведения разделения является водный раствор, содержащий хлорную кислоту и перхлорат натрия. Электролит обеспечивает необходимый уровень проводимости, а также стабильность форм родия за счет поддержания высокой кислотности и крайне слабой координационной способности перхлорат ионов [286].

В оптимальных условиях на электрофореграммах было зарегистрировано до четырех основных пиков (**Рисунок 54А**), время миграции которых зависело от величины приложенного напряжения, а также состава фонового электролита (рН и концентрации перхлората натрия). Анализ спектров поглощения фракций показал (**Рисунок 54Б**), что одна из них соответствует акваиону, что было подтверждено проведением аналогичного эксперимента с солью  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ .



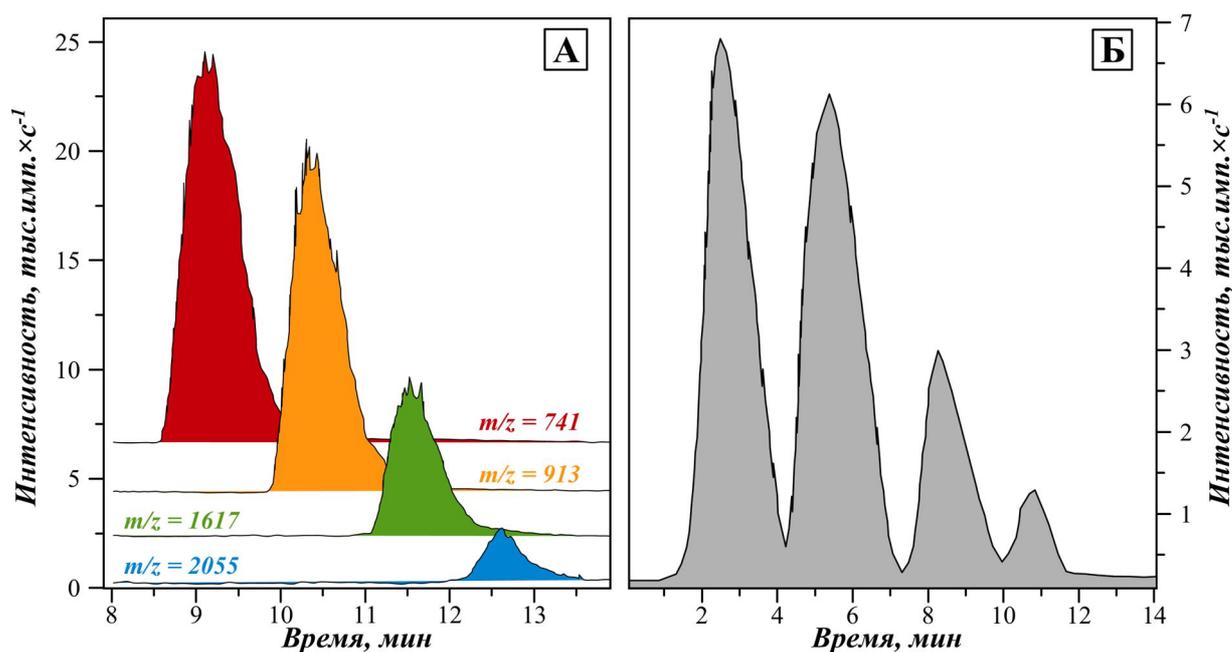
**Рисунок 54.** (А) Изменение профиля электрофореграмм продуктов  $(\text{Sr})_{(3y-m-z)/2}[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{OH})_z]$ , осажденных из щелочного раствора  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в зависимости от времени его нагревания при  $60^\circ\text{C}$ . (Б) ЭСП фракций 1–4, обозначенных на рисунке А [286].

Остальные три фракции содержат полиядерные комплексы с мостиковыми группами поскольку в их спектрах присутствует сильная полоса поглощения около 245 нм. Одним из таких комплексов является димерный аквакомплекс  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ , как было установлено путем добавления в рабочий раствор соли  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4$  (о получении этой соли см. ниже). Две другие формы, основываясь на спектральных данных

и закономерностях их миграции, были идентифицированы как четырехядерный и трехядерный комплексы  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$  и  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ .

Для подтверждения корректности сделанных предположений и для более всестороннего анализа объектов мы провели изучение продуктов поликонденсации комбинированным методом, сочетающим разделение форм родия при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии и их идентификацию методом электроспрей масс-спектрометрии (ВЭЖХ-ЭСМС). Разделение проводили в ионно-парном обращенно-фазовом режиме с использованием в качестве ионно-парного реагента додецилсульфата натрия.

В масс-спектрах проб (**Рисунке 55**) на фоне сигналов от основных компонентов раствора, таких как SDS,  $\text{SDS-Na}^+$ ,  $\text{SDS-CH}_3\text{CN}$ , в положительной моде были зарегистрированы сигналы аддуктов вида {комплекс Rh(III)+nDS}<sup>+</sup>, где (DS-) додецилсульфат-анионы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ ):  $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6] \times 2\text{DS}\}^+$  ( $m/z = 741$ ),  $\{[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7] \times 2\text{DS}\}^+$  ( $m/z = 913$ ),  $\{[\text{Rh}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \times 4\text{DS}\}^+$  ( $m/z = 1617$ ),  $\{[\text{Rh}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] \times 5\text{DS}\}^+$  ( $m/z = 2055,5$ ) [289].



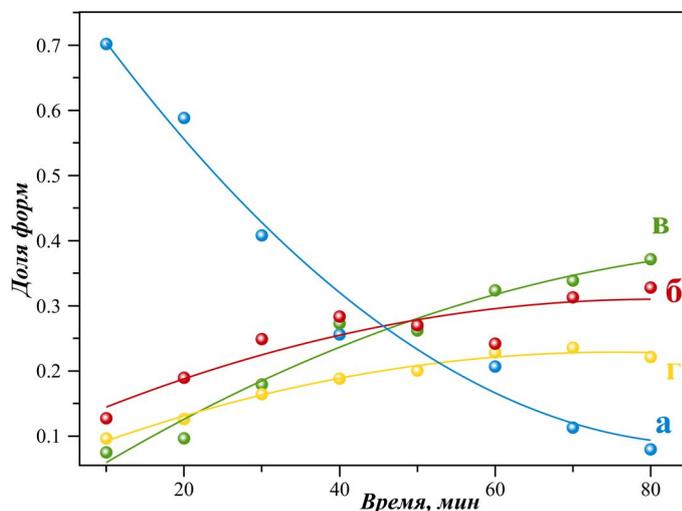
**Рисунок 55.** (А) Масс-спектрометрическое детектирование продуктов поликонденсации  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , осажденных из щелочного раствора в виде солей  $(\text{Sr})_{(3y-m-z)/2}[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{OH})_z]$  и разделенных методом ВЭЖХ. Представлены сканы по времени для каналов с  $m/z = 741$ , 913, 1617, 2055. (Б) ВЭЖХ-хроматограмма раствора  $(\text{Sr})_{(3y-m-z)/2}[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{OH})_z]$  в хлорной кислоте: видны четыре фракции, соответствующие масс-спектрам в А

Как показано на **Рисунке 55**, полученные кривые время-интенсивность сигнала МС хорошо коррелируют с видом хроматограмм ВЭЖХ, с детектированием по поглощению в

УФ диапазоне, и подтверждают корректность сделанного отнесения. Более того, инъекция фракций олигомерных комплексов и акваиона, выделенных при разделении смеси форм методом ВЭЖХ, в капилляр КЗЭ-системы приводит к появлению форм в той же последовательности, которая наблюдалась при разделении исходных смесей методом КЗЭ.

Основываясь на совокупность данных полученных методами КЗЭ, ВЭЖХ с ЭСП и АЭС-детекцией, масс-спектрометрии и принимая в качестве постулата то, что образующиеся при растворении смешанных гидроксородатов аквагидроксикомплексы наследуют структуру исходных полиядерных гидроксокомплексов, можно заключить, что при поликонденсации  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в качестве доминирующих форм образуются олигоядерные комплексы  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4-}$ ,  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$ ,  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$ . Это согласуется с результатами М. Sandström и L. Spiccia, наблюдавших методом ЯМР только эти формы в качестве продуктов щелочного гидролиза перхлоратной соли акваиона родия [70,72].

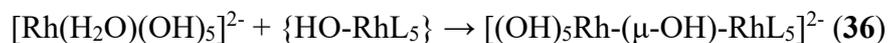
В соответствии с построенными с помощью метода КЗЭ кинетическими кривыми (Рисунок 56), в щелочных растворах комплекс  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  расходуется в процессе поликонденсации по экспоненциальному закону. Однако, зависимость времени полупревращения  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  ( $t_{1/2}$ ), имеют нелинейную зависимость от концентрации родия: после начального снижения значение выходит на плато (Таблица 10).



**Рисунок 56.** Установленная методом КЗЭ зависимость доли частиц  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  (а),  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4-}$  (б),  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$  (в),  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$  (г) от времени выдерживания раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в 2М NaOH, (0.002М Rh) при 60°C. Исходный раствор предварительно выдержан при 15°C до полного перехода родия в форму  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$

Такое поведение  $t_{1/2}$  может свидетельствовать о достижении максимальной равновесной концентрации некой частицы являющейся активным интермедиатом в цепочке поликонденсации. Наиболее вероятным кандидатом на роль такой частицы может

выступать моноаквакомплекс  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$  который за счет присутствия легкоуходящей группы ( $\text{H}_2\text{O}$ ), а также более низкого заряда по сравнению с  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  потенциально может быть атакован другими гидроксокомплексами родия с образованием мостиковых структур через образование пятикоординированного переходного состояния (D механизм):



Значение константы скорости расщепления  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$   $k_{\text{п}}$  уменьшается с увеличением концентрации щелочи, что коррелирует с зависимостью константы интегральной скорости поликонденсации псевдо-нулевого порядка  $k_0$ , обнаруженной спектрофотометрическим методом (Таблица 9).

**Таблица 10.** Зависимость времени полупревращения  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  в реакции поликонденсации от концентрации родия.  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{NaOH}) = 2,0 \text{ M}$ ,  $I = 2 \text{ M}$

<b>C(Rh), M</b>	<b>t<sub>1/2</sub>, мин</b>
0,001	52
0,002	24
0,004	25

Уменьшение константы скорости  $k_{\text{п}}$  при увеличении концентрации щелочи, можно объяснить подавлением равновесия  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-} + \text{OH}^-$ , что согласуется с предположением об активной роли аквакомплекса  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$  в процессе поликонденсации. В подтверждение этому говорит тот факт, что значение энергии активации расщепления  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  ( $96 \pm 2$  кДж/моль), определенное из аррениусовской зависимости величины  $k_{\text{п}}$  от температуры сопоставимо с энергией активации в реакции обмена воды в аквагидроксокомплексе родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  [75].

В отличие от расщепления  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  ( $k_{\text{п}}$ ), зависимости концентраций олигоядерных комплексов от времени являются более сложными, поскольку они являются промежуточными продуктами в цепочке реакции поликонденсации. Продолжительное наблюдение за кинетикой этих процессов с нарастанием в щелочных растворах доли полиядерных частиц осложняется падением со временем суммарной интенсивности пиков, регистрируемых методом КЗЭ. На начальном участке практически во всех исследованных условиях можно отметить, что доминирующей из олигоядерных комплексов формой является димерный комплекс, а через некоторое время (30-40 мин) таковым становится четырехядерный комплекс, при этом тример накапливается более медленно. Значительного

доминирования какой-либо из олигоядерных форм не наблюдается. Такое поведение объясняется тем, что поликонденсация протекает через разветвленную сеть маршрутов.

### 3.3. Применение гидроксородатов ЩЗМ

#### 3.3.1. Приготовление растворов родия в минеральных оксокислотах

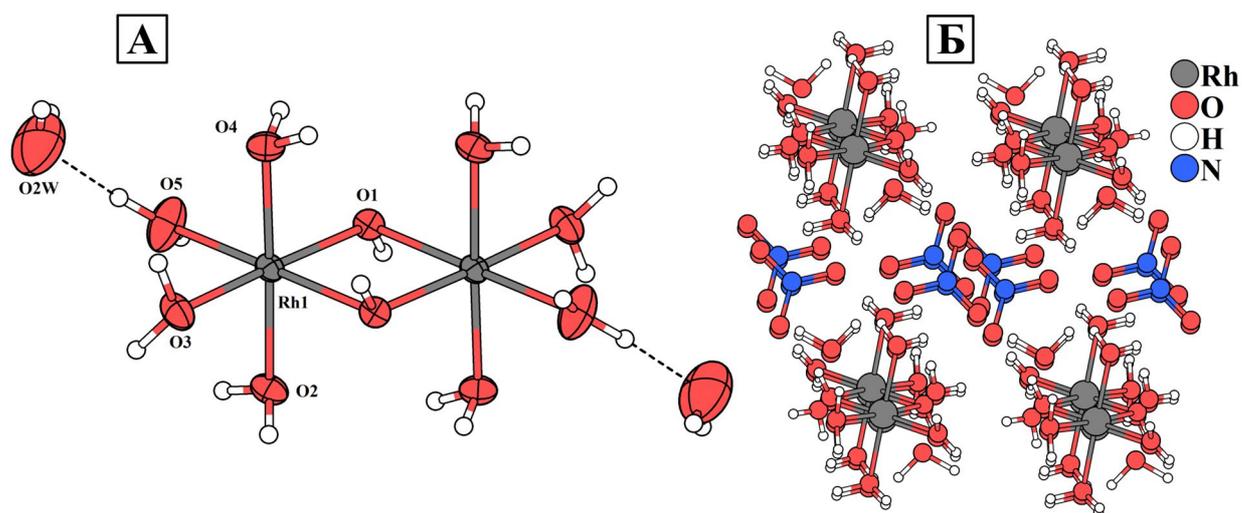
Подход, примененный для выделения из щелочных растворов гидроксородатов в виде солей с катионами ЩЗМ, является удобным не только с точки зрения его аналитического применения. Поскольку родий переходит из растворов практически количественно, этот метод может применяться вместо традиционного осаждения гидроксида с целью последующего приготовления, например, азотнокислых или сернокислых растворов родия. Такой вариант позволяет избежать стадии нейтрализации щелочного раствора, содержащего  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , в ходе которой присутствующие хлорид-ионы могут входить в координационную сферу родия.

В случае приготовления сернокислых растворов из гидроксородатов образующиеся сульфаты ЩЗМ легко могут быть отделены за счет их низкой растворимости, однако, в этом случае повторное использование ЩЗМ требует перевода сульфатов в растворимую форму. Более благоприятная ситуация реализуется для азотнокислых систем, поскольку нитраты ЩЗМ плохо растворимы в концентрированной азотной кислоте, в частности, для нитратов бария и стронция в 14М азотной кислоте растворимость составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  М при 25°C [290]. Таким образом, при растворении гидроксородатов  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  в крепкой азотной кислоте соли  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  могут быть отделены и использованы повторно.

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

Эксперименты, проведенные со стронциевыми солями, показали, что растворение в концентрированной азотной кислоте (15.9 М) протекает практически мгновенно как для соли  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ , осажденной из щелочного раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  сразу после окончания замещения хлоридных лигандов, так и в случае смешанных гидроксородатов, полученных осаждением из растворов, подвергнутых нагреванию. После охлаждения растворов и отделения осадка  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , содержание стронция в них не превышает 0,001 М.

При концентрировании азотнокислых растворов, полученных из содержащих олигоядерные комплексы смешанных гидроксородатов, были обнаружены желтые игольчатые кристаллы соли  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В структуре данного соединения димерные катионы состава  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (Рисунок 57А), нитрат-анионы и молекулы кристаллизационной воды связаны между собой за счет разветвленной сети водородных связей и образуют слоистый мотив (Рисунке 57Б) [291].



**Рисунок 57.** (А) Структура катиона  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (показан вместе с молекулами кристаллизационной воды, связанными с ним водородными связями) и упаковка молекул в структуре  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Б)

Геометрические характеристики  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  находятся в соответствии с полученными ранее данными для тозилатной соли [68]. Максимальный выход соли около 30% был достигнут при использовании в качестве исходного материала смешанного гидроксородата, осажденного из раствора, в котором процесс поликонденсации проводили в течении 15 мин при температуре  $60^\circ\text{C}$ . При таких параметрах, согласно кинетическим исследованиям процесса поликонденсации, достигается максимальная доля димерной формы  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4+}$  в щелочном растворе.

Нитратная соль  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  обладает высокой растворимостью как в воде, так и в полярных органических растворителях (ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол), при этом, например, в этанольном растворе, судя по неизменности ЭСП, димерный комплекс родия остается стабильным по крайней мере несколько часов. При температуре выше  $400^\circ\text{C}$  в окислительной атмосфере (20%  $\text{O}_2$ , 80%  $\text{Ar}$ ) соединение полностью разлагается с образованием оксида родия(III) и газообразных продуктов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), а в восстановительной атмосфере разложение  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с образованием металлического родия протекает при температуре до  $250^\circ\text{C}$ . Указанные свойства  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  делают эту соль удобным предшественником для приготовления каталитических и других содержащих родий материалов [292,293].

### 3.3.3. Подготовка гетерогенных катализаторов

Как указывалось в литературном обзоре, непосредственно сам гидроксид родия(III) находит применение в качестве каталитически активной формы [294,295]. В частности,

известно, что гидроксид родия, осажденный на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является эффективным гетерогенным катализатором синтеза первичных амидов, через реакцию альдоксимной перегруппировки (37), сравнимым по эффективности с гомогенными катализаторами [32,33].



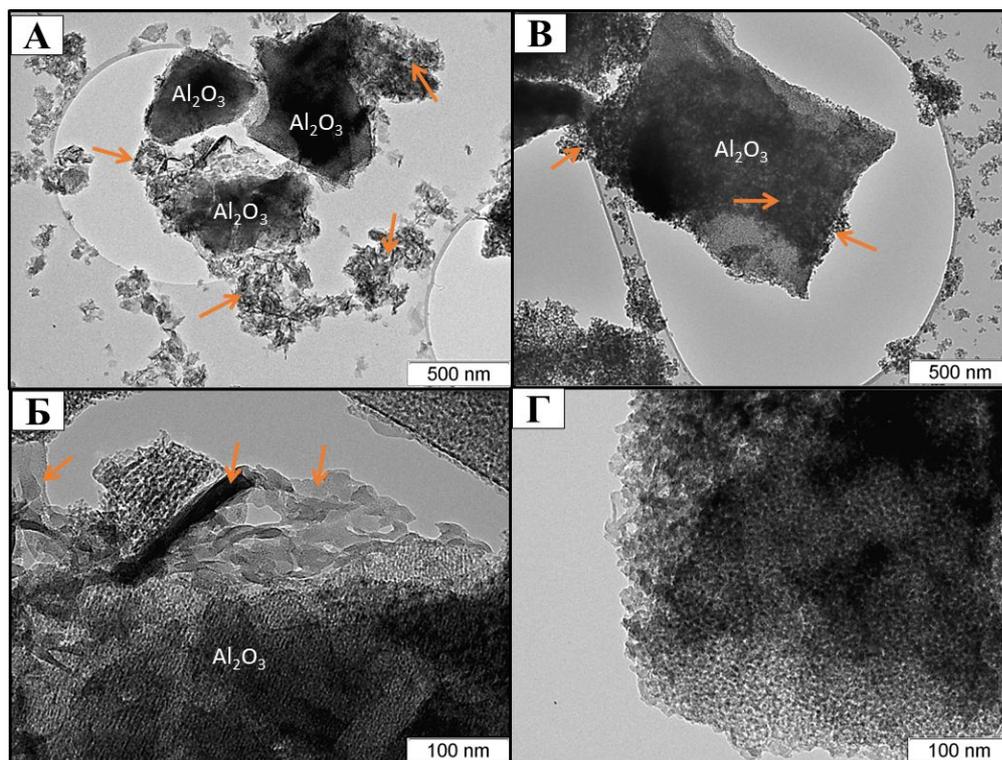
В то же время, строение и состав гидроксида родия сложны и не всегда достоверно известны. Продолжая использовать разработанный подход количественного осаждения родия из щелочных растворов в виде солей с катионами ЩЗМ (Ca, Sr, Ba), нами были проведены исследования каталитической активности солей  $\text{M}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$  в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид [296]. Для увеличения активной поверхности частицы гидроксородатов наносили на оксид алюминия непосредственно из щелочного раствора. Например, для осаждения солей  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  на поверхность пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , была приготовлена суспензия этого материала в щелочном растворе, содержащем 0,005 М  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , после чего к суспензии по каплям добавляли раствор нитрата ЩЗМ  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ . Полученные таким образом композитные материалы  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  легко отделяются фильтрацией и после отмывки и высушивания использовались в каталитическом процессе.

Аналогичная серия катализаторов, но с олигомерными гидроксородатами  $\text{M}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  была приготовлена тем же методом с использованием раствора содержащего по данным КЗЭ 55%  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , 20%  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4+}$ , 15%  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$  и 5%  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$  (готовили нагреванием исходного щелочного раствора при 60°C в течении 30 мин). Интересно отметить, что по данным РФА (оценка области когерентного рассеяния) и ПЭМ (**Рисунок 58**) размер нанесенных частиц солей существенно выше в случае катализаторов  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 нм) по сравнению с серией  $\text{M}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 нм). Вследствие этого в последнем случае родий распределяется по поверхности носителя более равномерно и с большей дисперсностью.

Реакцию перегруппировки бензальдоксима в бензамид с приготовленными таким образом катализаторами проводили в гидротермальных условиях в автоклаве (140-160°C), по аналогии с гидроксидом родия. Было обнаружено, что в рядах катализаторов  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{M}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) наибольшую конверсию и селективность демонстрируют катализаторы на основе кальциевых солей (**Таблица 11**).

Сравнение кинетических кривых для процессов, протекающих в присутствии  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что в начальный период времени (около 5 ч) образование бензамида в присутствии первого катализатора незначительно, по сравнению с активностью катализатора на основе олигомерных родатов (**Рисунок 59**). Число превращений в единицу времени (turnover frequency/TOF), рассчитанное для начальных этапов реакции по расходованию бензальдоксима, в случае

катализатора  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1,1 \pm 0,1 \text{ ч}^{-1}$ ) в 3 раза меньше, чем таковое для  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3,6 \pm 0,5 \text{ ч}^{-1}$ ).

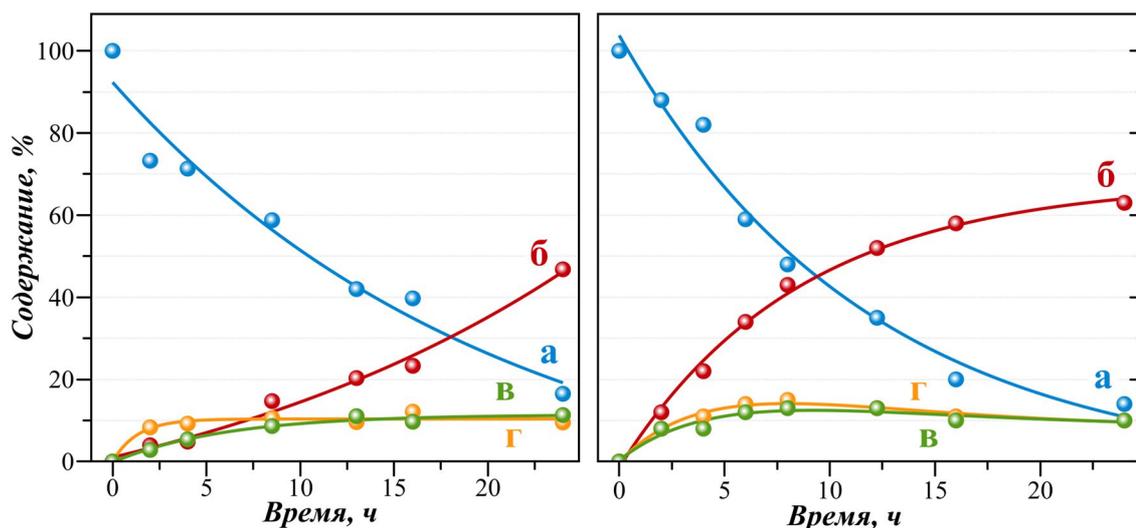


**Рисунок 58.** Микрофотографии ПЭМ-ВР свежеприготовленных катализаторов  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (А, Б) и  $\text{M}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  (В, Г). Стрелки указывают расположение частиц  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  и  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ . Обозначены также открытые грани частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; на рисунке Г они полностью закрыты фазой  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$

**Таблица 11.** Активность и селективность катализаторов  $\text{M}_2[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид. Условия проведения реакции: вода,  $140^\circ\text{C}$ , 16 ч, 2 моль. % Rh

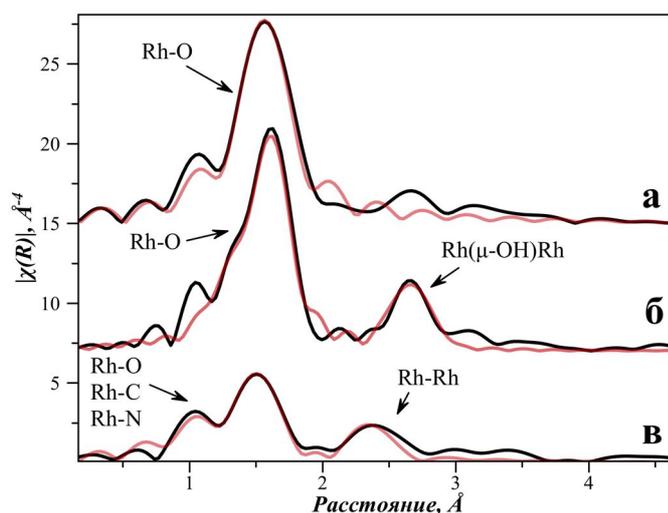
$\text{M}^{2+}$	Конверсия оксима	Выход амида
$\text{Ca}^{2+}$	90%	80%
$\text{Sr}^{2+}$	60%	40%
$\text{Ba}^{2+}$	70%	40%

Это можно объяснить с точки зрения образования активных центров в условиях процесса, при этом  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  с мелкими аморфными частицами  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$  претерпевает эту трансформацию существенно быстрее, по сравнению с более окристаллизованными частицами  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  в катализаторе  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогично, бóльшая активность кальциевых солей по сравнению с солями более тяжелых ЩЗМ может объясняться меньшей энергией кристаллической решетки.



**Рисунок 59.** Кинетические кривые расходования бензальдоксима (а), а также образования продуктов: бензамида (б), бензальдегида (в) и бензонитрила (г) в присутствии катализаторов  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (А) и  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Б) ( $140^\circ\text{C}$ )

Исследование катализаторов методами спектроскопии XAFS после функционирования в процессе синтеза бензамида показало значительные изменения в локальном атомном окружении родия (**Рисунок 60**). В частности, наблюдается появление связей Rh-Rh ( $K\text{Ч}_{\text{Rh-Rh}} = 3 \pm 1$ ), Rh-C, Rh-N с сохранением части контактов Rh-O, что соответствует образованию небольших кластеров родия окруженных органическими лигандами.



**Рисунок 60.** (А) Спектры EXAFS К-края Rh (взвешенные по  $k_3$  Фурье-преобразования, без фазовой поправки) свежеприготовленных катализаторов  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Ca}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]/\text{Al}_2\text{O}_3$  (б), а также катализатора  $\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  после 14 часов функционирования в условиях реакции конверсии бензальдоксима. Экспериментальные данные показаны черными, а результаты аппроксимации красными линиями

Такие кластеры, судя по всему, и являются каталитически активными формами родия, образующимися в условиях реакционной среды. Интересно, отметить, что согласно микроанализу, выполненному с помощью ЭДС, в ходе функционирования катализаторов ионы кальция практически полностью вымываются из них, но содержание родия остается таким же, как и в свежеприготовленном катализаторе (2%).

Максимальный выход бензальдоксима, достигнутый катализаторами на основе полиядерных гидроксородатов (63%), несколько ниже значений, зарегистрированных для наиболее активных катализаторов на основе гидроксида родия (70-85%). Это может быть связано с более легкой трансформацией гидроксида в активные кластерные формы родия. В то же время, состав и строение гидроксокомплексов могут быть достоверно определены, в отличие от гидроксида родия(III). С этой точки зрения катализаторы, приготовленные на основе солей гидроксокомплексов родия с катионами ЩЗМ являются удобными модельными системами для изучения процессов формирования активных центров катализаторов этого и других классов [297].

### 3.4. Гидроксокомплексы родия. Резюме

Проведенные исследования показали, что в результате гидролиза в сильнощелочных средах хлорокомплексы родия количественно трансформируются в гидроксокомплекс  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ . В случае гидролиза гексахлорородата лимитирующей стадией данного процесса является замещение первого хлоридного лиганда. Контроль условий позволяет управлять скоростью замещения хлоридных лигандов, а также скоростью поликонденсации моноядерных частиц  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , приводящей к ряду олигоядерных гидроксокомплексов.

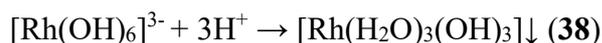
Дальнейший переход к исследованию азотнокислых растворов родия и его нитратокомплексов может быть осуществлен двумя путями. Следуя традиционному варианту, растворы хлорокомплексов родия после окончания процесса щелочного гидролиза, содержащие родий исключительно в форме гидроксородат-анионов, могут быть использованы для осаждения гидроксида родия, растворение которого в азотной кислоте приводит к искомым растворам. Другой вариант заключается в осаждении родия из щелочных растворов после гидролиза в виде гидроксородатов щелочноземельных металлов. Такой подход гарантирует максимально свободные от примесей галогенидов стартовые реагенты, а отсутствие стадий нейтрализации и возможность практически безотходного циклирования ЩЗМ делают его весьма перспективной альтернативой традиционному маршруту.

### 3.5. Исследование азотнокислых растворов родия

#### 3.5.1. Приготовление азотнокислых растворов

Поскольку растворение гидроксида родия(III) в крепкой азотной кислоте является основным методом производства коммерческого нитрата родия для каталитической промышленности, в работе мы преимущественно пользовались этим подходом с целью приготовления модельных растворов для исследования. Содержание родия в коммерческих образцах нитрата родия колеблется около 10 масс. %, что соответствует концентрации 1,2 М. Для модельных растворов мы варьировали концентрацию родия в них в диапазоне 0,1 – 1,2 М, что обеспечивает более общий взгляд на систему.

Результаты изложенных выше исследований щелочного гидролиза позволяют утверждать, что после обработки водными щелочами в оптимальных условиях хлорокомплексы родия могут быть количественно переведены в форму гидроксокомплекса  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  с полностью кислородным окружением родия. При подкислении растворов анион протонируется (38) с образованием активного гидроксида родия(III).



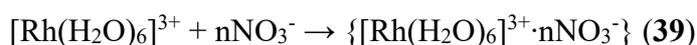
При высоких концентрациях родия, остающиеся в растворе хлорид-ионы взаимодействуют с аквагидроксокомплексами на этапе подкисления (38), что потенциально может приводить к загрязнению образующегося гидроксида и конечного продукта (нитратов родия) хлорид-ионами. Поэтому, в качестве альтернативы, для приготовления азотнокислых растворов мы опробовали также подход, включающий растворение в азотной кислоте гексагидроксородата стронция или бария, осажденных непосредственно из щелочных растворов. Такой подход обеспечивает максимальное удаление хлорид-ионов.

Распределения родия по формам в азотнокислых растворах, приготовленных разными методами, практически идентичны (при одинаковых концентрационных условиях), а решающую роль играет концентрация азотной кислоты. Эту величину варьировали в диапазоне от 2 до 16 М. В ряде случаев в растворы вводилась азотная кислота, обогащенная изотопом  $^{15}\text{N}$ , что позволяло записывать информативные спектры ЯМР на этом ядре.

#### 3.5.2. Формы существования родия в азотнокислых растворах

Растворение активного мономерного гидроксида родия ( $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ) или гексагидроксородатов ( $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ ), в сильных кислотах прежде всего приводит к образованию акваиона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [68,69]. Учитывая известную кинетическую инертность акваиона родия и слабую донорную способность нитрат-ионов, логично было предположить, что эта форма будет достаточно устойчива в азотнокислых растворах. Действительно, сразу после растворения гидроксида родия или гидроксородатов в крепкой

азотной кислоте (1-10М) при охлаждении в спектрах ЯМР на ядрах  $^{103}\text{Rh}$  наблюдается единственный сигнал при 1550-1530 м.д., соответствующий форме  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , в то время как в спектрах ЯМР на ядрах  $^{15}\text{N}$  всех свежеприготовленных азотнокислых растворов наблюдается только обменная линия свободного нитрата/азотной кислоты [298]. Величина х.с.  $^{103}\text{Rh}$  катиона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  падает при увеличении концентрации азотной кислоты от 1 до 7 М, а выше этой концентрации становится практически постоянной. Поскольку рКа акваиона родия составляет около 3,2, то влияние депротонированных форм в указанном интервале кислотности уже не сказывается, а указанное поведение х.с. сигнала связано с образованием ионных пар между аквакатионом и нитрат-анионом:



В результате установления быстрого равновесия в спектре ЯМР наблюдается единственный сигнал, положение которого зависит от соотношения форм.

Нагревание полученных растворов приводит к появлению новых сигналов в спектрах ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  (**Рисунок 61А**) в области более слабого поля относительно сигнала  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Вместе с этим в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  (**Рисунок 61Б**) в узком диапазоне  $-9 \pm 1$  м.д. возникает серия новых сигналов, причем все они являются дублетами ( $J = 0,5$  Гц), что является результатом спин-спинового взаимодействия между ядрами  $^{15}\text{N}$  и  $^{103}\text{Rh}$  ( $S = 1/2$ ) как следствие образования нитратокомплексов.

В спектрах  $^{15}\text{N}$  обменный сигнал, соответствующий свободным азотной кислоте и нитрат-иону, имеет химический сдвиг ( $\delta(\text{HNO}_3)$ ), зависящий от концентрации кислоты (эмпирически найдена следующая зависимость  $\delta = -0,0187 \cdot C^3 + 0,0538 \cdot C^2 - 0,7771 \cdot C + 0,0023$ ) и его положение может быть подобрано так, чтобы он не перекрывался с сигналами нитратокомплексов. Таким образом, зная общую концентрацию нитрата и родия, по данным ЯМР  $^{15}\text{N}$  можно рассчитывать долю координированного нитрата.

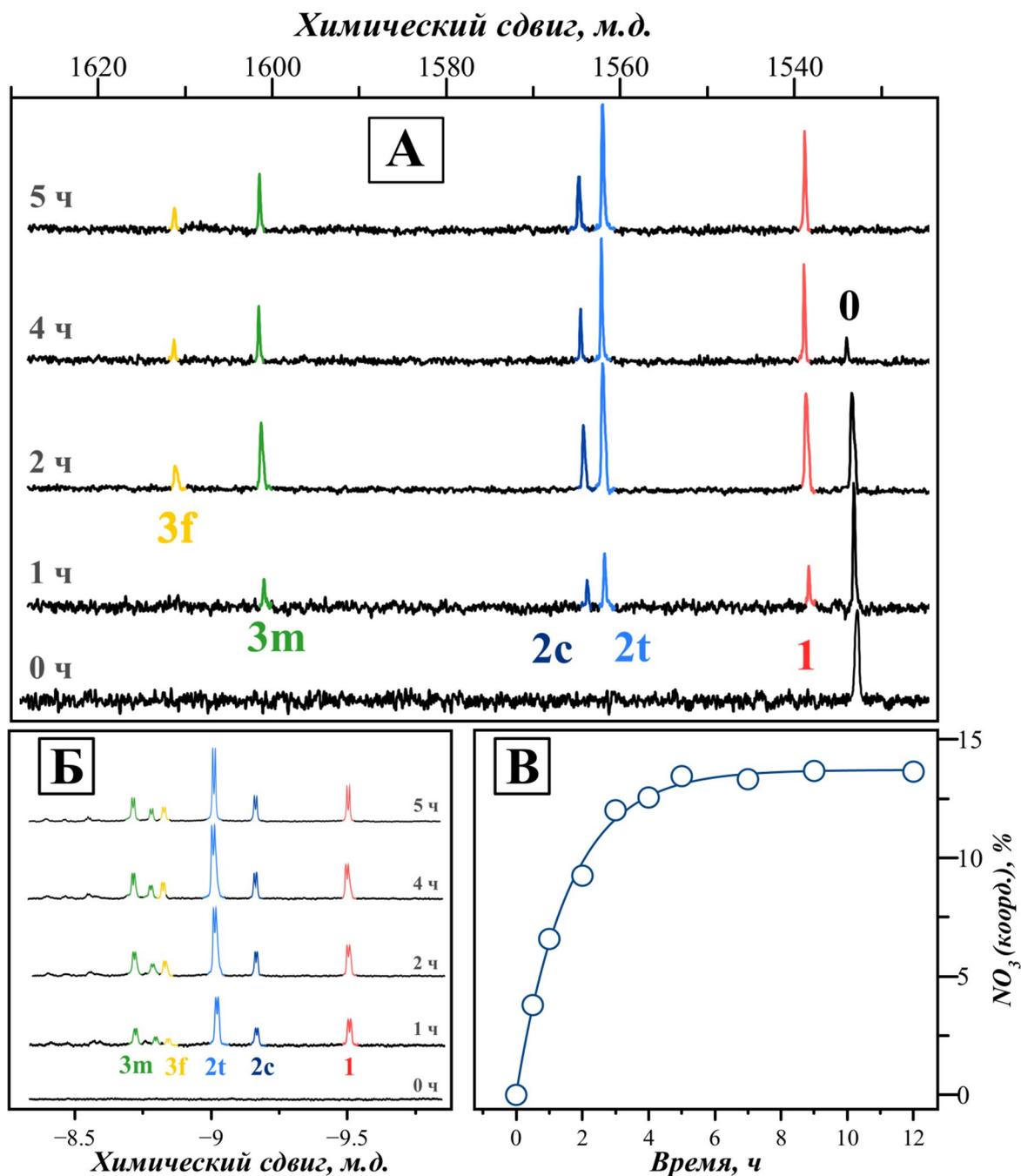
При нагревании азотнокислых растворов доля координированного нитрата постепенно нарастает, что согласуется с постепенным снижением доли исходной формы родия -  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , наблюдающимся в спектрах ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  (**Рисунок 61**). При температуре  $80^\circ\text{C}$  доля координированного нитрата быстро нарастает в течении первых пяти часов с последующим медленным выходом на плато (**Рисунок 61В**).

Оценка эффективной константы расщепления акваиона ( $k_{\text{эф}}$ ) в приближении псевдопервого порядка (40)

$$\frac{d([\text{Rh}_{\text{ақ}}])}{dx} = k_{\text{эф}} \times [\text{Rh}_{\text{ақ}}] \quad (40)$$

показала, что величина  $k_{\text{эф}}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) находится в линейной зависимости от концентрации азотной кислоты (**Таблица 12**), а найденное при помощи линейной экстраполяции значение

истинной константы ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ) по порядку величин соответствует скорости обмена молекул воды в акваионе родия(III) при данной температуре.



**Рисунок 61.** Спектры ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  (А) и  $^{15}\text{N}$  (Б) азотнокислого раствора гидроксида родия(III) ( $C(\text{HNO}_3) = 9,3 \text{ M}$ ,  $C(\text{Rh}) = 0,60 \text{ M}$ ) сразу после его приготовления (0 ч) и в процессе его нагревания при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1, 2, 4 и 5 ч. Сигналы обозначены в соответствии с предложенным отнесением (см. далее) к серии акванитратных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$  - число обозначает количество лигандов  $n$ , буквенный индекс соответствует конкретному изомеру *цис*- (с), *транс*- (t) *ос*- (m) или *гран*- (f). (В) Изменение доли нитрата координированного к родию от общего количества нитрата в указанном растворе от времени при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

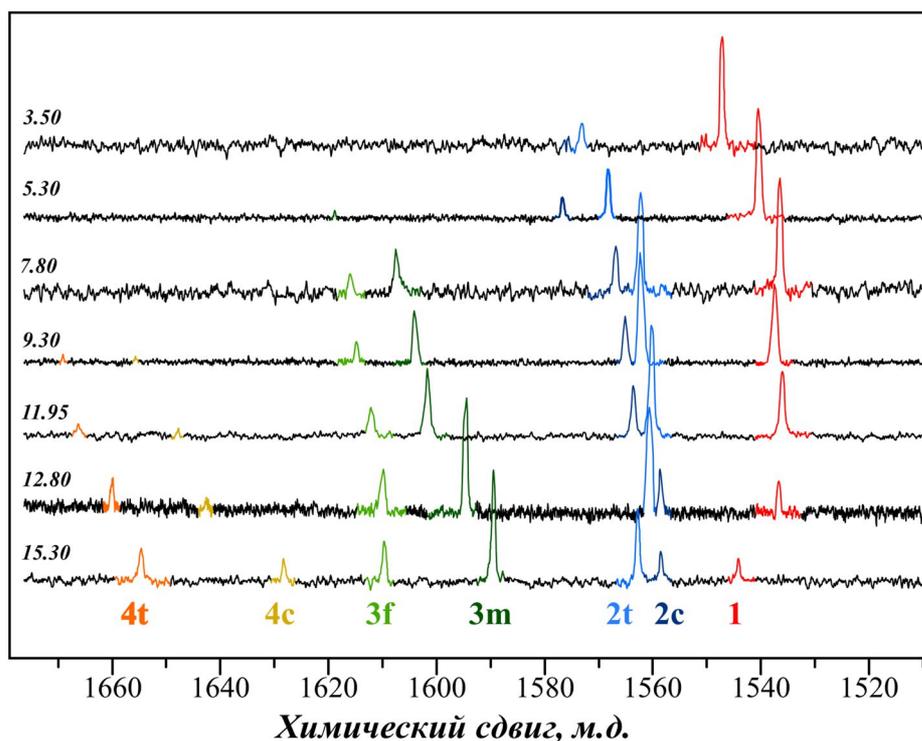
**Таблица 12.** Зависимость константы расщепления акваиона родия  $k_{эф}$  от концентрации азотной кислоты по данным ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  при  $80^\circ\text{C}$

$C(\text{HNO}_3), \text{M}$	$k_{эф}, \text{с}^{-1}$
2,88	$0,633 \times 10^{-4}$
5,64	$1,35 \times 10^{-4}$
8,56	$1,78 \times 10^{-4}$

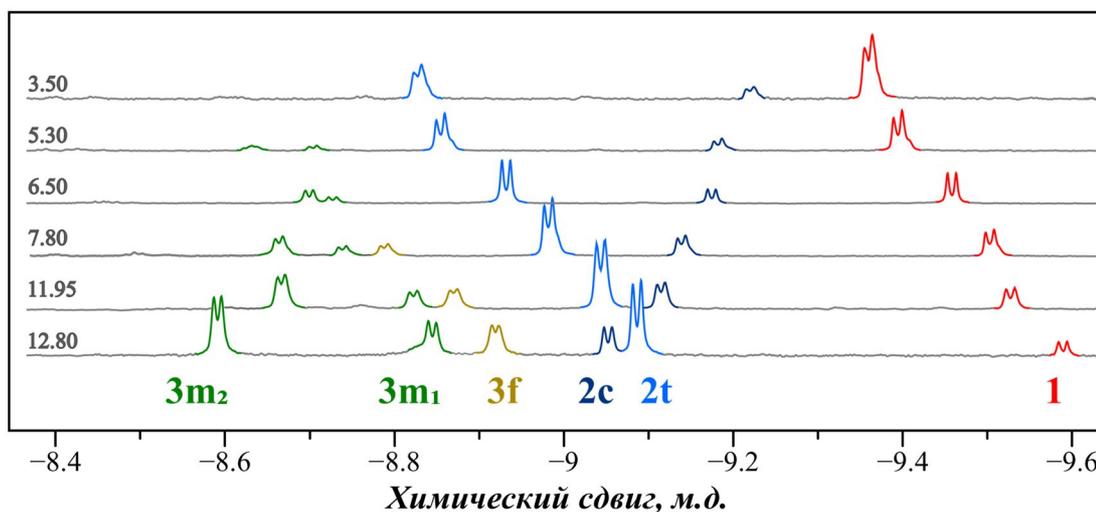
Исходя из полученных данных, термическая обработка растворов при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч должна привести к получению почти равновесных систем. Чтобы иметь полную уверенность в достижении равновесия в системах, в последующих экспериментах использовали растворы, подвергнутые еще более длительному нагреванию (35 ч,  $80^\circ\text{C}$ ), после чего были изучены при помощи спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{15}\text{N}$  (**Рисунок 62** и **63**). Сигналы в спектрах  $^{15}\text{N}$  лежат в узком диапазоне (-8,0...-9,5 м.д.) и должны относиться к комплексам с одним типом координации нитратных лигандов. С увеличением концентрации азотной кислоты в спектрах ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  равновесных растворов появляется до семи сигналов (**Рисунок 62**), что исключает из рассмотрения вариант с бидентатным способом координации нитрата к родию. В результате этих рассуждений приходим к выводу о том, что в модельных азотнокислых растворах родий существует в виде моноядерных акванитратных комплексов с монодентатной координацией нитратных лигандов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$ .

В спектрах ЯМР наблюдается значительная зависимость химических сдвигов  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{15}\text{N}$  от концентрации азотной кислоты (**Рисунок 62** и **63**), но идентичность каждого сигнала четко прослеживается из анализа серии спектров, полученных для растворов с различными концентрациями  $\text{HNO}_3$ . Происхождение концентрационной зависимости можно объяснить изменением сольватной оболочки комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$ , а также образованием ионных пар по аналогии с акваионом родия.

Учитывая то, что с ростом концентрации кислоты интенсивность сигналов  $^{103}\text{Rh}$  в слабом поле постепенно увеличивается (1560, 1600 и 1670 м.д), в то время как сигналы при 1530-1545 м.д. почти полностью исчезают (**Рисунок 62**), можно утверждать, что справа налево в спектре ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  располагаются сигналы форм  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$  с возрастающим числом нитратных лигандов ( $n$  от 1 до 4) в координационной сфере родия.



**Рисунок 62.** Спектры ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  азотнокислых растворов гидроксида родия с различной концентрацией азотной кислоты, приведенных в равновесие нагреванием при  $80^\circ\text{C}$  в течении 35 ч [298]. Обозначения форм, как на **Рисунке 61**



**Рисунок 63.** Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотнокислых растворов гидроксида родия с различной концентрацией азотной кислоты, приведенных в равновесие нагреванием при  $80^\circ\text{C}$  в течении 35 ч [298]. Обозначения форм, как на **Рисунке 61**

Сравнение ЯМР  $^{15}\text{N}$  и  $^{103}\text{Rh}$ , полученных для равновесных растворов с концентрацией азотной кислоты в диапазоне 3,5 - 12,8 М, показывает четкое соответствие в увеличении количества сигналов и их интенсивности. Сигналы в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  проявляются в диапазоне от сильного (-9,6 м.д.) до слабого поля (-8,6 м.д.), и их количество (до шести

сигналов) соответствует количеству различных типов нитратных лигандов в комплексах форм  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$  с  $n = 1-3$ . Для отнесения сигналов был использован метод, основанный на теории парной аддитивности химических сдвигов. Значения химического сдвига ( $\delta$ ) ядер  $^{15}\text{N}$  для каждого из нитратных лигандов в серии комплексов представляли в виде суперпозиции инкрементов ( $\eta_{ij}$ ) соответствующих лигандам в *транс*-положении  $((\text{NO}_3-\text{NO}_3)_{\text{транс}}$  или  $(\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}}$ ) и парам лигандов в *цис*-положении  $((\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O})_{\text{цис}}$ ,  $(\text{NO}_3-\text{NO}_3)_{\text{цис}}$ ) по отношению к рассматриваемому

$$\delta = \sum_{ij} c_{ij} \eta_{ij} \quad (43)$$

где  $c_{ij}$  – количество соответствующих число таких взаимодействий  $ij$  в каждом конкретном комплексе. Например, для х.с. нитратных лигандов в *гран*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]$  может быть получено следующее выражение:  $\delta = (\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O})_{\text{транс}} + 2(\text{NO}_3-\text{NO}_3)_{\text{цис}} + 2(\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O})_{\text{цис}}$ .

Такой подход приводит к более точному описанию системы сигналов, поскольку в нем рассматриваются все парные взаимодействия, в отличие от представленных в литературном обзоре случаев применения модели парной аддитивности, включающих только *цис* или только *транс*-взаимодействия (см. раздел 2.5.2 литературного обзора).

Минимизация разницы между экспериментальными и расчетными значениями химических сдвигов даёт наиболее вероятную модель отнесения сигналов, представленную соответствующими обозначениями на **Рисунке 62**. Далее, рассматривая соответствия в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  и  $^{103}\text{Rh}$ , было проведено отнесение сигналов ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  к конкретным формам. Для контроля корректности проведенного отнесения, основываясь на интегральной интенсивности сигналов, вычисляли и сопоставляли среднее координационное число родия по нитрату [298] (**Таблица 13**).

**Таблица 13.** Среднее координационное число родия по нитрату и воде, вычисленное из данных ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{17}\text{O}$  [298]

Раствор	$\bar{n}_{\text{Rh}}^{\text{NO}_3^-}$ ( $^{15}\text{N}$ )	$\bar{n}_{\text{Rh}}^{\text{NO}_3^-}$ ( $^{103}\text{Rh}$ )	$\bar{n}_{\text{Rh}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ( $^{17}\text{O}$ )
$[\text{HNO}_3] = 12,80$ , $[\text{Rh}] = 0,20$	2,4	2,5	3,5
$[\text{HNO}_3] = 7,80$ , $[\text{Rh}] = 0,66$	1,5	1,7	4,0
$[\text{HNO}_3] = 11,95$ , $[\text{Rh}] = 1,33$	2,2	2,3	3,8

Как видно из приведенных в **Таблице 13** примеров, значения  $\bar{n}_{\text{Rh}}^{\text{NO}_3^-}$ , полученные по данным ЯМР  $^{15}\text{N}$  и  $^{103}\text{Rh}$ , хорошо согласуются друг с другом и с высокой точностью дополняются до шести величинами среднего числа молекул воды в координационной сфере родия, полученных из данных спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{17}\text{O}$ . Кроме того, в пользу корректности предложенного отнесения говорит и то, что в оптимизированной модели

комплексу  $oc\text{-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]$  соответствует два сигнала  $^{15}\text{N}$  с соотношением интенсивностей 1:2, которая сохраняется в спектрах всех исследованных растворов.

Поскольку гидроксид родия при определенных условиях приготовления может содержать полиядерные частицы, следует уделить отдельное внимание возможности сохранения таких частиц при приготовлении азотнокислых растворов. Для моделирования этого процесса наблюдали за изменениями в спектре ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  соли  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 5 М азотной кислоте при комнатной температуре. Изначально в спектре наблюдается единственный сигнал при 1625 м.д., соответствующий биядерному комплексу  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ . Со временем интенсивность этого сигнала падает и в спектре появляются сигналы акваиона родия  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (0) и акванитратных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)]^{2+}$  (1) и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]^+$  (2с, 2т). После двухнедельного хранения раствора  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  полностью распадается. Учитывая этот факт, а также данные группы L. Spiccia, о том, что более крупные олигоядерные комплексы даже в слабокислой среде постепенно деградируют [64], можно заключить, что в крепкой азотной кислоте полиядерные комплексы могут присутствовать лишь как промежуточная форма и при нагревании должны полностью разрушаться с образованием серии моноядерных акванитратных комплексов.

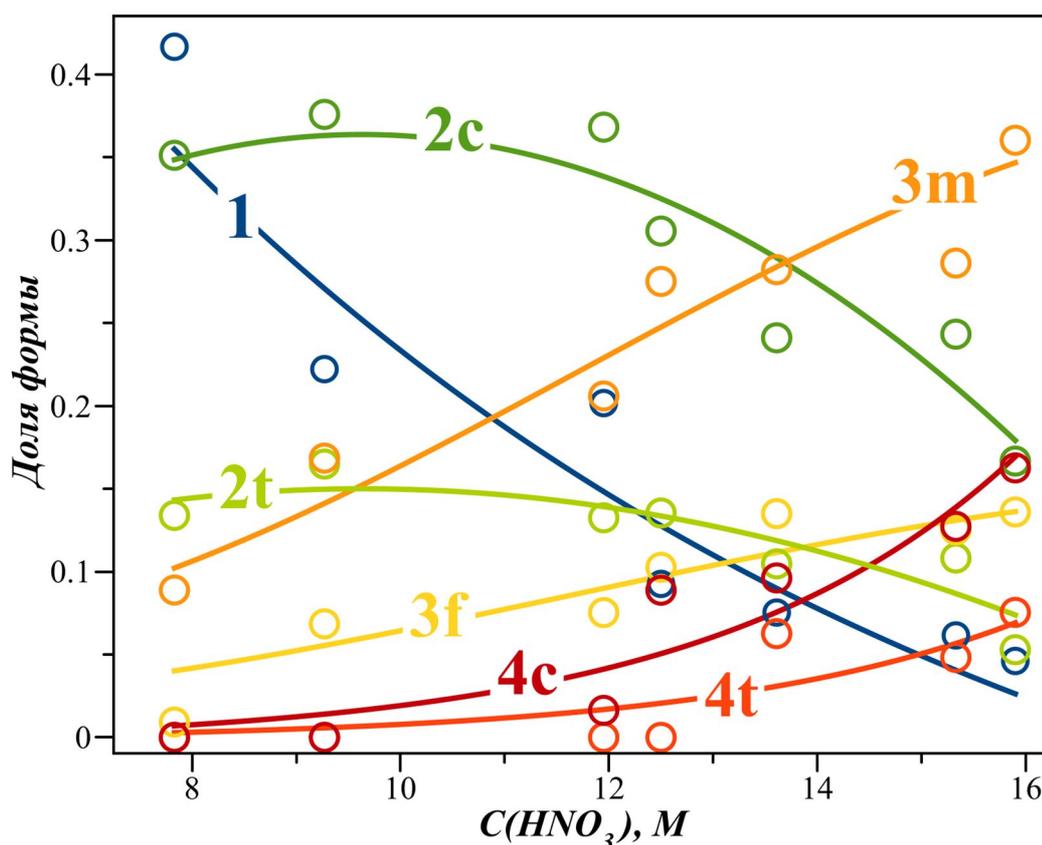
Совокупность данных, полученных об азотнокислых растворах родия методом ЯМР, можно представить в виде диаграммы распределения родия по комплексным формам в зависимости от концентрации азотной кислоты (**Рисунок 64**). Предполагая, что в изученных растворах устанавливается система равновесий (44), экспериментальные данные могут быть описаны совокупностью кумулятивных констант образования ( $\beta_n$ ) акванитратных комплексов (45).



$$\beta_n = \frac{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n} [\text{H}_2\text{O}]^n}{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3} [\text{NO}_3^-]^n} \quad (45)$$

Мы использовали для описания поведения нитратокомплексов полные выражения констант равновесия (45), включающие концентрацию воды, поскольку ее мольная доля в исследуемых растворах становится сопоставимой с мольной долей нитрат-ионов и молекул  $\text{HNO}_3$ . При 25°C эмпирическая зависимость  $C(\text{H}_2\text{O})$  от  $C(\text{HNO}_3)$  (получена из численной аппроксимации справочных данных о зависимости плотности растворов  $\text{HNO}_3$  от концентрации) с высокой точностью описывается полиномом второй степени (46)

$$C_0(\text{H}_2\text{O}) = f(C_0(\text{HNO}_3)) = 55,08 - 1,45 \cdot C_0(\text{HNO}_3) - 0,0365 \cdot C_0(\text{HNO}_3)^2 \quad (46)$$



**Рисунок 64.** Долевое распределение родия по акванитратным комплексным формам в азотнокислых растворах по данным ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  для растворов с концентрацией родия  $C(\text{Rh}) = 0,65 \text{ М}$ .

Азотная кислота в крепких растворах диссоциирует неполностью, что учитывали в вычислениях введением в уравнения ее константы кислотности, значение которой ( $K_a = 35,5$ ) было взято из работы А. В. Леванова с коллегами [299]. Используя балансовые уравнения (47-49) и экспериментальные долевые распределения родия, были рассчитаны концентрации нитрат-ионов  $[\text{NO}_3^-]_{\text{своб}}$  и воды  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{своб}}$  в приготовленных растворах.

$$C_0(\text{HNO}_3) = [\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]_{\text{своб}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{коорд}} \quad (47)$$

$$C_0(\text{H}_2\text{O}) + C(\text{Rh}) \cdot 6 = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{своб}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{коорд}} \quad (48)$$

$$C(\text{Rh}) \cdot 3 + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-]_{\text{своб}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{коорд}} \quad (49)$$

Оценку значений констант  $\beta_n$  проводили минимизацией суммы квадратов разницы между экспериментальными значениями долей форм и соответствующими расчетными значениями, полученными из модели, одновременно для всех растворов.

$$\omega([\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}) = \frac{\beta_n \times ([\text{NO}_3^-]/[\text{H}_2\text{O}])^n}{\sum_i \beta_i \times ([\text{NO}_3^-]/[\text{H}_2\text{O}])^i} \quad (50)$$

Ввиду того, что в исследуемом диапазоне акваион родия составляет пренебрежимо малую долю, при расчете доли форм он был исключен из числителя в выражении (50). Значение

константы  $\beta_1$  было установлено в отдельном эксперименте по долговременному (35 ч) нагреванию раствора гидроксида родия в 2,0 М азотной кислоте.

Найденные значения  $\beta_n$  (Таблица 14) монотонно возрастают с ростом  $n$  вплоть до электронейтральных тринитратных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]$ , а образование тетранитратных комплексов является невыгодным процессом. Такая зависимость показывает, что взаимодействие нитратных-лигандов и акваиона родия имеет во многом электростатический характер и взаимодействие даже нейтральных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]$  с нитрат-анионами существенно проигрывает по сравнению с замещением воды на нитрат в катионных комплексах родия.

**Таблица 14.** Оценочные значения констант образования акванитратных комплексов родия(III)  $\beta_n$ .

Комплекс	Константа образования $\beta_n$	Комплекс	Константа образования $\beta_n$
		<b>3m</b>	230±20
<b>1</b>	25±5	<b>3f</b>	90±10
<b>2c</b>	140±15	<b>4t</b>	40±5
<b>2t</b>	60±10	<b>4c</b>	95±10

Изомеры с *цис*-расположением нитратных лигандов имеют более высокие значения  $\beta_n$ , что, однако, обусловлено, учитывая в целом невысокие величины  $\beta_n$ , статистическим преимуществом, а не эффектами *транс*-влияния. Вычисленные величины констант равновесия находятся в согласии с данными, приведёнными в последующей за этим исследованием работе С. Н. Воробьевой с коллегами [300]. По данным ЯМР, для выдержанного при комнатной температуре 12 лет азотнокислого раствора гидроксида родия авторы получили следующие оценки констант (без учета концентрации воды!):  $\beta_1 \approx 10^0$ ,  $\beta_{2c} \approx 10^{-1}$ ,  $\beta_{2t} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ ,  $\beta_{3m} \approx 10^{-2}$ ,  $\beta_{3f} \approx 10^{-2}$ ,  $\beta_{4c} \approx 10^{-4}$ ,  $\beta_{4t} \approx 10^{-4}$ . Таким образом, полученные нами данные с гарантией описывают равновесную ситуацию.

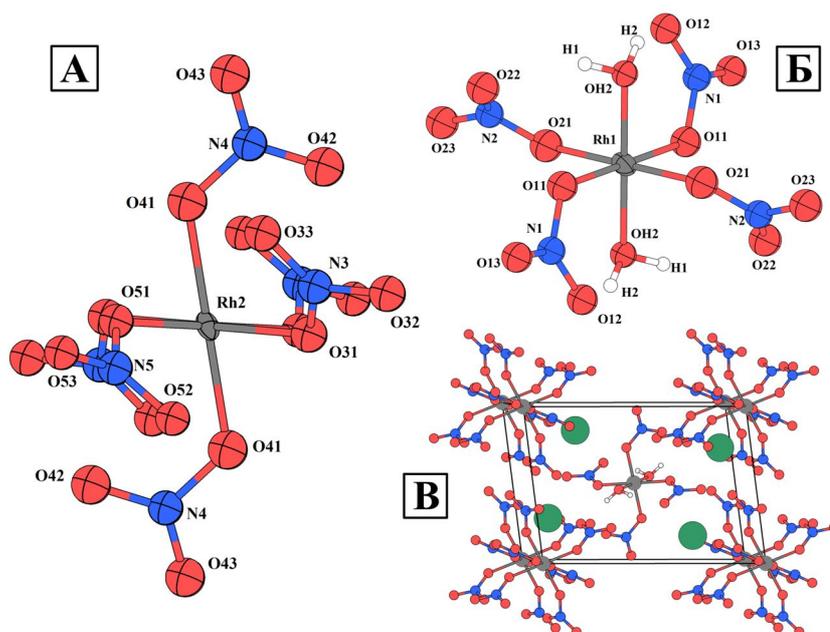
Следует отметить, что даже в азотной кислоте азеотропного состава (около 16 М) не наблюдается значительного доминирования какой-либо из форм родия. В то же время, интерес к получению соединений индивидуальных нитратокомплексов родия(III) чрезвычайно высок, как с практической точки зрения, так и с позиции академического исследования. По этой причине были предприняты работы по выделению обнаруженных спектральными методами нитратокомплексов в состав кристаллических твердых фаз.

### 3.5.3. Исследование нитратокомплексов родия в твердой фазе

Упаривание азотнокислых растворов гидроксида родия приводит к образованию рентгеноаморфных стеклообразных масс. Как было отмечено в литературном обзоре,

одновременно с началом данных исследований, А.В. Беляевым с коллегами была опубликована работа в которой сообщалось о получении из азотнокислого раствора гидроксида родия соли  $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3](\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [301]. Попытки закристаллизовать комплексы с большим количеством нитратолигандов из растворов азотной кислоты при комнатной температуре и нагревании в обычных условиях не увенчались успехом. Поэтому был применен сольвотермический подход, предложенный ранее для получения нитратокомплексов хрома [302].

Нагревание суспензии нитрата рубидия в концентрированном ( $C(\text{Rh}) = 1,5 - 1,6\text{M}$ ) азотнокислом растворе родия (готовили из «активного» гидроксида родия(III) или гексагидроксородата(III) стронция) при  $120^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением приводит к образованию желтых кристаллов, смешанной соли  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  [298]. Ее структура содержит два типа комплексных анионов родия:  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^-$ , оба с монодентатными нитратолигандами (**Рисунок 65**).

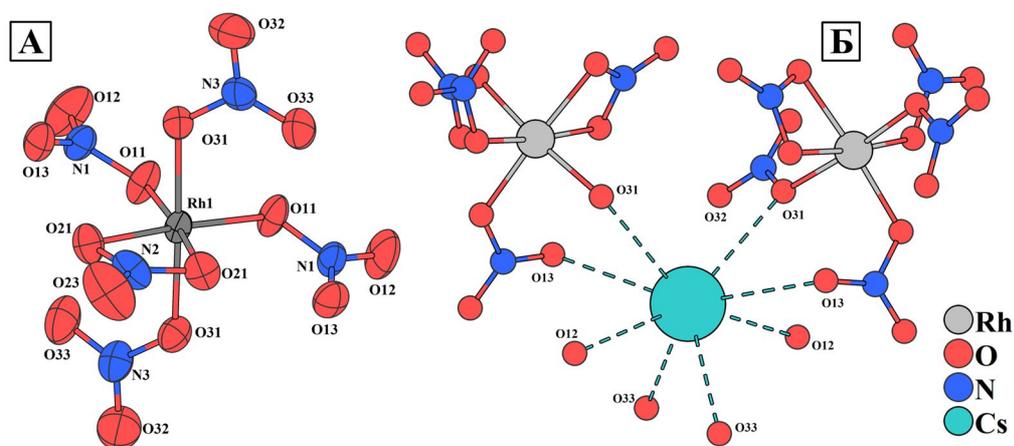


**Рисунок 65.** Строение анионов  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  (А) и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^-$  (Б), а также упаковка частиц (В) в структуре  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  (атомы рубидия показаны зеленым цветом)

Полиэдр  $\text{RhO}_6$  в анионах  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^-$  имеет искаженную антипризматическую геометрию ( $D_{3d}$ ) координационной сферы, обнаруженную и для других гексанитратоанионов  $[\text{M}(\text{NO}_3)_6]^{n-}$ , в том числе и для элементов основных групп периодической системы [3,303]. Причиной необычной формы полиэдра видимо является

взаимное расположение нескольких нитратолигандов вокруг катиона металла, ведь для акваиона родия(III) и комплекса  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$  она не наблюдается [301].

Замена нитрата рубидия на нитрат цезия приводит к образованию кристаллов соли  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$ . Анион  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  в составе этого соединения содержит четыре нитратных лиганда с монодентатной координацией и один координированный бидентатно (**Рисунок 66**) [304]. Аналогичная координация была обнаружена для катиона Cr(III) в изоструктурной соли  $\text{Cs}_2[\text{Cr}(\text{NO}_3)_5]$  [302]. По данным рентгеноструктурного анализа в анионе  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  для монодентатно координированных нитратолигандов расстояния Rh-O (2,002–2,005 Å) несколько короче, чем соответствующие длины связей для бидентатно координированного лиганда (2,044 Å).



**Рисунок 66.** Строение аниона  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  (А) и ближайшее окружение катиона  $\text{Cs}^+$  (Б) в кристаллической структуре соли  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$ .

В ИК-спектре соли  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  наиболее интенсивные полосы располагаются в диапазоне  $900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  и соответствуют валентным и деформационным колебаниям нитрато-лигандов: 1502, 1539 ( $\nu_4$ , деформации в плоскости), 1258, 1275 ( $\nu_1$ , валентные симметричные), 982 ( $\nu_2$ , ножничные)  $\text{см}^{-1}$  [131]. В случае соли  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$  присутствие бидентатно координированного нитратного лиганда вызывает появление в спектре группы интенсивных полос в диапазоне  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , относящихся к составным колебаниям группировки  $\text{RhO}_2\text{NO}$  [2], и значительному расщеплению и смещению полос колебаний монодентатных нитрато-лигандов: 1597 и 1400 ( $\nu_4$ ), 1249 и 1211 ( $\nu_1$ ), 817 и 895 ( $\nu_2$ )  $\text{см}^{-1}$ .

Важно отметить, что соли  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  и  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$  является единственными родий-содержащими кристаллическими продуктами, образующимися в системах  $\text{RbNO}_3\text{--HNO}_3\text{--Rh}(\text{OH})_3$  и  $\text{CsNO}_3\text{--HNO}_3\text{--Rh}(\text{OH})_3$  в широком диапазоне стехиометрии ЩМ:Rh от 1:1 до 5:1, которая влияет на выход продукта. Максимальный выход - около 30%, достигается при соотношении Cs:Rh = 2:1. Анионы *транс-*

$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^-$ , не является доминирующей формой в азотнокислых растворах, а частицы  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  вообще не были зарегистрированы в спектрах. По всей видимости, проведение синтеза в гидротермальных условиях может приводить к повышению концентрации нитрата в растворе и смещению равновесия. Однако, основным фактором, обеспечивающим кристаллизацию солей  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$  и  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$ , является их низкая растворимость.

В последующей работе Воробьёвой с коллегами обработкой азотнокислых растворов в аналогичных условиях с добавлением нитратов тетраалкиламмония были выделены соли *транс*- $\text{Me}_4\text{N}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), структуру которых удалось изучить методом рентгеновской дифракции на монокристаллах [300]. Найденное строение аниона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  согласуется с рассчитанным нами с применением ТФП, а геометрия аниона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^-$  в структуре соли с катионом  $\text{Me}_4\text{N}^+$  практически идентична таковой, обнаруженной в  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$ . Оба аниона демонстрируют характерную антипризматическую геометрию координационного узла.

Соли  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$  и  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$  практически нерастворимы в крепкой азотной кислоте (14-16М), а растворение в разбавленных растворах  $\text{HNO}_3$  или воде сопровождается гидролизом с образованием, согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{15}\text{N}$ , акванитратных форм *ос*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]$ , *цис*- и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)]^{2+}$ .

### 3.6. Нитратокомплексы родия(III). Резюме

Полученные в работе данные убедительно свидетельствуют о том, что равновесным состоянием родия(III) в азотнокислых растворах является серия моноядерных акванитратных комплексов со средним числом нитрато-лигандов возрастающим с концентрацией кислоты. Варианты приготовления таких растворов включают растворение в азотной кислоте гидроксида родия(III), гидроксородатов(III) ЩЗМ, сульфата акваиона родия(III). Во всех исследованных случаях, при одинаковых концентрациях родия и азотной кислоты растворы имеют идентичный состав, независимо от используемого предшественника. Оценка значений констант образования нитратокомплексов показывает, что нитрат эффективно конкурирует за места в координационной сфере родия, и при высокой концентрации азотной кислоты в растворе могут существовать комплексные анионы  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{-n+3}$  с  $n = 4-6$ , некоторые из которых были выделены в состав кристаллических твердых фаз.

Нитратокомплексы родия подвергаются интенсивному гидролизу и их использование в качестве прекурсоров в воде эквивалентно применению в данном качестве солей акваиона

родия(III). В органических растворителях (полярных и неполярных), полученные в работе соли  $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$  и  $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$ , а также соли нитратокомплексов родия с катионами тетраалкиламмония, полученные Воробьевой с коллегами, не растворимы. Альтернативой азотнокислым растворам родия для приготовления каталитических материалов может выступать нитрат димерного комплекса, однако метод его получения трудоемок и с этой точки зрения он представляет интерес только для академических исследований.

Тем не менее подход, заключающийся в замене азотнокислых растворов МПГ как прекурсоров, индивидуальными нитратокомплексами этих металлов имеет четкие перспективы. Его применение оказалось более плодотворным при исследовании азотнокислых растворов палладия и платины, результаты которых представлены в последующих главах.

## ГЛАВА 4. Нитратокомплексы Pd(II) и Pt(II)

### 4.1. Общие замечания

Основной целью данного блока исследований было расширение сведений о состоянии палладия в азотнокислых растворах и, в частности, установления долевого распределения палладия по комплексным формам в крепких растворах азотной кислоты (выше 3 М) с высокой концентрацией палладия (более 0,1 М). Однако, с точки зрения координационной химии, соединения палладия(II) имеют аналогию в комплексах платины(II). Кинетическая инертность комплексов платины позволяет изучать процессы в удобном временном диапазоне (минуты, часы) там, где для палладия протекание процессов занимает доли секунды. Ранее было упомянуто, что выпускаемый коммерческий препарат нитрат платины зачастую относят к соединениям платины 2+, что находится в противоречии с маршрутом его приготовления (из гидроксида платины(IV) в азотной кислоте). В этой связи исследование азотнокислых растворов платины(II) имеет свой практический интерес, нацеленный на оценку возможности приготовления таких систем и их применение в качестве прекурсоров каталитических материалов. Комплексообразование платины(II) было в некоторой степени изучено в фундаментальной работе Т. G. Appleton с коллегами, однако, авторы преследовали целью изучить реакционную способность акваиона платины(II). В исследовании они исходили из раствора весьма «экзотической» соли  $[Pt(H_2O)_4](ClO_4)_2$  и не ориентировались на возможное практическое применение комплексов с нитрат-ионами.

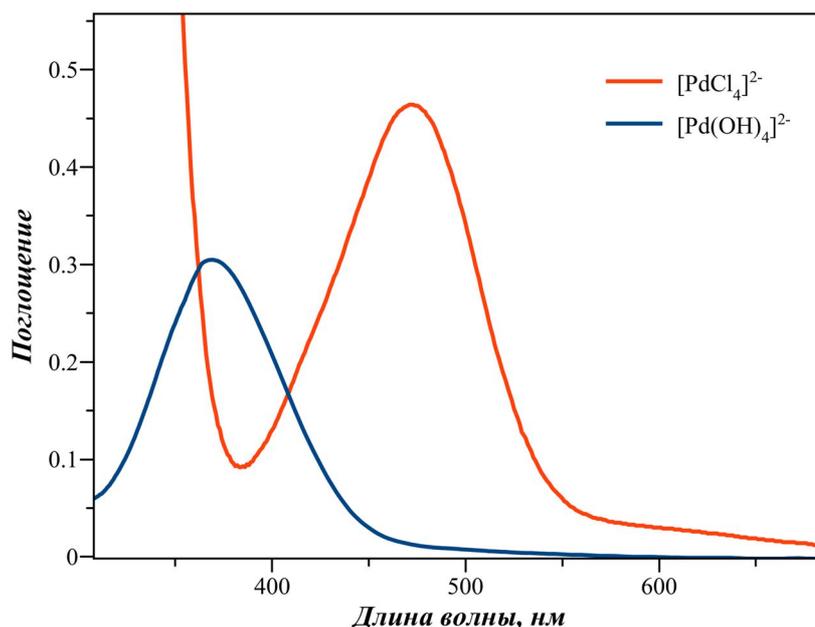
Поэтому, в данном разделе будут обсуждаться результаты, полученные при изучении форм существования платины(II) и палладия(II) в растворах, которые формально или фактически являются продуктами взаимодействия соответствующих гидроксидов  $M(OH)_2$  с азотной кислотой.

### 4.2. Исследование азотнокислых растворов палладия(II) и нитратокомплексов палладия(II)

#### 4.2.1. Приготовление азотнокислых растворов палладия(II)

По сравнению с платиной и родием, палладий менее инертен и достаточно легко вступает во взаимодействие с кислотами-окислителями. Поэтому азотнокислые растворы и твердый нитрат палладия могут быть приготовлены непосредственно растворением металлического палладия в азотной кислоте. С другой стороны, вариант приготовления азотнокислых растворов из хлорокомплексов палладия, через щелочной гидролиз, осаждение и растворение гидроксида палладия, также является возможным. Сведений об исследованиях гидролиза хлорокомплексов палладия в сильнощелочных растворах нет,

однако, наше поверхностное исследование этого вопроса показало, что в сильнощелочных растворах для хлорокомплексов палладия реализуется достаточно простая ситуация.

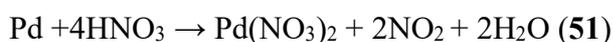


**Рисунок 67.** Спектры поглощения раствора  $K_2[PdCl_4]$  ( $C(Pd) = 0,05M$ ) в воде до и после добавления гидроксида калия до концентрации  $2,0 M$

Обработка водного раствора  $K_2[PdCl_4]$  избытком щелочи практически мгновенно приводит к изменению его цвета на светло-желтый. Гипсохромный сдвиг d-d полосы поглощения, наблюдающийся при этом в ЭСП, свидетельствуют об образовании тетрагидроксопалладат-аниона (**Рисунок 67**), стабильного в этих условиях.

Гидроксид палладия ( $Pd(OH)_2 \cdot nH_2O$ ) может быть осажден подкислением щелочных растворов, однако, как было обсуждено в литературном обзоре, претерпевает интенсивную оксоляцию  $Pd(OH)_2 \cdot nH_2O \rightarrow PdO + (n+1)H_2O$ . Вместо ожидаемой, по аналогии с гидроксидом платины(II), белой или светло-бежевой окраски (см. далее о гидроксиде Pt(II)), образующиеся осадки гидроксида палладия зачастую имеют коричневый цвет, который переходит в черный по мере их старения и постепенной трансформации в оксид палладия. Фильтрация и отмывка от солей (в частности хлорида) таких осадков является весьма трудоемкой процедурой, поэтому прямой маршрут приготовления азотнокислых растворов палладия более предпочтителен.

В соответствии с изложенным выше, азотнокислые растворы палладия для исследований готовили путем растворения порошков металлического палладия в азотной кислоте согласно условному уравнению реакции **(51)**.



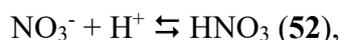
Растворение проводили в концентрированной (16М) азотной кислоте в полужакрытой системе (колбы с часовым стеклом). При навесках в пределах нескольких грамм, процесс занимает не более 30 мин. Полученные растворы испаряли до образования влажных солей (фактически до образования твердого нитрата палладия(II)  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  со следами азотной кислоты) и затем растворяли в азотной кислоте требуемой концентрации.

Как указано в финальной части литературного обзора, наиболее удобным методом исследования таких систем является спектроскопия ЯМР. В данном случае ее применение ограничено ядрами лигандов ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ) поскольку большая ширина сигналов в спектрах квадрупольных ядер  $^{105}\text{Pd}$  делает их неинформативными, особенно для частиц с низкой симметрией. Из предыдущих исследований было ясно, что спектры  $^{14}\text{N}$  по той же причине ( $s = 1$ ) не дают четкой картины. Мы сосредоточились на изучении растворов методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{15}\text{N}$ , который уже зарекомендовал себя в исследовании азотнокислых растворов родия(III).

Для определения констант образования всех существующих в системе нитратокомплексов варьировали суммарную концентрацию азотной кислоты ( $\text{H}^{15}\text{NO}_3 + \text{H}^{14}\text{NO}_3$ ) в диапазоне 3...12 М, поддерживая постоянную концентрацию палладия. Верхняя граница концентрации азотной кислоты определялась концентрацией  $^{15}\text{N}$ -обогащенного реактива и необходимостью присутствия как минимум 10% изотопа для регистрации спектров приемлемого для обработки качества.

#### 4.2.2. *Формы существования палладия в азотнокислом растворе*

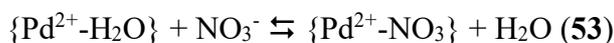
Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотнокислых растворов палладия во всем исследуемом диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  при комнатной температуре представляют собой две широкие линии, соответствующие: а) свободной азотной кислоте и свободному нитрат-иону связанным быстрым протонным обменом



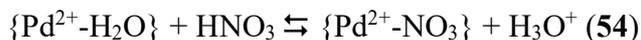
и б) координированным к палладию нитратолигандам [305]. Значение химического сдвига сигнала (а) линейно зависит от концентрации азотной кислоты и при ее увеличении закономерно смещается в область слабого поля, что связано с ростом доли молекул азотной кислоты (уравнение 52), в которых ядра  $^{15}\text{N}$  имеют меньшее экранирование. Напротив, на положение сигнала (б), который располагается около -9,0 м.д, концентрация азотной кислоты не влияет.

При комнатной температуре в спектре азотнокислого раствора оба сигнала имеют значение ширины на полувысоте ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) около 20 Гц. Для сигнала (а) это существенно больше значений, наблюдаемых в спектрах чистой  $\text{HNO}_3$  (около 1 Гц), что указывает на

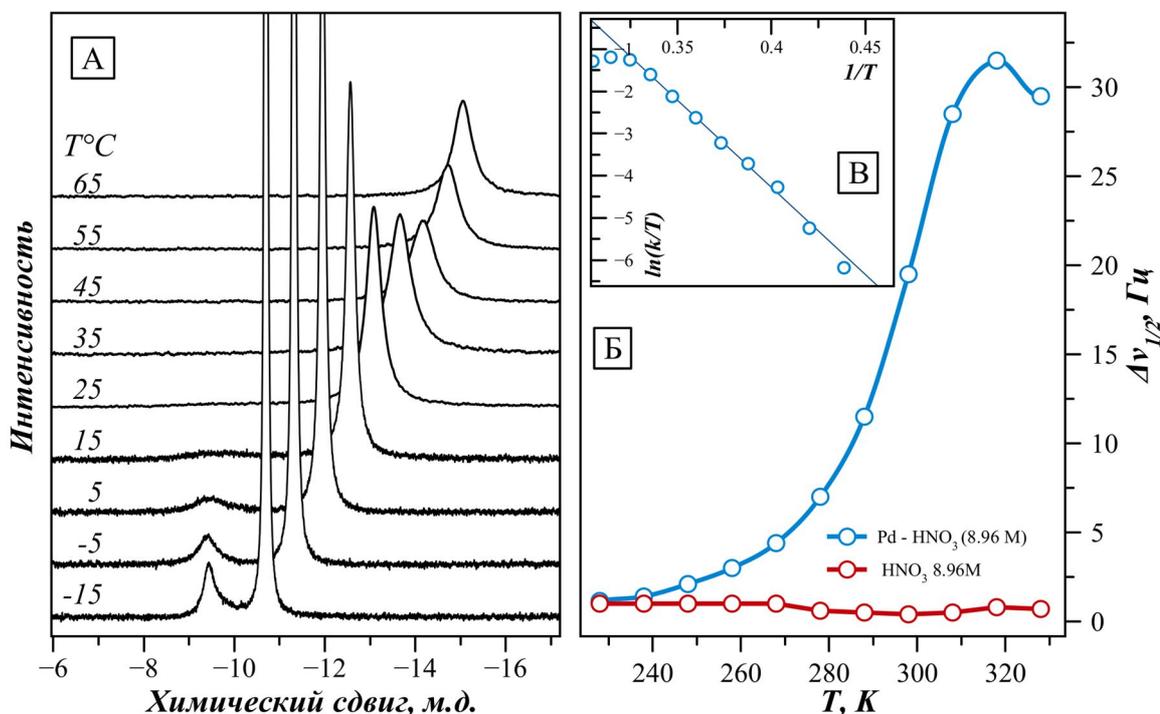
участие нитратных комплексов палладия и свободного нитрата (и азотной кислоты) в обменном процессе. Лабильность комплексов Pd(II) хорошо известна [29], и с этой точки зрения большую ширину сигналов (а) и (б) следует отнести к обмену нитратолигандов в координационной сфере Pd(II) с внешними нитрат-анионами.



или



Нагревание растворов приводит к постепенному увеличению ширины сигнала (а), при температуре 310 К его ширина достигает максимального значения, около 30 Гц, а дальнейший рост температуры вызывает сужение сигнала (**Рисунок 68**), при этом сигналы (а) и (б) коалесцируют [305].



**Рисунок 68.** (А) Изменение спектра ЯМР  $^{15}N$  азотнокислого раствора палладия ( $C(Pd) = 0,5M, 9,0M$ ) от температуры (-15...65 °С). (Б) Зависимость  $\Delta\nu_{1/2}$  для сигналов азотной кислоты от температуры в чистой азотной кислоте (9,0M) и указанном азотнокислом растворе Pd. На вставке (Б) показана анаморфоза этих данных в координатах Эйринга-Поляни, значения  $\Delta\nu_{1/2}$  пересчитаны в величины  $k_{HNO_3}$  согласно уравнению (55)

Описанные явления соответствуют переходу скорости обменного процесса (53), (54) от средней к высокой. Согласно теории обменных процессов в ЯМР, при средней скорости обмена между неэквивалентно-заселенными позициями (как видно из спектра, число формульных частиц Pd-NO<sub>3</sub> существенно меньше свободного нитрата/азотной кислоты в растворе), описываемого уравнениями (53) и (54), величины констант прямой и обратной

реакции  $k_{\text{HNO}_3}$ ,  $k_{\text{Pd-NO}_3}$  и значения  $\Delta v_{1/2}$  сигналов  $\text{HNO}_3$  и  $\{\text{Pd-NO}_3\}$  соответственно на этом участке связаны выражениями (55).

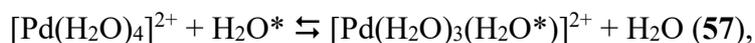
$$\Delta v_{1/2(\text{HNO}_3)} = k_{\text{HNO}_3}/\pi \text{ и } \Delta v_{1/2(\text{Pd-NO}_3)} = k_{\text{Pd-NO}_3}/\pi \quad (55)$$

Учитывая естественную величину  $\Delta v_{1/2(\text{HNO}_3)}$  сигнала ЯМР  $^{15}\text{N}$  чистой азотной кислоты, оценка значения константы скорости реакции обмена (53 или 54) слева направо ( $k_{\text{HNO}_3}$ ) при комнатной температуре составляет  $60 \text{ с}^{-1}$ . Поскольку сигнал  $\delta$  должен содержать несколько форм палладия, прямое измерение его ширины неинформативно, однако принимая во внимание то, что для реакции (54) справедливо соотношение

$$k_{\text{HNO}_3} \times [\text{HNO}_3] = k_{\text{Pd-NO}_3} \times [\{\text{Pd-NO}_3\}] \quad (56),$$

можно получить оценку  $k_{\text{Pd-NO}_3}$  на уровне  $460 \text{ с}^{-1}$ .

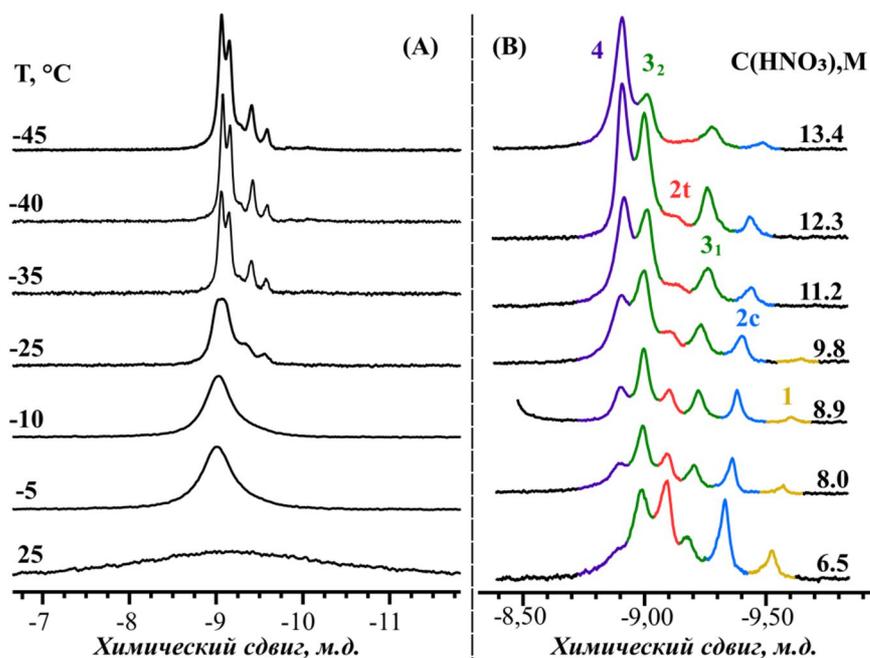
Эта величина близка к измеренному ранее значению константы скорости обмена молекулами воды (57) в аква-катионе палладия ( $560 \text{ с}^{-1}$ ).



что подтверждает выдвинутое предположение о природе уширения сигналов в спектре азотнокислого раствора палладия.

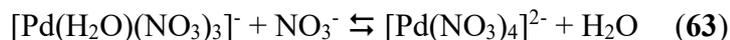
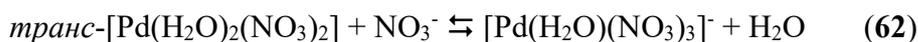
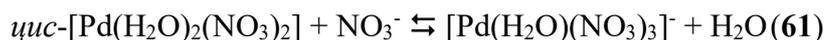
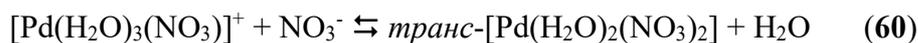
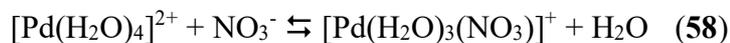
Вплоть до максимума (точки коалесценции) ход зависимости  $\Delta v_{1/2(\text{HNO}_3)}$  от  $T$  хорошо описывается экспоненциальной кривой, что соответствует аррениусовской зависимости константы обмена от температуры. Описание температурной зависимости в рамках уравнения Эйринга-Поляни (34) дает значения энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) образования переходного состояния  $34 \text{ кДж/моль}$  и  $-96 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ . Хотя высокое отрицательное значение  $\Delta S^\ddagger$  и вызывает определённые вопросы, в целом термодинамические характеристики переходного состояния согласуются с таковыми для комплексов палладия (в частности, для реакции 57 были найдены значения  $\Delta H^\ddagger = 49 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta S^\ddagger = -26 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ ), что еще раз свидетельствует в пользу того, что уширение в спектрах связано с обменом на центрах  $\text{Pd(II)}$ .

При охлаждении процессы обмена (53,54) замедляются, что приводит к сужению обоих сигналов (а) и (б). Первый принимает исходную ширину, как в спектре чистой азотной кислоты (при той же температуре), в то время как второй преобразуется в набор разрешенных сигналов (Рисунок 69А). Число и интенсивность этих сигналов меняется в зависимости от концентрации азотной кислоты и при ее повышении центр масс спектра смещается в область слабого поля (Рисунок 69Б).



**Рисунок 69.** (А) Изменения спектра ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотнокислого раствора палладия ( $C(\text{Pd}) = 0,52 \text{ M}$  и  $C(\text{HNO}_3) = 12,3 \text{ M}$ ) от температуры [305]. (Б) Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  для с концентрацией  $\text{HNO}_3$  от 6,5 до 13,4 записанные при температуре  $-45^\circ\text{C}$ . На обоих рисунках показана только область, в которой находятся сигналы координированного нитрата, обозначенные в тексте как (б). Обозначение соединений:  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]^+$  (1), *цис*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  (2с), *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  (2т),  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  (3),  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  (4)

Основываясь на том факте, что максимальное число наблюдаемых в спектре сигналов равно 6, можно сделать вывод, что они соответствуют резонансам шести различных типов нитратолигандов в серии комплексов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ , где  $n = 1 \dots 4$ . В таком случае состояние палладия в азотнокислых растворах можно выразить совокупностью уравнений (58-63), включающих пять нитратокомплексов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$  ( $n = 1 \dots 4$ ) характеризуемых кумулятивными константами образования  $\beta_1$ ,  $\beta_{2c}$ ,  $\beta_{2t}$ ,  $\beta_3$  и  $\beta_4$ .



Даже при охлаждении растворов до температуры  $-45^\circ\text{C}$  (дальнейшее снижение температуры приводит к замерзанию азотнокислых растворов) сигналы разных типов нитратолигандов перекрываются. Для анализа интенсивностей отдельных сигналов проводили аппроксимацию экспериментальных спектров в диапазоне  $-8,6 \dots -10$  м.д.

набором лоренциан-гауссианов. Было обнаружено, что интегральные интенсивности двух сигналов, обозначенных как  $3_1$  и  $3_2$  на **Рисунке 69**, сохраняют постоянное соотношение 1:2 при любой концентрации азотной кислоты, и они были отнесены к двум типам нитратолигандов в комплексе  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ .

Дальнейшее отнесение сигналов было выполнено в соответствии со следующими предположениями: 1) интенсивность сигналов, соответствующих формам с бóльшим количеством нитратолигандов, должна возрастать с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе; 2) сигналы в спектрах должны быть сгруппированы в соответствии с типом лиганда в *транс*-положении относительно данной нитратогруппы:  $\text{NO}_3\text{-Pd-NO}_3$  или  $\text{NO}_3\text{-Pd-H}_2\text{O}$  (правило координатного сдвига). Результаты этого отнесения приведены на **Рисунке 69**, а рассчитанное распределение палладия по комплексным формам в азотнокислых растворах с различной концентрацией  $\text{HNO}_3$  представлено на **Рисунке 70** [305]. Единственной формой палладия, которая не наблюдается в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  является акваион палладия(II), но, судя по низкому содержанию моонитратокомплекса даже в 6 М  $\text{HNO}_3$ , доля формы  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  во всех изученных растворах должна быть незначительной. Следует отметить, что отношение координированного нитрат-иона к свободному заметно не изменялось в диапазоне температур от  $-5$  до  $-50^\circ\text{C}$ , в котором возможно было произвести интегрирование сигналов. Таким образом, распределение палладия по формам при температуре  $-45^\circ\text{C}$  может быть экстраполировано на комнатную температуру. Аппроксимацией полученных данных о долевом распределении палладия по комплексным формам  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$  серией уравнений (64), где  $i$  или  $n = 1, 2$  (цис (2c) и транс (2t)), 3, 4), была проведена оценка значений концентрационных констант образования нитратокомплексов палладия ( $\beta_n$ ).

$$\omega([\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}) = \frac{\beta_n \times ([\text{NO}_3^-]/[\text{H}_2\text{O}])^n}{\sum_i \beta_i \times ([\text{NO}_3^-]/[\text{H}_2\text{O}])^i} \quad (64)$$

Равновесные концентрации нитрата и воды были рассчитаны, основываясь на величине константы диссоциации азотной кислоты ( $K_a = 35,5$  [299]) и уравнениях материального баланса (65-67).

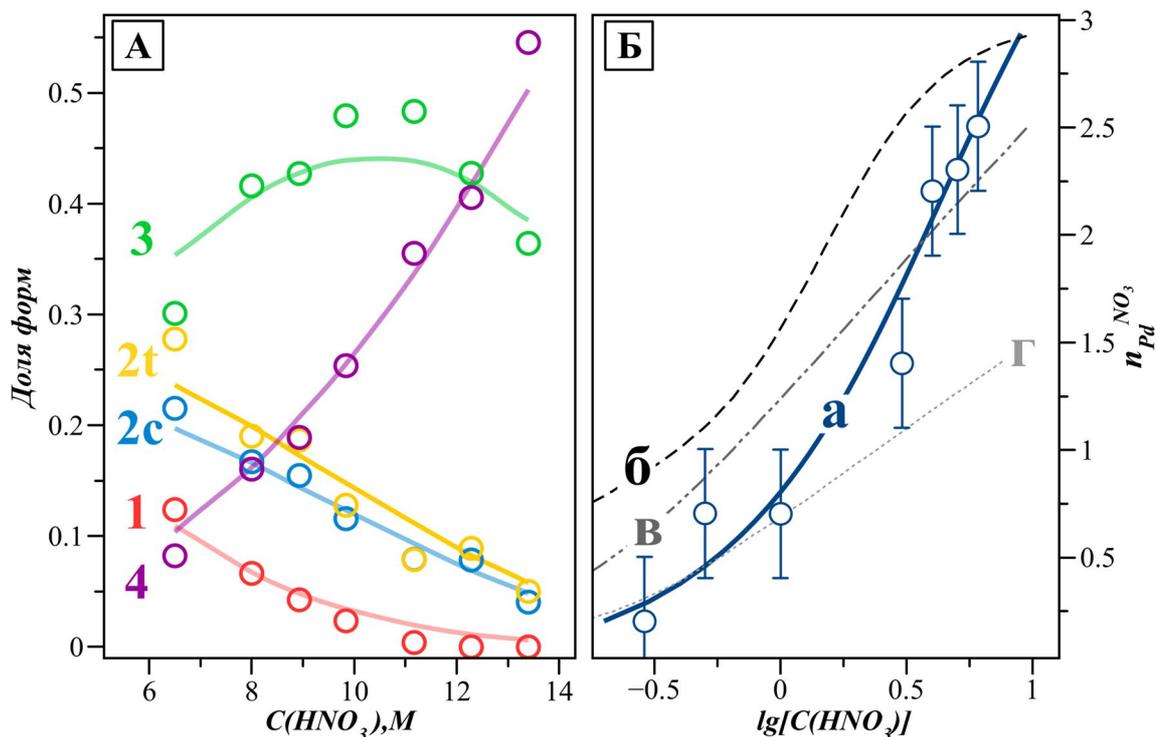
$$C_0(\text{HNO}_3) + 2 \cdot C(\text{Pd}) = [\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]_{\text{своб}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{коорд}} \quad (65)$$

$$C_0(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot C(\text{Pd}) = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{своб}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{коорд}} \quad (66)$$

$$2 \cdot C(\text{Pd}) + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-]_{\text{своб}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{коорд}} \quad (67)$$

Модель, построенная с этими допущениями, хорошо описывает экспериментальные данные ЯМР  $^{15}\text{N}$  (**Рисунок 70А**), что подтверждает ее применимость для описания системы. Более того, расчет среднего координационного числа палладия по нитратным лигандам ( $n_{\text{Pd}}^{\text{NO}_3}$ ) с применением данной модели очень точно описывает экспериментальные данные

(Рисунок 70Б), полученные ранее J. Purans с коллегами для азотнокислых растворов палладия методом EXAFS [149].



**Рисунок 70.** (А) Долевое распределение палладия по комплексным формам в азотнокислых растворах ( $C(Pd) = 0,52M$ ) по данным ЯМР  $^{15}N$  (точки). Сплошными кривыми показано теоретическое распределение, описываемое константами  $\beta_i$  (Таблица 15) – результат аппроксимации экспериментальных данных серией уравнений (64). Обозначения форм см. подпись к Рисунку 69. (Б) Зависимость среднего координационного числа палладия по нитрату ( $n_{Pd}^{NO_3}$ ) от концентрации азотной кислоты в растворе с  $C(Pd) = 0,02 M$ : экспериментальные данные J. Purans [149], полученные методом EXAFS (точки), рассчитанная из констант  $\beta_i$  (Таблица 15) (сплошная кривая, а) в нашей работе, и по моделям других авторов (б) [146], (в) [145], (г) [147]

Найденные в результате аппроксимации оценочные значения констант  $\beta_i$  (Таблица 15) имеют величину на уровне  $10^1$ - $10^3$ , что указывает на более прочное связывание нитрат-ионов с катионом Pd(II) по сравнению со связыванием воды. Наиболее простой трактовкой этого факта может быть сильное электростатическое взаимодействие в случае пары  $Pd^{2+}-NO_3^-$ , однако, в отличие от ситуации с родием значения констант возрастают независимо от заряда комплекса. Для сравнения с ранее опубликованными данными (Таблица 4), были также определены оценочные значения констант образования без учета концентрации воды (Таблица 15). Наиболее хорошо эти величины согласуются с данными, полученными ранее Р. Тарарсік [145] с использованием метода экстракции, а величина константы  $\beta_1$ , полученная

нами, практически идентична найденной С. К. Jørgensen методом спектрофотометрии [143]. В то же время попытки моделирования данных ЯМР  $^{15}\text{N}$  и EXAFS этими константами показали, что описание поведения системы без учета концентрации воды в растворах является некорректным.

**Таблица 15.** Оценочные значения констант образования для комплексных форм  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{-(NO}_3)_n]^{2-n}$  в азотнокислом растворе палладия полученные на основе обработки данных ЯМР  $^{15}\text{N}$  в рамках математической модели 64-67

Константы образования	$\beta_1$	$\beta_{2c}$	$\beta_{2t}$	$\beta_3$	$\beta_4$
$\beta_i$ с учетом $[\text{H}_2\text{O}]$	$8 \pm 2$	$86 \pm 7$	$103 \pm 8$	$923 \pm 30$	$1627 \pm 50$
$\beta_i$ без учета $[\text{H}_2\text{O}]^*$	0,15	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

\*в приближении бесконечного разбавления

Из полученных оценок констант образования видно, что формы *транс*- и *цис*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  имеют практически одинаковую долю в азотнокислых растворах. Таким образом, селективное выделение кристаллической твердой фазы *транс*-изомера при упаривании азотнокислых растворов можно объяснить его меньшей растворимостью, что согласуется с низким дипольным моментом этой молекулы (расчётное значение 4,51 Дебай) в отличие от молекулы *цис*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  (16,37 Дебай).

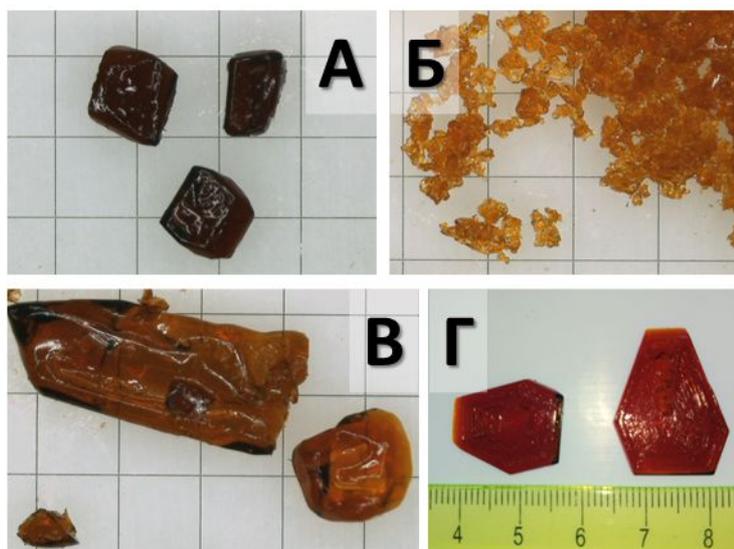
#### 4.3. Нитратокомплексы палладия(II) в твердой фазе

Характерным свойством нитрата палладия (*транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ ) в качестве прекурсора для приготовления нанесенных Pd-содержащих катализаторов является его легко протекающее при температуре около  $100^\circ\text{C}$  разложение. Это приводит к образованию металлических наночастиц Pd или оксидных частиц  $\text{PdO}_x$  на поверхности носителя в мягких условиях. Кроме того, нитрат палладия обладает высокой растворимостью в воде и разнообразных органических растворителях. Несмотря на эти преимущества, гигроскопичность нитрата палладия вызывает трудности в обращении, особенно при длительном хранении. Известные соли тетранитратопалладат-аниона либо чрезвычайно чувствительны к влаге ( $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ ) [3], либо имеют низкую растворимость в органических растворителях ( $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )) [139–141], что делает их неперспективными в качестве соединений-предшественников.

Нами была предпринята работа по получению солей нитратопалладат-анионов ( $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  и  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ ) с органическими катионами ряда  $\text{R}_4\text{N}^+$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) [306]. Анионные формы палладия ( $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  и  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ ) доминируют в концентрированном растворе азотной кислоты (**Рисунок 70А**), поэтому для

получения солей использовали раствор с концентрацией азотной кислоты 13 М, где наблюдается следующее распределение палладия по формам: 27%  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , 56%  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ , 8% транс- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , 9% цис- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ .

Упаривание азотнокислого раствора палладия (13-16 М  $\text{HNO}_3$ ,  $C(\text{Pd}) = 0,33\text{M}$ ) с избытком соответствующей соли  $(\text{R}_4\text{N})\text{NO}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}$ ) приводит к образованию крупнокристаллических осадков солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (**Рисунок 71**). Попытки закристаллизовать соль с катионом тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) не увенчались успехом. Обращает внимание на себя тот факт, что, несмотря на доминирование тринитратокомплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  в исходном растворе, во всех случаях метод РФА не показал наличия других кристаллических продуктов кроме тетранитратопалладатов  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ .

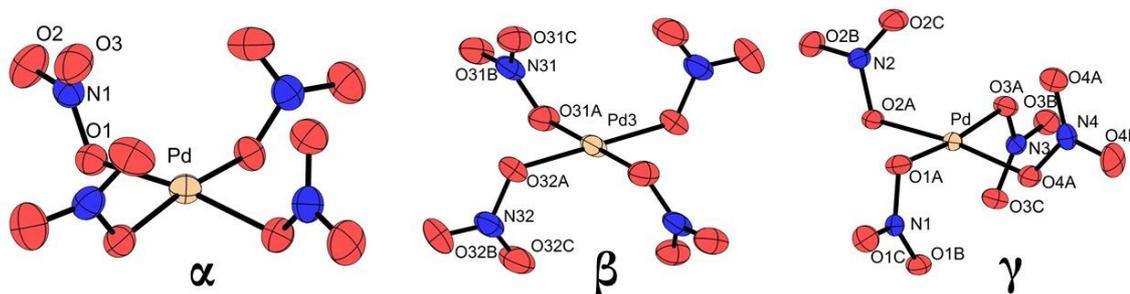


**Рисунок 71.** Фотографии, показывающие типичную морфологию кристаллов солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (А),  $\text{n-Pr}$  (Б, В),  $\text{Et}$  (Г) [306].

В структуре солей объемные катионы  $\text{R}_4\text{N}^+$  образуют каркасы с пустотами, в которых размещаются комплексные анионы  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . Увеличение размера органического катиона приводит к уменьшению количества катионов, окружающих комплексные анионы, с 12 в случае соли с катионом  $\text{Me}_4\text{N}^+$ , до 9 для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и 8 для  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ .

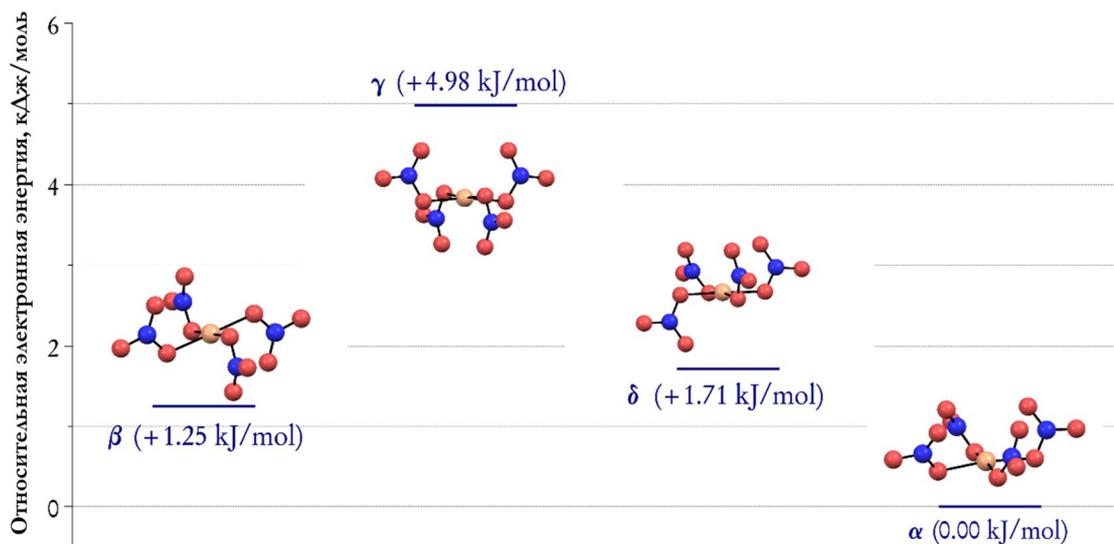
В анионах  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  координационные узлы  $\text{PdO}_4$  имеют искаженную плоско-квадратную геометрию с четырьмя нитрато-лигандами, имеющих монодентатный тип координации (**Рисунок 72**). Как было указано в литературном обзоре, каждый из них может располагаться ниже или выше плоскости  $\text{PdO}_4$ , в результате чего возникает четыре возможные конформации молекул  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , обозначенные далее как  $\alpha$ - (все нитратные лиганды с одной стороны от плоскости  $\text{PdO}_4$ , «корзина»),  $\beta$ - (два лиганда  $\text{NO}_3$  с одинаковой ориентацией находятся в цис-положении, «кресло») и  $\gamma$ - $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  (два лиганда  $\text{NO}_3$  с

одинаковой ориентацией в транс-положении), по аналогии с обозначениями принятыми Храненко с коллегами в исследованиях солей  $M_2[Pd(NO_3)_4]$ .



**Рисунок 72.** Структура  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомеров комплексного аниона  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$ :  $\alpha$ -форма из структуры  $(Et_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ ,  $\beta$ -форма из структуры  $(n-Pr_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  и  $\gamma$ -форма из структуры  $(Me_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  [306].

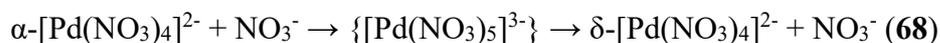
В структурах солей  $(Me_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  и  $(Et_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  наблюдаются  $\gamma$ - и  $\alpha$ -конформации соответственно, в то время как соль с катионом *n*-тетрапропиламмония одновременно содержит анион  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$  в  $\beta$ - и  $\gamma$ -конформациях. Во всех случаях связи Pd-O практически идентичны (2,00-2,01 Å), как и углы O-Pd-O, которые близки к 90°. Интересно, что условная  $\delta$ -форма аниона, с одним нитратолигандом противопоставленным трем другим, не наблюдается в структурах солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  и ранее не была зарегистрирована. Теоретический расчет в рамках ТФП показал, однако, что среди всех форм аниона  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$  наибольшее рассчитанное значение энергии наблюдается для  $\gamma$ -конформации (**Рисунок 73**), в то время как наименьшей электронной энергией обладает  $\alpha$ -конформация.



**Рисунок 73.** Оптимизированные методом ТФП структуры конформеров  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$  и их относительные электронные энергии [306]

Небольшие различия между значениями электронной энергии для  $\alpha$ -[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>,  $\beta$ -[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и  $\delta$ -[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> конформеров, ниже, чем величина RT при нормальных условиях, предполагает возможность перехода анионов тетранитратопалладата между этими конфигурациями. Однако, моделирование вращения нитратолиганда вокруг связи Pd-O в комплексе (сканирование поверхности потенциальной энергии, СППЭ), показало, что энергетический барьер такого превращения весьма высок и составляет, например, 95 кДж/моль, для перехода  $\alpha$ -[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в  $\delta$ -[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (фиксированная геометрия фрагментов NO<sub>3</sub> и {Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}).

Для сравнения, моделирование внешнесферного механизма (68) в рамках ТФП (СППЭ) дает значение энергетического барьера 85 кДж/моль, с максимумом энергии, приходящимся на пятикоординированный комплекс [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> (Pd-ONO<sub>2</sub> 2,2Å для апикального нитрат-иона).

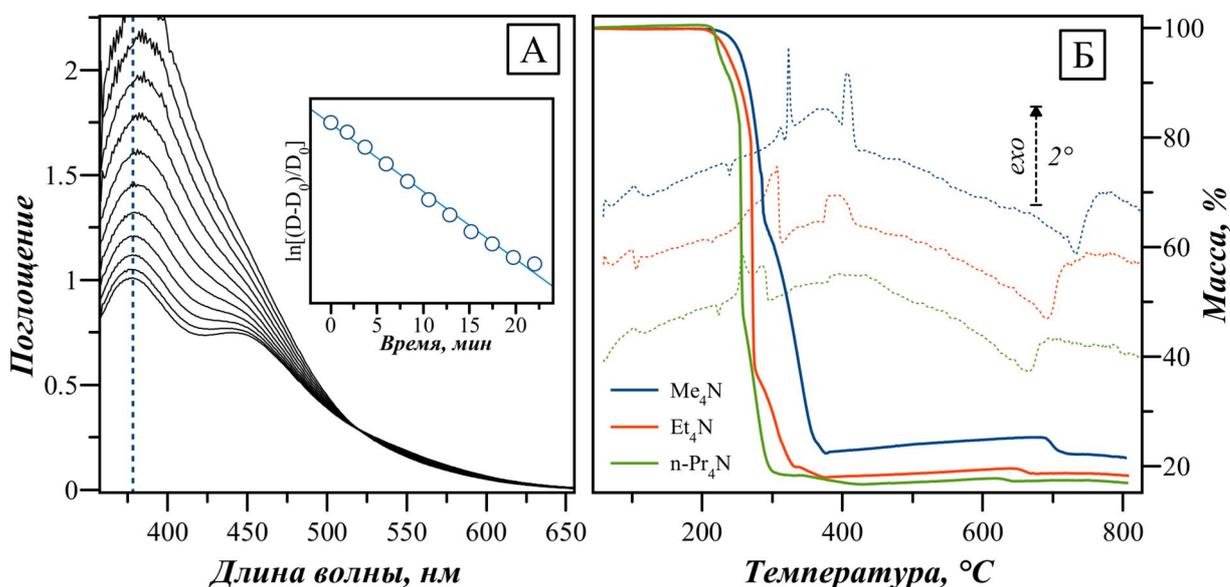


Аналогично выполненные вычисления для вхождения молекул воды и ацетона с образованием сольватоккомплексов [Pd(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (L = H<sub>2</sub>O, ацетон) показали близкие по величине барьеры: 85 кДж/моль и 72 кДж/моль, соответственно. Поскольку внешнесферный механизм включает взаимодействие между заряженными частицами, серьезное влияние на результат таких расчетов, как показано в разделе, посвященном теоретическому моделированию гидролиза [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, оказывают эффекты сольватации. Действительно, величина энергетического барьера, рассчитанная для вхождения нитрата или молекулы воды, существенно превышает оценки усреднённой энтальпии активации, полученные для процессов обмена внутри- и внешнесферных нитрат-ионов в азотнокислом растворе палладия из данных <sup>15</sup>N ЯМР. Учитывая ограничения методов расчета и экспериментальные данные <sup>15</sup>N ЯМР, можно считать все же внешнесферный механизм перехода между конфигурациями аниона [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> более вероятным.

В отличие от нитрата палладия, соли (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] не гигроскопичны, и как крупные кристаллы, так и порошки могут храниться в открытых контейнерах в течение длительного времени (> 1 года) без заметного набора влаги. С другой стороны, при растворении солей в воде их гидролиз с образованием акваиона палладия(II) (380 нм, ε = 80) происходит практически мгновенно. Соли также легко растворяются в ацетоне, тетрагидрофуране и ацетонитриле, но нерастворимы в толуоле, гексане, диоксане, этилацетате и диэтиловом эфире. При растворении в органических растворителях (S) происходит быстрый сольволиз, с образованием соединений [Pd(S)<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>]<sup>n-2</sup>, сопровождающийся появлением в спектре ЭСП, в дополнение к длинноволновой полосе

при 450 нм, которая характерна для d-d перехода в нитратокомплексах Pd(II), сильной полосы переноса заряда лиганда на металл с  $\lambda = 380$  нм (**Рисунок 74А**).

В инфракрасных спектрах солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  ряд сильных полос, наблюдаемых около 1500, 1250, 970 и 790  $cm^{-1}$ , соответствует колебаниям  $\nu_5$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$  координированных ионов  $NO_3^-$  с монодентатной координацией. Частота полосы  $\nu_5$  значительно ниже, чем для анионов  $[Au(NO_3)_4]^-$  и  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ , что подразумевает меньшую степень поляризации  $NO_3^-$  ионами  $Pd^{2+}$ . При этом, близкое значение частоты полосы  $\nu_5$  наблюдалось для анионов транс- $[Rh(H_2O)_2(NO_3)_4]^-$  и  $[Rh(NO_3)_6]^{3-}$  в спектре двойной соли родия(III) -  $Rb_4[Rh(H_2O)_2(NO_3)_4][Rh(NO_3)_6]$ . Сильные полосы при 320, 725, 780 и 995  $cm^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям групп Pd-ONO<sub>2</sub>, близки по положению с таковыми для аниона  $[Au(NO_3)_4]^-$ .



**Рисунок 74.** (А) Эволюция спектра поглощения раствора соли в ацетоне ( $C(Pd) = 5,2$  mM) во времени, спектры записывались с интервалом 1 мин. (Б) Термограммы (сплошные линии) и кривые ДТА (пунктирные линии, масштаб и направление тепловых эффектов указаны на вставке) солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  в инертной атмосфере

Тетранитратопалладаты  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  обладают достаточно высокой термической стабильностью и в воздушной и инертной атмосфере не разлагаются до 200°C (**Рисунок 74Б**), что значительно отличается от поведения нитрата палладия ( $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$ ), разложение которого происходит при температуре ниже 100°C. При температуре выше 200°C происходит быстрое разложение солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  с образованием металлического палладия и аморфного углерода. Интересной особенностью является их плавление при температуре около 190°C, непосредственно перед началом разложения.

Следует отметить, что разложение солей является в высшей степени экзотермическим, но протекает плавно и без какого-либо взрыва или воспламенения, что согласуется с закономерностью подмеченной Клиффордом Эдисоном [2], согласно которой сильные окислительные свойства наблюдаются только у нитратокомплексов, содержащих бидентатные нитратогруппы.

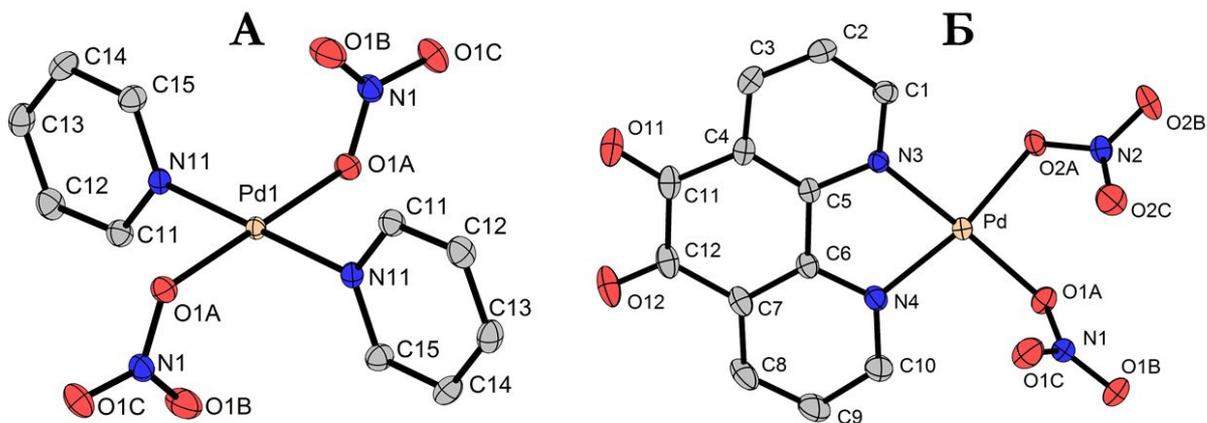
#### 4.4. Применение нитратокомплексов палладия(II).

##### 4.4.1. Синтез разнолигандных комплексов палладия(II).

Как следует из поведения анионов  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  в воде и органических растворителях, нитратолиганды могут легко замещаться с образованием смешаннолигандных комплексов палладия, например, с различными N-донорными лигандами, представляющими интерес для противоопухолевой терапии и в качестве синтетических металлопептидаз.

Реакция  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  солей с нитратом пиридиния в ацетоне приводит образованию молекулярного комплекса *транс*- $[\text{Pd}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2]$  (**Рисунок 75А**) с плоско-квадратной геометрией узла  $\text{PdO}_2\text{N}_2$ . В данном случае образование *транс*-изомера  $[\text{Pd}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2]$  может быть объяснено гораздо более сильным *транс*-влиянием лиганда *py* по сравнению с нитратолигандами. При нагревании *транс*- $[\text{Pd}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2]$  или солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  с избытком пиридина происходит образование нитратной соли  $[\text{PdPy}_4](\text{NO}_3)_2$  [306].

В случае бидентатных N-донорных лигандов образуются комплексы *цис*- $[\text{Pd}(\text{N}\text{---}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$ . В зависимости от условий они кристаллизуются в виде молекулярных продуктов или в виде аддуктов. Так в случае фенантролиндиона (*phd*) образуется аддукт  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{phd})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , содержащий молекулярный комплекс  $[\text{Pd}(\text{phd})(\text{NO}_3)_2]$ , структура которого представлена на **Рисунке 75Б**.



**Рисунок 75.** Структура молекулярных комплексов *транс*- $[\text{Pd}(\text{py})_2(\text{NO}_3)_2]$  (**А**) и  $[\text{Pd}(\text{phd})(\text{NO}_3)_2]$  (**Б**)

Молекулярные комплексы практически нерастворимы в ацетоне, этаноле и эфире, но могут быть легко растворены в растворителях, молекулы которых образуют прочные координационные связи с палладием (ацетонитрил, вода, ДМСО, ДМФА), что, сопровождается замещением нитратолиганда, о чем свидетельствуют данные ЭСМС. Такое ступенчатое замещение очень удобно для получения сложных разнолигандных комплексов палладия и несомненно найдет свое применение в арсенале химиков.

#### 4.4.2. Приготовление Pd-содержащих катализаторов.

Сочетание стабильности солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  при хранении и лабильности анионов  $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$  в отношении замещения нитратных лигандов может быть использовано для осаждения соединений палладия на различные твердые подложки, которые имеют реакционноспособные донорные группы на поверхности. В частности, в случае оксидов, такими группами могут выступать находящиеся на их поверхности анионы  $OH^-$ :

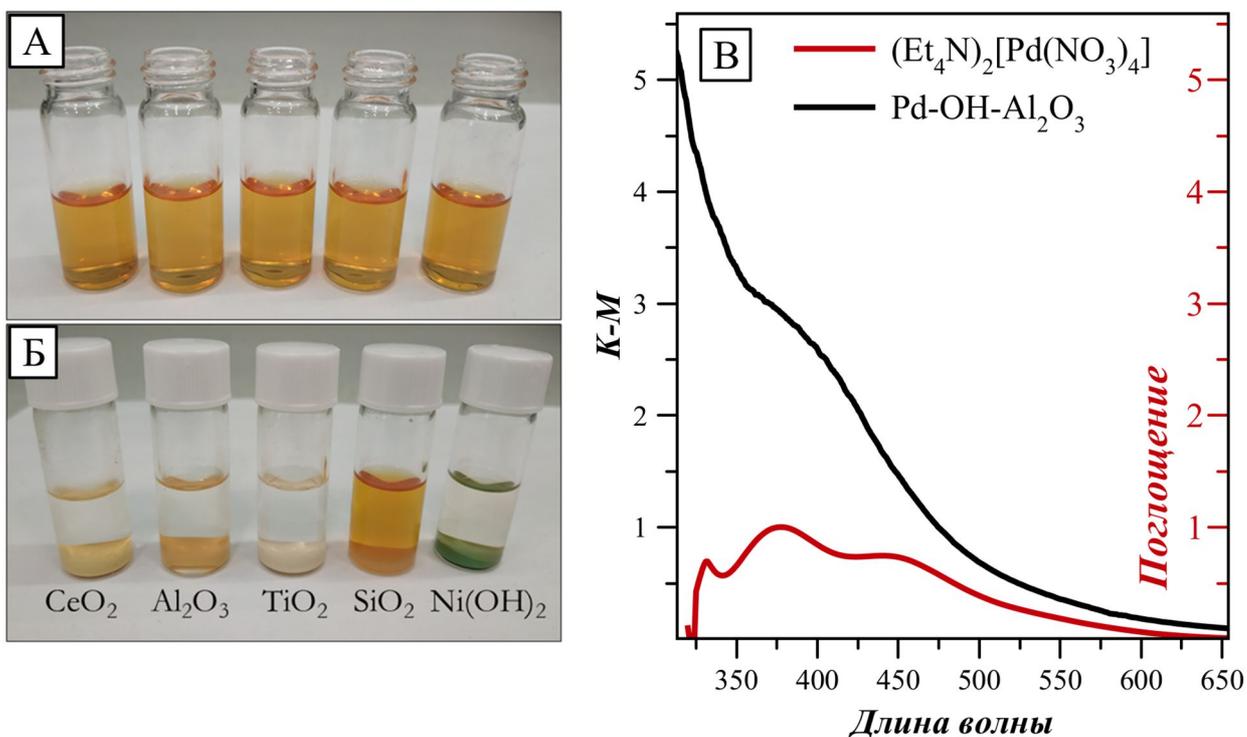


Эффект такого приповерхностного гидролиза комплексов платиновых металлов подробно изучен в работах группы С.И. Печенюк, что позволило разработать ряд перспективных сорбционных технологий [307]. Однако, эти исследования в основном касались хлорокомплексов МПГ, в то время оксокомплексы и, в частности, нитратокомплексы не попали в круг интересов авторов, по всей видимости в виду малой изученности.

Эксперименты с оксидом алюминия показали, что при суспендировании его порошка в ацетоновых растворах солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  происходит быстрое поглощение палладия, проявляющееся в обесцвечивании надосадочной жидкости и изменении цвета твердых частиц  $Al_2O_3$  (**Рисунок 76А,Б**) [306]. Спектры диффузного отражения оксида алюминия с сорбированными формами палладия  $(Pd-(OH)-Al_2O_3)$  содержат широкую полосу при длине волны около 400 нм, которая коррелирует с положением полос d-d переходов, наблюдаемых в спектрах ацетонового раствора тетранитратопалладатов (**Рисунок 76А**). Это наблюдение свидетельствует в пользу сохранения кислородного окружения палладия в сорбате, о чем также говорит наличие в спектре КР продукта сорбции полос при 320 и 780  $cm^{-1}$ .

Процесс сорбции палладия из растворов солей  $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$  протекает чрезвычайно быстро, сразу после суспендирования оксидов. Сорбция необратима, и осажденные формы палладия невозможно смыть избытком ацетона. С другой стороны, палладий может быть выщелочен из получаемых материалов обработкой водными растворами кислот или сильными комплексообразователями. Например, при обработке материала, полученного сорбцией палладия на  $Al_2O_3$  в 2 м NaI происходит почти полный

переход Pd(II) в раствор в виде комплекса  $[\text{PdI}_4]^{2-}$ . Аналогично, полная десорбция Pd может быть достигнута с использованием 2 М растворов  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ , но не с 2 М  $\text{NaCl}$ . Эти наблюдения подчеркивают, что палладий осаждается из раствора  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  в виде соединений Pd(II), а также подтверждают предполагаемый механизм связывания палладия поверхностными OH-группами.



**Рисунок 76.** Раствор  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  в ацетоне ( $C(\text{Pd}) = 12 \text{ мМ}$ ) до (А) и после добавления и оседания порошков  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (100 мг) (Б). На рисунке (В) показан спектр диффузного отражения частиц палладия, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а), а также УФ-спектр ацетонового раствора соли  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (б) [306]

В расширенном круге материалов-носителей, были протестированы оксиды  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также гидроксид  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Во всех случаях, за исключением оксидов кремния и тантала, наблюдалось быстрое поглощение палладия из ацетонового раствора солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (Рисунок 76А,Б). при этом максимальные значения емкости составили ориентировочно 3 мол. % Pd для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 мол. % для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , а на гидроксид никеля удается нанести до 10 мол. % Pd. Неспособность  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  взаимодействовать с анионами  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  может быть объяснена отсутствием на их поверхности отрицательно заряженных OH-групп, которые могли бы связывать ионы Pd(II).

При наличии подходящих донорных групп не только оксидные материалы могут выступать в качестве сорбентов для нанесения на них палладия из растворов тетранитратопалладатов. Было обнаружено, например, что графитоподобный нитрид

углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) сорбирует до 1,5 мол. % палладия из раствора солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  в ацетоне. Функциональными группами для связывания палладия по всей видимости в этом случае выступают атомы азота гептазиновых фрагментов, из которых построена структура этого материала [292]. Ионные формы палладия, нанесенные из растворов солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  на указанные материалы, могут быть легко восстановлены до частиц металлического палладия путем нагревания материалов в атмосфере водорода или пропусканием водорода через суспензию материала в воде. При этом, палладий остается закрепленным на материале-носителе.

Учитывая стабильность солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  при хранении в обычных условиях, они могут рассматриваться как удобная альтернатива крайне гигроскопичному нитрату палладия, нашедшему широкое применение в качестве стартового реагента для нанесения палладия на различные носители. Далее будет представлено несколько примеров иллюстрирующих применение солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  для приготовления гетерогенных катализаторов.

#### 1) Фотокаталитическое выделение водорода.

С открытия в 1970-х годах Фудзисимой и Хондой каталитического расщепления воды на полупроводниковых катализаторах под воздействием света (70) этот процесс привлекает исследователей, поскольку фотокаталитическое производство водорода может быть эффективным решением для преобразования солнечной энергии в химическую [10].

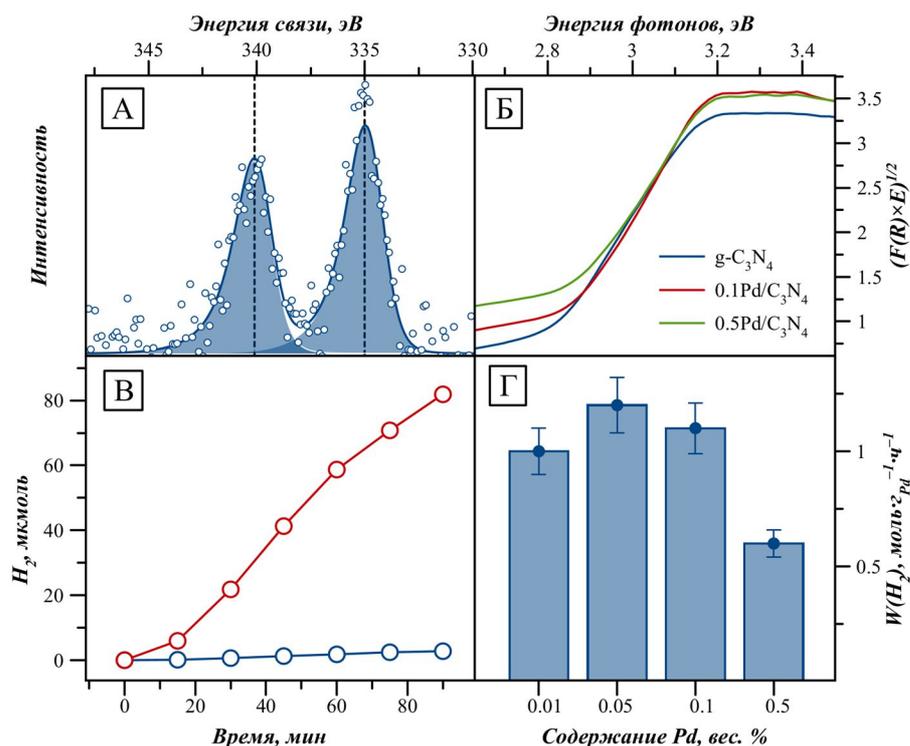


Основным фактором, препятствующим практическому использованию этого процесса, является отсутствие эффективных и в то же время стабильных гетерогенных фотокатализаторов, работающих под действием видимого света, который составляет около 43% солнечного спектра [10]. Для создания таких систем нужен полупроводник с подходящими шириной запрещенной зоны, расположением валентной зоны и зоны проводимости, а также эффективный со-катализатор, обеспечивающий легкое протекание химических процессов и пространственное разделение генерируемых под действием света электрон–дырочных пар. Активности фотокатализаторов чаще всего исследуют в одной из полуреакций полного разложения воды компенсируя вторую полуреакцию добавлением в раствор жертвенного вещества - донора или акцептора электронов. Такой подход позволяет сосредоточиться на изучении со-катализатора окисления или восстановления воды, исключив взаимное влияние и в полной мере оптимизировать характеристики материалов.

В последнее время все большее исследователей работает с фотокатализаторами на графитоподобном нитриде углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [15]. Свойства этого полупроводника хорошо подходят для фотокаталитического расщепления воды в видимом диапазоне, он

синтезируется из дешевого исходного сырья [16]. Традиционно в качестве со-катализаторов используются различные металлы, при этом согласно принципу Сабатье, благородные металлы обладают максимальной активностью для получения водорода. Платина обычно является наиболее эффективным со-катализатором образования водорода в целом, однако и остальные металлы платиновой группы могут выступать в качестве катализаторов в этом процессе, а учитывая высокую волатильность цен на рынке благородных металлов, представляется целесообразным иметь информацию об их взаимозаменяемости.

Нанесение палладия на графитоподобный нитрид углерода (удельная поверхность 120 м<sup>2</sup>/г) проводили хемосорбцией из раствора соли (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] в ацетоне. Регулируя содержание палладия в исходном растворе, была получена серия таких образцов с содержанием палладия в диапазоне от 0,01 до 1 вес. % [292]. Полученные композиты (PdO<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) восстанавливали в водороде при 400°C, что приводило по данным РФЭС (Рисунок 77А), к полному переходу палладия в металлическое состояние. Сферические наночастицы Pd, закрепленные на поверхности, имеют размер в диапазоне от 1 до 7 нм.



**Рисунок 77.** (А) РФЭС спектр (Pd3d) катализатора 0,5% Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Б) Спектр диффузного отражения (в координатах Таука) катализаторов X% Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и исходного g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (В) Кинетические кривые выделения водорода из водного раствора триэтаноламина под действием света в присутствии фотокатализатора 0,5% Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в восстановленной и невосстановленной форме (PdO<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). (Г) Зависимость удельной скорости выделения водорода на катализаторах Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> от содержания палладия.

Как следует из диаграмм Таука (**Рисунок 77Б**), осаждение палладия практически не влияет на энергию запрещенной зоны  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , которая находится в диапазоне 2,77–2,83 эВ для всех образцов. Приготовленные таким образом катализаторы Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> проявляют высокую активность в процессе генерации водорода под действием видимого света ( $\lambda = 428$  нм) из водных растворов триэтаноламина, выступающего в качестве расходуемого восстановителя (**Рисунок 77В,Г**). Важно отметить, что активность материалов с адсорбированными нитратокомплексами палладия (PdO<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) на порядок ниже, чем образцов после восстановления в токе водорода (**Рисунок 77В**). Таким образом, именно металлические частицы Pd выступают в качестве активных центров образования водорода. Сравнение активности катализаторов Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученных из различных предшественников (**Таблица 16**), показало, что скорость выделения водорода практически одинакова (3000 мкмоль·ч<sup>-1</sup> на грамм катализатора, при содержании 0,5 вес. % или более 1 моль·ч<sup>-1</sup> на грамм палладия) для материалов, приготовленных из соли (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] и хлорида палладия.

**Таблица 16.** Сравнение скорости выделения водорода для катализаторов Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

№	Катализатор	Pd, вес. %	Скорость выделения H <sub>2</sub>		КЭ, %
			мкмоль·г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	моль·г <sub>Рd</sub> <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	
1	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	< 1	0	0
2		0,01	96	1,0	< 0,1
3	Pd/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,05	620	1,2	0,4
4		0,1	1080	1,1	0,7
5		0,5	3100	0,6	1,8
6	Pd/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (из [Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0,5	1730	0,3	1,0
7	Pd/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,5	3300	0,7	1,9
8	(из PdCl <sub>2</sub> )	0,5	7600	1,5	2,4 (400 нм)*

\*[308]

В данном случае активность преимущественно определяется дисперсностью и размером частиц палладия. Так, смена метода приготовления на пропитку водным раствором соли [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> приводит к образованию монолитных крупных (20-50 нм) и неоднородно распределенных по поверхности Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> частиц палладия, и значительно снижает активность катализатора (0,3 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sub>Рd</sub><sup>-1</sup>).

2) *Каталитическое получение водорода из гидразингидрата с биметаллическими катализаторами Pd-Ni.*

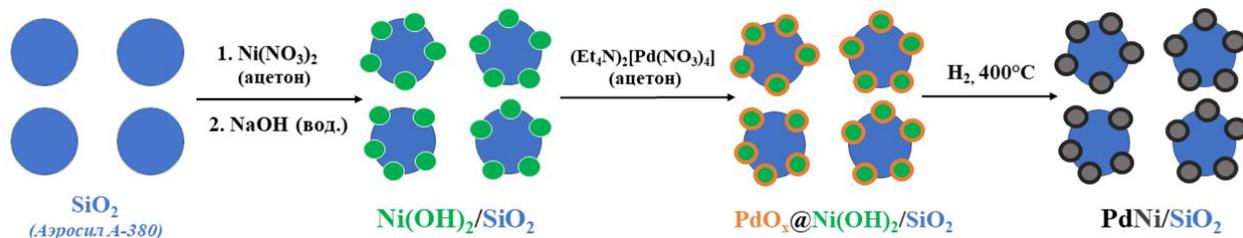
Материалы, богатые водородом, такие как N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (содержит 8 вес.% активного водорода), муравьиная кислота или боргидриды, являются перспективными химическими

хранилищами водорода [309–311]. Разложение гидразина может происходить либо через диспропорционирование (71), либо с образованием смеси водорода и азота (72).



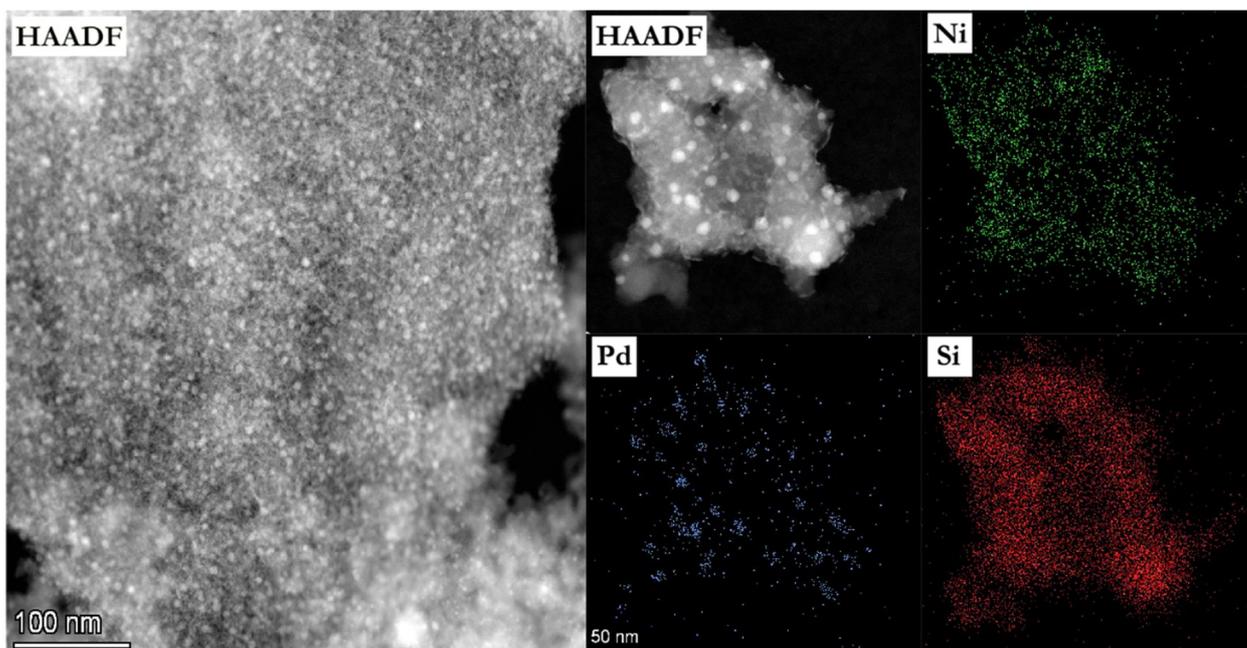
Создание селективных катализаторов для процесса (72) является ключевым фактором для получения чистого  $\text{H}_2$  без примеси аммиака и, следовательно, полного использования гидразина. Ранее для наночастиц Pd-Ni был показан синергетический эффект в реакции каталитического разложения гидразингидрата с образованием  $\text{H}_2$ . Важнейшей целью исследований в этом направлении является уменьшение доли благородного металла (традиционно около 50%) для снижения стоимости технологического решения.

Нашей целью стало приготовление катализатора с биметаллическими частицами, закрепленными на пористом носителе и сниженным содержанием палладия (10%). С этой целью на оксид кремния с развитой поверхностью (Аэросил А380) наносили частицы гидроксида никеля, а затем путем хемосорбции из раствора соли  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  в ацетоне проводили нанесение палладия (**Рисунок 78**). Обработка композита в атмосфере  $\text{H}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  приводит к восстановлению металлов и образованию целевого материала  $\text{Ni}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}/\text{SiO}_2$ , содержащего 10 мас.% Ni и 2 мас.% Pd [306].



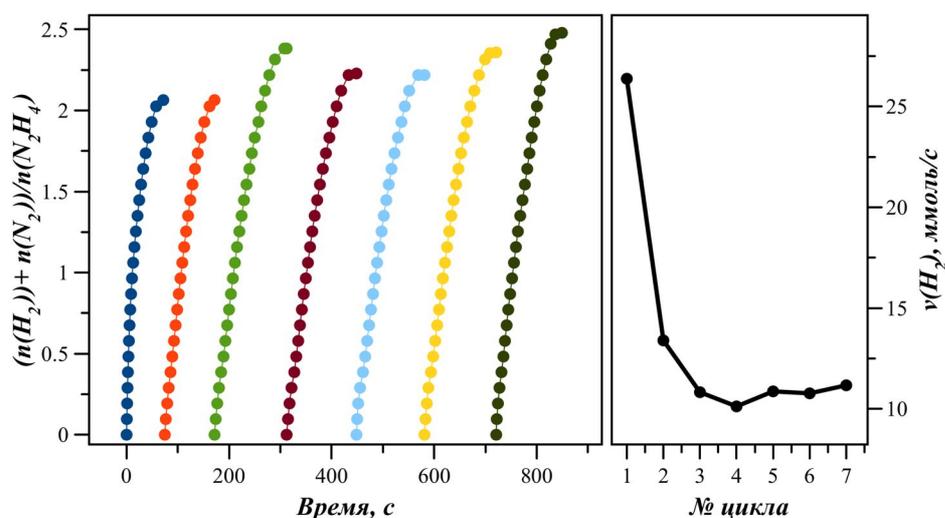
**Рисунок 78.** Схема приготовления биметаллических катализаторов  $\text{PdNi}/\text{SiO}_2$

Как показало исследование полученных материалов методом ПЭМ, такая последовательность приводит к равномерному распределению никеля по поверхности носителя и концентрированию палладия в отдельных сплавных частицах Ni-Pd размером около 5–7 нм, которые хорошо заметны при использовании техники HAADF и элементного картирования методом ЭДС (**Рисунок 79**). Распределение такого характера обусловлено преимущественной сорбцией палладия из растворов нитратного комплекса на частицах гидроксида никеля.



**Рисунок 79.** Фотографии катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{SiO}_2$  с использованием HAADF-STEM в сочетании с картированием по элементам, показывающими пространственное распределение Ni, Pd и Si.

При испытании в процессе разложения гидразингидрата, при температуре  $50^\circ\text{C}$  катализатор  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{SiO}_2$  достигает селективности по  $\text{H}_2$  до 80% при TOF около  $13 \text{ ч}^{-1}$  на один атом Pd. При этом катализатор демонстрирует стабильное выделение водорода в течение семи циклов без заметной дезактивации (**Рисунок 80**). Исследование катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{SiO}_2$  после циклической работы в условиях реакции с помощью рентгенофазового анализа, HAADF-STEM и ПЭМ-ВР не выявило заметных изменений в морфологии катализатора по сравнению с исходным материалом.



**Рисунок 80.** Циклические эксперименты по получению  $\text{H}_2$  из  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с использованием катализатора  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}/\text{SiO}_2$  (300 мг) при  $50^\circ\text{C}$ .  $C(\text{NaOH}) = 1 \text{ M}$ ,  $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Pd}) = 16,3$  [306]

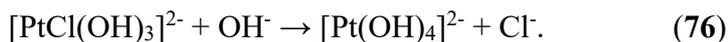
Селективность и скорость выделения водорода (в пересчете на загруженное количество палладия), демонстрируемые катализатором Ni<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub>, близки к результатам, о которых сообщалось ранее для наночастиц Pd<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> и Pd<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub> в тех же условиях ( $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{катализатор}) = 10$ ). Таким образом, при столь значительном уменьшении содержания благородного металла активность катализаторов не ухудшается, что является обнадеживающим результатом для реального применения данных материалов.

Разработанный подход, через селективную сорбцию палладия на гидроксидах переходных металлов (M(OH)<sub>n</sub>) позволяет готовить разнообразные каталитические материалы с биметаллическими частицами Pd-M, закрепленными на оксиде кремния с развитой поверхностью. Учитывая популярность палладий-содержащих катализаторов, такие материалы и предложенный метод могут найти самое разнообразное применение.

#### 4.5. Исследование азотнокислых растворов платины(II)

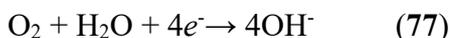
##### 4.5.1. Щелочной гидролиз хлорокомплексов платины(II). Приготовление гидроксида платины(II)

Получить стехиометрические или комплексные нитраты Pt(II) прямой реакцией между азотной кислотой и металлом невозможно, а наиболее логичным стартовым соединением для приготовления азотнокислых растворов Pt(II) является соответствующий гидроксид Pt(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ранее сообщавшийся метод приготовления этого соединения депротонированием аквакомплекса [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> является весьма трудоёмким и довольно опасным ввиду необходимости получения перхлоратной соли акваиона посредством кипячения хлорокомплекса платины(II) в дымящей хлорной кислоте (возможность взрыва). Поэтому нами был разработан иной метод, основанный на щелочном гидролизе тетрахлороплатинат-ионов. Этот процесс, в зависимости от условий, приводит к полному или частичному замещению хлорид-ионов в координационной сфере платины(II) гидроксид-ионами [225]:

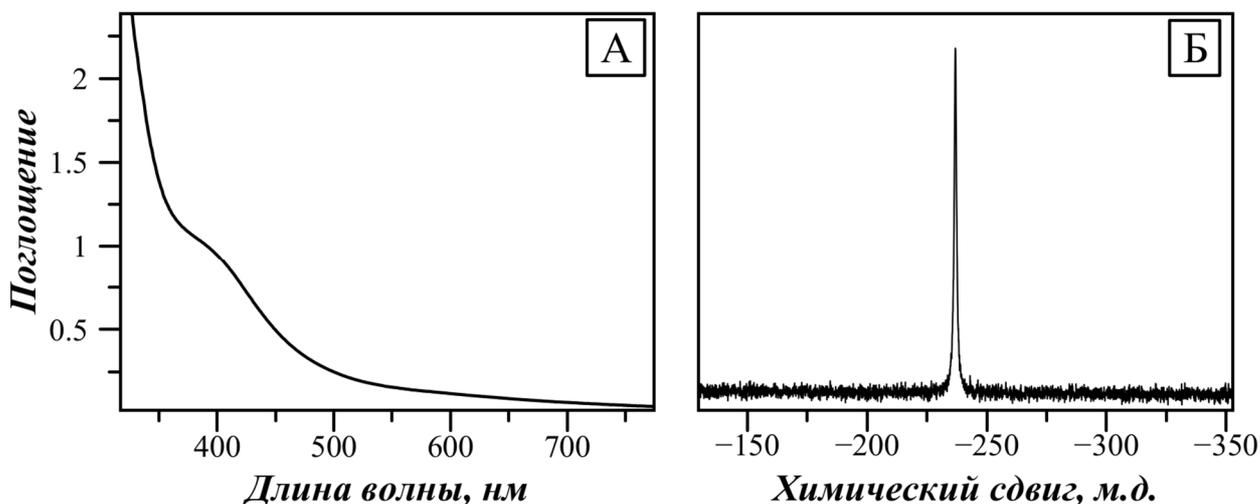


Полное замещение с образованием [Pt(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> возможно при действии более чем двухкратного избытка щелочи, то есть при начальном соотношении OH<sup>-</sup>:Pt равном 8 и более. Для проведения процесса замещения хлоридных лигандов проводили обработку исходной соли K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] концентрированным раствором щелочи (12 М KOH) [305]. Столь высококонцентрированные растворы были выбраны по нескольким причинам. Во-первых,

согласно данным [225] скорость реакций замещения (73-76) значительно увеличивается с ростом концентрации щелочи. Во-вторых, высокая концентрация щелочи заметно снижает концентрацию растворимого кислорода и его окислительный потенциал в реакции (77), что позволяет практически полностью исключить окисление платины(II) кислородом воздуха в соответствующие комплексы платины(IV) (78) и проводить реакцию в открытой системе.

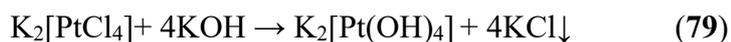


Полный переход платины в форму  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$  наблюдалось через 5-7 минут при обработке  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  раствором  $\text{KOH}$  (12 М,  $\text{OH}^-:\text{Pt} = 30$ ) при температуре  $100^\circ\text{C}$ . В ходе нагревания происходит заметное изменение окраски раствора, которая переходит из красной (характерной для хлороплатинита) в зеленовато-желтую. В спектрах ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  конечный продукт реакции, комплексный анион  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ , идентифицируется (Рисунок 81) по сигналу при -237 м.д. (298 К), что хорошо согласуется с литературными данными [225]. Сигналов других форм платины не наблюдается. ЭСП раствора совпадает со спектром, приведенным W. Li для формы  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ , и содержит в видимом диапазоне лишь слабую полосу поглощения при 390 нм, относящуюся к d-d переходам [225].



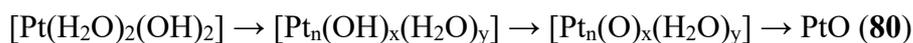
**Рисунок 81.** ЭСП (А) и спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (Б) раствора  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$ , полученного обработкой  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$  в 12М  $\text{KOH}$  ( $C_{\text{Pt}} = 0.3\text{M}$ )

Продолжительное нагревание раствора (более 15 мин.) приводит к постепенному диспропорционированию комплекса  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$  с образованием  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  и металлической платины, поэтому при проведении процесса замещения требуется тщательный контроль времени нагревания. Выгодным следствием высокой концентрации ионов калия в растворе, является существенное понижение растворимости хлорида калия, который выделяется в таких условиях в осадок (79).

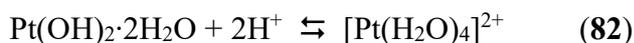


Эмпирически было установлено, что при  $C_{\text{Pt}} = 0,3 \text{ M}$  и соотношении  $\text{OH}^-:\text{Pt} = 50$  (12 M KOH) фильтрация охлажденного раствора ( $T = -15^\circ\text{C}$ ) позволяет удалить 95-98% KCl. Наблюдения за приготовленным таким образом сильнощелочным раствором  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$  в течение нескольких недель показали, что он в целом стабилен при хранении, за исключением медленно протекающего на воздухе процесса окисления. Концентрирование растворов, не приводит к кристаллизации соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$  (видимо, следствие ее чрезвычайно высокой растворимости), однако, сопровождается потемнением раствора и образованием в нем взвешенных частиц металлической платины. Поэтому, осаждение гидроксида платины(II) проводили непосредственно из полученного раствора.

В слабощелочных растворах быстро протекает процесс конденсации молекул  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в полиядерные комплексы, с последующей их оксоляцией и образованием частиц PtO (**80**). Поэтому, выделение гидроксида платины(II) в чистом виде возможно только при подщелачивании кислых растворов, содержащих акваион  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ : осадок гидроксида платины(II) при этом не контактирует со щелочными средами.

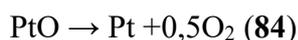
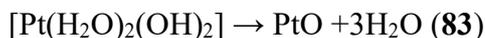


Для осуществления данного маршрута, значение pH в полученном щелочном растворе  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$  требуется практически мгновенно довести до 4-5 (**81**), что может быть осуществлено путем его быстрого смешения с рассчитанным количеством азотной кислоты. Небольшой избыток кислоты приводит к растворению осадка (**82**), но в этом случае корректировка pH раствора до значения 7 (при котором достигается наиболее полное осаждение гидроксида) может выполняться без опасения образования оксида.

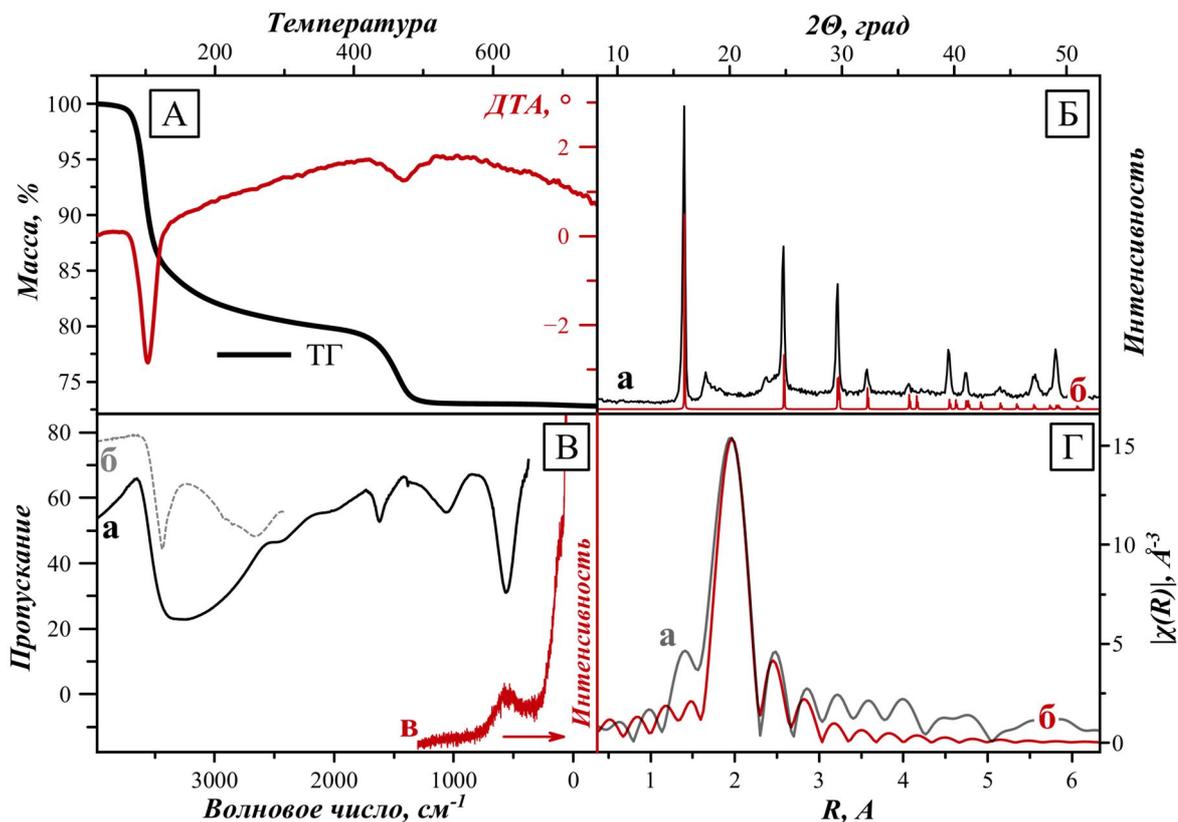


Гидроксид платины(II), однако, также чувствителен к нагреванию и начинает разрушаться при температуре выше  $60-70^\circ\text{C}$ . Такая температура достигается при взаимодействии щелочного раствора  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$  с азотной кислотой, поэтому в процессе осаждения требуется тщательно охлаждать раствор. Осаждение гидроксида платины(II) с учетом всех указанных особенностей позволяет получить продукт белого цвета, который легко отделяется от маточного раствора на мелкопористом стеклянном фильтре (пор. 16). Благодаря низкой растворимости он легко отмывается от примесей солей (нитрат калия, хлорид калия). Так, например, содержание хлорид-ионов в полученном по разработанной методике гидроксида платины(II), определённое потенциометрическим методом, составляет не более 0,025 вес. %. Суммарный выход  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при получении его из  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в оптимизированных условиях составляет 85-90%.

Гидроксид  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  легко растворяется в кислотах и щелочах, с образованием акваиона  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и гидроксокомплекса  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ , соответственно, что свидетельствует в пользу его мономерного строения. Разложение вещества в инертной атмосфере (**Рисунок 82А**) протекает в диапазоне температур 50-350°C в две хорошо различимые ступени и приводит вначале к рентгеноаморфному оксиду платины(II) (**83**), который далее разлагается с образованием металлической платины (**84**).



В ИК спектре гидроксида наблюдается широкая частично структурированная полоса в области 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей О-Н, участвующих в сильных водородных взаимодействиях (**Рисунок 82В**). Кроме того, обнаруживаются полосы при 1620 и 1050  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям молекул воды и координированных гидроксо-групп соответственно.



**Рисунок 82.** Спектральные характеристики и свойства гидроксида платины  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ : (А) Кривые потери массы и ДТА при разложении в атмосфере  $\text{He}$ , (10 град/мин); (Б) Дифрактограмма вещества (а) и теоретическая дифрактограмма для ячейки  $P-1$  с параметрами указанными в тексте; (В) ИК спектр в  $\text{KBr}$  (а) и фторированном масле (б), спектр КР (в); (Г) Спектр EXAFS для К-края Pt (а) и результат моделирования экспериментальных данных плоскоквадратной частицей  $\{\text{PtO}_4\}$  (б)

Полоса при  $560\text{ см}^{-1}$ , наблюдающаяся также в спектре КР при  $563\text{ см}^{-1}$ , по аналогии со спектрами гидроксокомплексов платины(IV) (см. следующую главу) соответствует валентным колебаниям связи Pt-O. Интересно, что в отличие от практически рентгеноаморфных гидроксидов родия(III) и палладия(II), полученные порошки гидроксида платины(II) хорошо окристаллизованы, на рентгенограмме наблюдаются серия достаточно узких рефлексов (см. **Рисунок 82Б**).

Здесь, следует провести аналогию с гидроксидом платины(IV), построенным из незаряженных комплексных частиц  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ , который также осаждается из растворов в виде кристаллической твердой фазы. В то же время поиск по базе данных PDF-2 и COD не обнаружил близких совпадений с приведенными в них фазами. Попытки индиферирования дифракционной картины в программе TOPAS привели к множеству вариантов триклинных ячеек (например, на **Рисунке 82Б** приведена попытка индиферирования в рамках ячейки  $P-1$  с параметрами  $a = 2,5946\text{ \AA}$ ,  $b = 3,6637\text{ \AA}$ ,  $c = 5,7508\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87,062$ ,  $\beta = 74,610$ ,  $\gamma = 77,967$ ,  $V = 51,548$ ), при этом ни один из них не обеспечивает полное отнесение всех рефлексов.

Анализ данных EXAFS (**Рисунок 82Г**) для порошка гидроксида платины(II) с моделированием экспериментального радиального распределения ( $|\chi(R)|$ ), показал, что ближайшее окружение платины составляют четыре ( $N = 4,1$ ) атома кислорода, расположенные на расстоянии  $2,05 \pm 0,05\text{ \AA}$ . Экспериментальные данные в первой координационной сфере хорошо описываются моделью  $\{\text{PtO}_4\}$  с плоско-квадратной геометрией координационного узла. Отражения в области второй и более дальних сферах (пики в диапазоне  $3-5\text{ \AA}$ ), очевидно, относятся к атомам платины соседних молекул  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ . Это характерно для кристаллических структур соединений Pt(II), в которых зачастую в аксиальных позициях атома платины, хотя и на значительном удалении ( $> 3\text{ \AA}$ ), располагаются донорные атомы соседних молекул, дополняя координационную сферу до октаэдрической.

Таким образом, несмотря на отсутствие установленной кристаллической структуры, основываясь на полученных данных, можно утверждать, что гидроксид платины(II) построен из молекулярных комплексных частиц  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ , которые при упаковке образуют сеть водородных связей.

Хранение в закрытой посуде при комнатной температуре приводит к постепенному разложению  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ , которое сопровождается потемнением вещества, вплоть до полного перехода окраски порошка в черную. Этот процесс, судя по всему, включает процесс конденсации молекул  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  с образованием полиядерных частиц и в конечном итоге оксида платины PtO с сильно дефектной структурой. Продолжительное

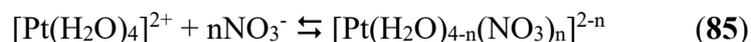
хранение  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  можно осуществлять при пониженной температуре. Например, при  $-15^\circ\text{C}$  порошок гидроксида в закрытом флаконе сохранялся без следов разложения визуальнo в течение 40 суток и более.

#### 4.5.2. *Приготовление азотнокислых растворов гидроксида платины(II) и исследование форм платины в них*

Растворение гидроксида  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в азотной кислоте протекает практически мгновенно после смешения и приводит к искомым азотнокислым растворам платины(II). Для исследования динамики форм платины использовали растворы с концентрацией платины 0,4-0,7 М, приготовленные растворением  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в азотной кислоте с концентрацией 3-15 М.

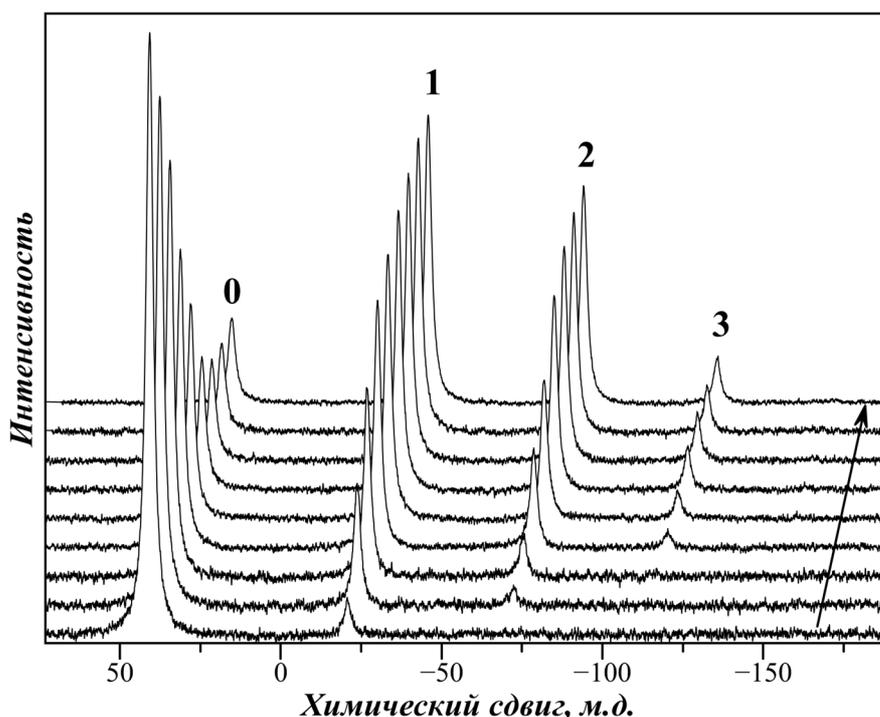
Разбавленная вплоть до 5 М азотная кислота растворяет  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  с образованием прозрачных растворов желтого или бледно-желтого цвета. Выдерживание этих растворов при комнатной температуре в течение суток приводит к изменению их окраски на темно-коричневую, а в ЭСП наблюдается смещение края полосы поглощения из УФ в видимую область (450 нм) [305].

Первичным продуктом взаимодействия гидроксида  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  с кислотами является акваион  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , который, как сообщалось Т. Appleton с коллегами [227], в присутствии нитрат-анионов подвергается анации (85) с образованием серии аква-нитратокомплексов.



Спектр ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  свежеприготовленного раствора (Рисунок 83)  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в 3,5 М азотной кислоте ( $C(\text{Pt}) = 0.5\text{M}$ ) содержит сигналы при 42, -19, -67, -108 м.д., соответствующие, согласно отнесению, предложенному в [227], к формам платины  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (72%),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]^+$  (23%),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  (4,8%),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  (0,2%), соответственно.

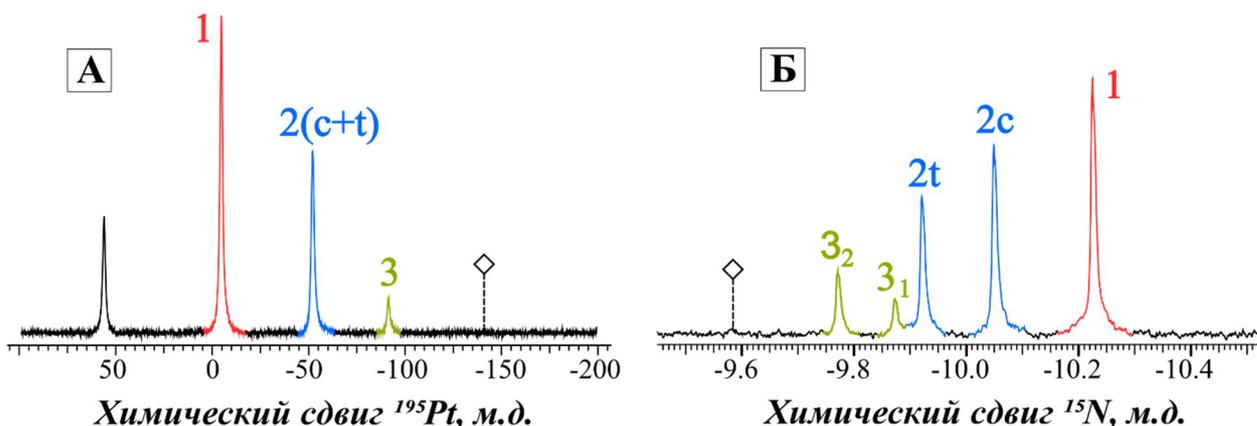
При комнатной температуре ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) выдерживании раствора приводит к постепенному увеличению доли интегральной интенсивности сигналов в сильном поле, что объясняется постепенным замещением молекул воды в координационной сфере платины на нитрат-ионы. Через 10 часов система достигает равновесного состояния, которое характеризуется следующим распределением по формам:  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (13%),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]^+$  (46%),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  (33%),  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  (7%). При -128 м.д. наблюдается сигнал низкой интенсивности (1%), который может быть отнесен к тетранитратному комплексу  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . Такое распределение сохраняется, по крайней мере, в течение 3 суток.



**Рисунок 83.** Изменения, протекающие в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  раствора  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 3,5 М азотной кислоте ( $C_{\text{Pt}} = 0,65 \text{ M}$ ) в ходе его выдерживания при температуре  $5^\circ\text{C}$  в течение 1, 2, 5, 10, 16, 25 и 50 ч (снизу вверх). Номера (n) над сигналами соответствуют отнесению их к формам  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$

В спектре на ядра  $^{15}\text{N}$  (**Рисунок 85**) наблюдаются сигналы в узком диапазоне х.с. от -9,5 до -10,4 м.д., который близок к таковому для нитратокомплексов палладия (-8,6 ... -10 м.д.). С момента приготовления раствора до наступления равновесия в спектре происходит нарастание интенсивности данных сигналов, при этом центр тяжести спектра смещается в слабое поле. В достигшем равновесия растворе надежно наблюдается 5 сигналов, которые соответствуют присутствию в растворе четырех нитратоаквакомплексов:  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  (два сигнала).

Сигналы координированных  $\text{NO}_3$ -лигандов в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотнокислого раствора платины(II) обнаруживают значительно меньшее уширение, чем в случае растворов Pd(II), что является следствием меньшей лабильности комплексов Pt(II) по сравнению с комплексами Pd(II). В то же время, заметную ширину сигналов, например, по сравнению с таковой в спектрах комплексов Rh(III) или Pt(IV) (см. далее) следует отнести к увеличению скорости релаксации ядер  $^{15}\text{N}$  вблизи ионов Pt(II).



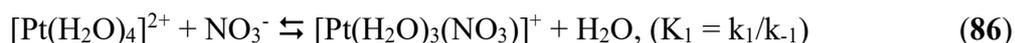
**Рисунок 85.** Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (А) и  $^{15}\text{N}$  (Б) азотнокислого раствора гидроксида платины(II), обогащенного изотопом  $^{15}\text{N}$  (98%) после выдерживания в течении 24 ч ( $C(\text{HNO}_3) = 4,0$ ,  $C(\text{Pt}) = 0,5\text{M}$ ). Предположительное положение сигналов комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  обозначено символом  $\diamond$

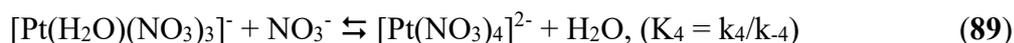
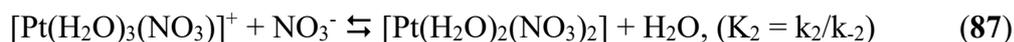
Таким образом, спектры  $^{15}\text{N}$  и  $^{195}\text{Pt}$  демонстрируют согласованную картину, при этом следует отметить, что изомерам *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  соответствуют два хорошо различимых сигнала в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$ , в отличие от спектров на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ , где вследствие большой ширины сигнала, присутствие двух изомеров можно лишь предполагать. Благодаря высокой чувствительности  $^{15}\text{N}$  ЯМР, можно также обнаружить слабый резонансный сигнал комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , расположенный в слабом поле по сравнению с сигналами других форм  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ .

Окончательное отнесение сигналов в спектрах, представленное на **Рисунке 85**, было сделано исходя из сопоставления спектров ЯМР  $^{15}\text{N}$  и  $^{195}\text{Pt}$  выдержанного азотнокислого раствора на основании трех положений:

- 1) Порядок появления сигналов в процессе выдерживания растворов - от сигналов комплексов с наименьшим числом нитрато-лигандов к наибольшему.
- 2) Согласованность интегральных интенсивностей сигналов форм  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$  в спектрах ЯМР на обоих ядрах, при этом для двух сигналов комплекса  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  в спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  должно соблюдаться соотношение 1:2 в интегральной интенсивности.
- 3) Соответствие положения сигналов в спектрах  $^{15}\text{N}$  правилу аддитивности. При этом, последнее положение позволяет однозначно отнести сигналы *транс*- и *цис*-изомеров комплекса  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  в спектрах  $^{15}\text{N}$ .

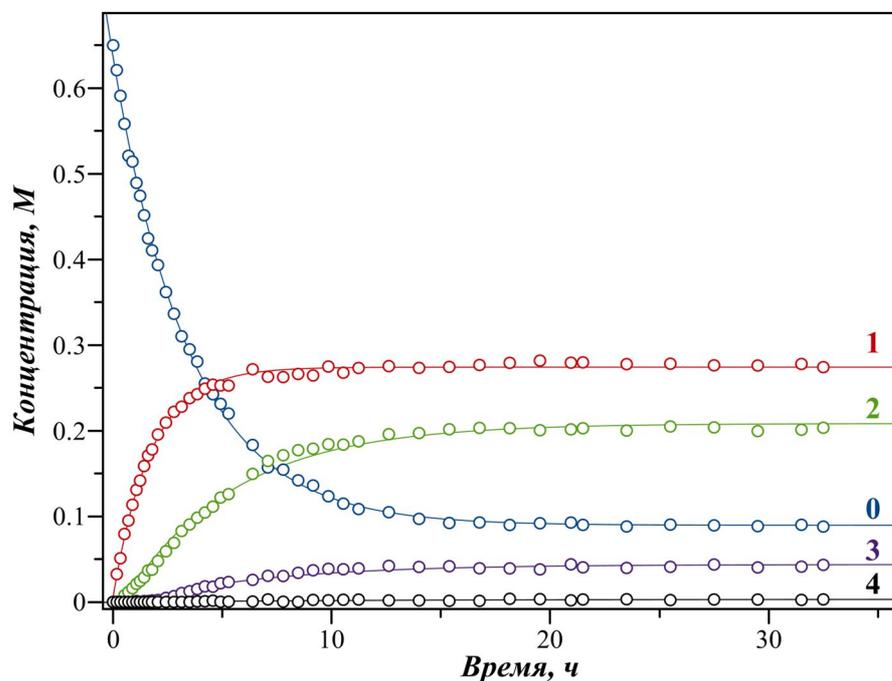
Учитывая устанавливающееся равновесие форм  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ , поведение платины в исследованных азотнокислых растворах гидроксида платины(II) может быть описано простой последовательно-обратимой схемой замещения лигандов (**86-89**)





Используя полученные данные о равновесном распределении платины по комплексным формам, были вычислены концентрационные константы равновесий ( $K_i$ ) и кумулятивные константы образования ( $\beta_i$ ) комплексов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$  (Таблица 2) [305]. Равновесные значения концентраций свободных нитрат-иона, азотной кислоты и воды были рассчитаны, как и в случае аналогичных вычисления для палладия(II). Полученные значения  $\beta_i$  близки к величинам, рассчитанным для нитратокомплексов палладия, что указывает на схожий характер связи M-NO<sub>3</sub> в этих соединениях. Об этом также свидетельствует практически идентичное положение сигналов <sup>15</sup>N нитрат ионов, координированных к центрам Pd(II) и Pt(II).

Используя экспериментальные кинетические кривые, полученные для азотнокислого раствора гидроксида платины(II) ( $C_{\text{Pt}} = 0,65 \text{ M}$ ,  $C_{\text{HNO}_3} = 3,5 \text{ M}$ ) при температуре 5°C методом ЯМР на ядрах <sup>195</sup>Pt (Рисунок 86) и вычисленные константы равновесия (Таблица 17), методом численного интегрирования были определены константы скоростей реакций замещения (86-89) (Таблица 18).



**Рисунок 86.** Динамика форм платины в азотнокислом растворе  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{\text{Pt}} = 0,65 \text{ M}$ ,  $T = 5^\circ\text{C}$ . **0** -  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , **1**-  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]^+$ , **2**-  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , **3** -  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ , **4** -  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . Точки – экспериментальные данные, линии – полученные из расчета.

**Таблица 17.** Значения ступенчатых и кумулятивных констант образования для комплексов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ , рассчитанные по данным ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ . Константы  $K_2$  и  $\beta_2$  соответствуют усредненному значению для комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$

Ступенчатые константы, $\text{M}^{-1}\cdot\text{л}$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
		0,950	0,220
Кумулятивные константы	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
	52	632	2163

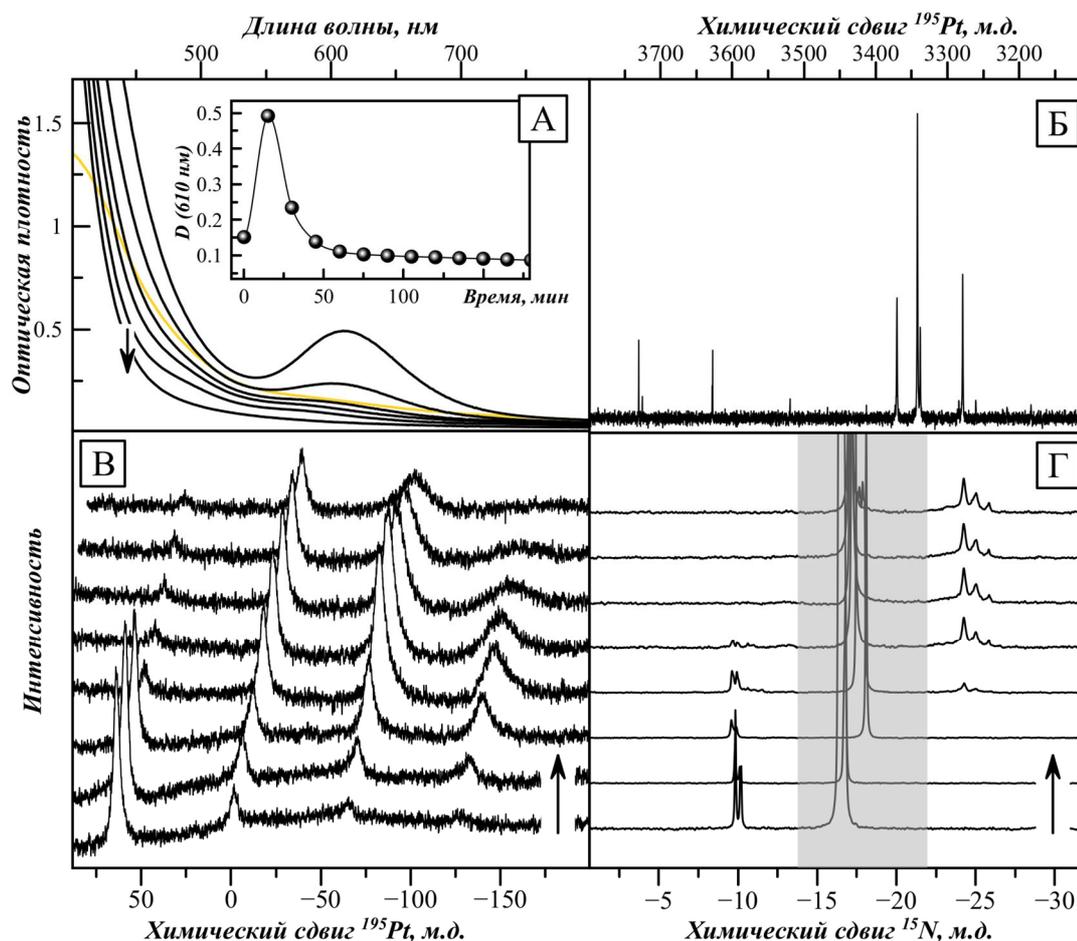
**Таблица 18.** Значения констант скоростей реакций замещения (17) - (20)

Прямая реакция	$\text{с}^{-1}\times\text{M}^{-1}$	Обратная реакция	$\text{с}^{-1}$
$k_1$	$2\times 10^{-5}$	$k_{-1}$	$2\times 10^{-5}$
$k_2$	$2\times 10^{-5}$	$k_{-2}$	$1\times 10^{-5}$
$k_3$	$1\times 10^{-6}$	$k_{-3}$	$2\times 10^{-4}$

Как видно из этих данных, лимитирующей стадией в процессе образования тетранитратного комплекса платины(II) из аквакомплекса является стадия (88), в то время как в обратном процессе наиболее медленной является стадия (87). Таким образом, наиболее медленные стадии связаны с реакциями замещения лигандов в нейтральных комплексах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ . Сравнивая полученные значения констант скоростей прямых ( $k_i\cdot[\text{NO}_3^-]$ ) и обратных реакций со скоростью лигандного обмена в координационном окружении палладия(II) в азотнокислых растворах, обнаруживаем различие в 6-7 порядков, достаточно характерное для химии комплексов Pt(II) и Pd(II) [312].

По аналогии с азотнокислыми растворами палладия(II), особый интерес для выделения в состав кристаллических твердых фаз представляют нейтральные комплексы  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  и анионный тетранитратокомплекс  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . Полученные данные о равновесном распределении форм платины(II) в азотнокислом растворе свидетельствуют о том, что в диапазоне концентраций азотной кислоты 9...10М доля комплексов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  должна быть максимальной – около 45% от всех форм платины.

Повышение концентрации азотной кислоты приводит, однако, к возрастанию окислительной способности азотной кислоты, растворы приобретают темную окраску, а при действии концентрированной азотной кислоты (15.9 М) на гидроксид платины(II) растворение сопровождается осаждением части платины в форме черного осадка  $\text{Pt}_3\text{O}_4$  (по данным РФА). Анализ спектров ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  растворов гидроксида платины(II) с концентрацией азотной кислоты 5 М и выше показал быстрое (более 60% спустя час с момента приготовления) уменьшение концентрации форм платины, сигналы которых наблюдаются в диапазоне 100...-200 м.д. Одновременно с этим наблюдается сильное уширение сигналов в спектрах, а цвет растворов становится зеленым - в ЭСП появляется полоса поглощения около 600 нм (**Рисунок 87А**).



**Рисунок 87.** Спектральное исследование раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в концентрированной азотной кислоте ( $C(\text{Pt}) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{HNO}_3) = 14,1 \text{ M}$ ): **(А)** Эволюция ЭСП во времени при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) с момента приготовления (желтым цветом); интервал между сканирования - 60 мин; на вставке приведена кинетическая кривая, отражающая изменение поглощения при  $\lambda = 610 \text{ nm}$ . **(Б)** Спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  выдержанного 7 суток раствора в области х.с. нитратокомплексов Pt(IV). **(В)** Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  в области 10...-200 м.д., записанные от момента приготовления раствора с интервалом 30 мин при  $5^\circ\text{C}$ . **(Г)** Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  в области 0...-30 м.д., записанные с интервалом 60 мин при  $20^\circ\text{C}$

Наиболее ярко описанные эффекты наблюдаются для растворов гидроксида платины(II) в концентрированной азотной кислоте. Так, сразу после растворения в 14 M  $\text{HNO}_3$  (при  $T = 5^\circ\text{C}$ ) в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (**Рисунок 87В**) регистрируются сигналы, соответствующие акваиону платины(II) и трем нитрато-комплексам  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]^+$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ . В течение последующих двух часов происходит нарастание доли нитрато-комплексов, доминирующей формой становится динитрат  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ , а кроме того, появляется сигнал аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ . Одновременно с этим увеличивается ширина сигналов всех форм и дальнейшие события в данной области спектра ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  проследить не удастся. Спектр раствора, выдержанного 24 часа ( $20^\circ\text{C}$ ),

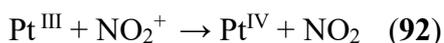
не содержит сигналов, соответствующих аква-нитратным комплексам платины(II), однако, множество сигналов наблюдается в диапазоне 4000-3000 м.д. (**Рисунок 87Б**).

В спектрах ЯМР на ядрах  $^{15}\text{N}$  наблюдается схожая картина (**Рисунок 87Г**): регистрируемая сразу после приготовления группа сигналов нитратокомплексов платины(II) в диапазоне  $10 \pm 1$  м.д. постепенно теряет свою интенсивность, и спустя 10 ч выдерживания раствора полностью исчезают. В то же время, в области 20-25 м.д. появляется серия сигналов, относящихся к нитратокомплексам платины(IV). В спектрах ЭПР замороженного раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в 14М  $\text{HNO}_3$  обнаруживаются сигналы парамагнитных комплексов платины(III) с типичной для платины картиной расщепления сигнала в квази-триплет (синглет + дублет, за счет присутствия 34% изотопа  $^{195}\text{Pt}$  со спином  $s = 1/2$ ). Анализ осложняет присутствие сигналов от нескольких форм платины(III), однако с уверенностью можно утверждать, что окружение платины в них составляет кислород, поскольку спектры не содержат признаков связи платины с азотом (расщепления на ядрах  $^{14}\text{N}$  ( $s = 1$ ) не наблюдается). Выдерживание раствора при  $10^\circ\text{C}$  приводит к быстрому нарастанию интенсивности сигнала ЭПР от частиц  $\text{Pt}(\text{III})$  с последующим спадом. Это согласуется с изменением ЭСП раствора: интенсивность полосы при 610 нм быстро нарастает и спадает в течение 30 минут с момента приготовления растворов.

Таким образом, в растворах крепкой азотной кислоты первоначально происходит одноэлектронное окисление акванитратных комплексов платины(II), с образованием, акванитратных комплексов платины(III). Окислителем для комплексов платины(II) в растворах выступает ион нитрония  $\text{NO}_2^+$ , генерируемый в азотнокислых растворах (**90**), и восстанавливающийся до  $\text{NO}_2$  (**91**). В спектрах ЭПР сигналов парамагнитного  $\text{NO}_2$  не наблюдается, что вероятно связано с его димеризацией с образованием  $\text{N}_2\text{O}_4$ .



Быстрый спад концентрации парамагнитных комплексов платины(III) в растворах может быть обусловлен как последующим их быстрым окислением (**92**) с образованием комплексов платины(IV), так и димеризацией (**93**), приводящей к диамагнитным биядерным комплексам со связью  $\text{Pt}(\text{III})\text{-Pt}(\text{III})$ .



Описанные процессы окисления комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$  протекают, хотя и более медленно, даже в относительно разбавленных растворах азотной кислоты. После 7 суток выдерживания раствора с  $\text{C}(\text{HNO}_3) = 3.5$  М при комнатной температуре в спектрах ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  сигналов комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$  не наблюдается, однако и в спектральном диапазоне

3000-4500 м.д. сигналов не обнаруживается. Такое поведение может объясняться тем, что образующиеся в результате окисления нитратокомплексов платины(II) соединения платины(IV), содержащие  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве лигандов, подвергаются интенсивной конденсации при низкой концентрации азотной кислоты (см. следующую главу) с образованием полиядерных комплексов. Охлаждением растворов удается замедлить протекание в нем указанных процессов, поэтому исследование кинетики и установления равновесия при  $C(\text{HNO}_3) = 3,5$  практически не осложнено окислением Pt(II).

Испарение растворов азотной кислоты в любой форме приводит к повышению ее концентрации вплоть до образования азеотропного состава, соответствующего концентрированной азотной кислоте ( $\sim 15 \text{ M}$ ), и неизбежно вызывает полное окисление соединений Pt(II). что мы наблюдали даже при лиофильной сушке замороженных растворов при  $-25^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в отличие от ситуации с азотнокислыми растворами палладия, получение твердого нитрата платины(II) не представляется возможным по причине окисления в условиях синтеза ионов платины(II) до четырехвалентного состояния азотной кислотой. В этом отношении, указание на маркировках коммерческих препаратов нитрата платины степени окисления +2 является ошибочным. Первоисточником этой ошибки следует считать патент на получение нитрата платины за авторством Н. Kral [8].

#### 4.6. Нитратокомплексы палладия(II) и платины(II). Резюме

Сопоставляя данные о комплексообразовании в азотнокислых растворах палладия(II) и платины(II), следует отметить, что, несмотря на сходные термодинамические характеристики их акванитратокомплексов, кинетика образования и общая картина реакционной способности этих соединений сильно отличаются. Так, установление равновесия в системе Pd(II)- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  лежит в рамках миллисекундного временного диапазона при комнатной температуре. В тех же условиях, достижение локального равновесия между формами  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2-n}$  занимает несколько часов.

В крепкой азотной кислоте акванитратные комплексы являются единственными формами существования палладия(II). Будучи выделенными из азотнокислого раствора, тетранитратопалладаты(II), как прекурсоры для приготовления гетерогенных каталитических материалов представляются чрезвычайно удобной альтернативой, как самим азотнокислым растворам, так и нитрату палладия. Аналогичные комплексы платины(II) являются неустойчивыми в этих условиях и окисляясь азотной кислотой трансформируются в нитратокомплексы платины(IV). В качестве стартового реагента для получения различных соединений платины(II), может выступать гидроксид

[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Так, нами был успешно освоен метод синтеза ацетилацетоната платины(II) [Pt(acac)<sub>2</sub>] с высоким выходом (85%), путем непосредственного взаимодействия гидроксида с ацетилацетоном.

Постепенное окисление комплексов платины(II) в азотнокислых растворах протекает через образование парамагнитных комплексов Pt(III) и приводит, в конечном итоге, к образованию нитратокомплексов платины(IV). Эти процессы имеют несомненный общехимический интерес, однако, с точки зрения практического применения в качестве предшественников для приготовления катализаторов, наибольший интерес, конечно, представляют именно нитратокомплексы платины(IV).

## ГЛАВА 5. Исследование азотнокислых растворов гидроксида платины(IV) и нитратокомплексов платины(IV)

### 5.1. Общие замечания

Азотнокислые растворы платины(IV), известные под названием растворов «нитрата платины» – реагента для приготовления гетерогенных катализаторов на основе Pt, являются во многом ключевым объектом данной работы, поскольку послужили ее отправной точкой. Исходным соединением для приготовления «нитрата платины» выступает гидроксид платины(IV)  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (гексагидроксоплатиновая кислота, CAS 51850-20-5) [8]. С практической точки зрения отсутствие галогенид-ионов в «нитрате платины» обеспечивается именно чистотой гидроксида  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , который должен быть максимально освобожден от этой примеси.

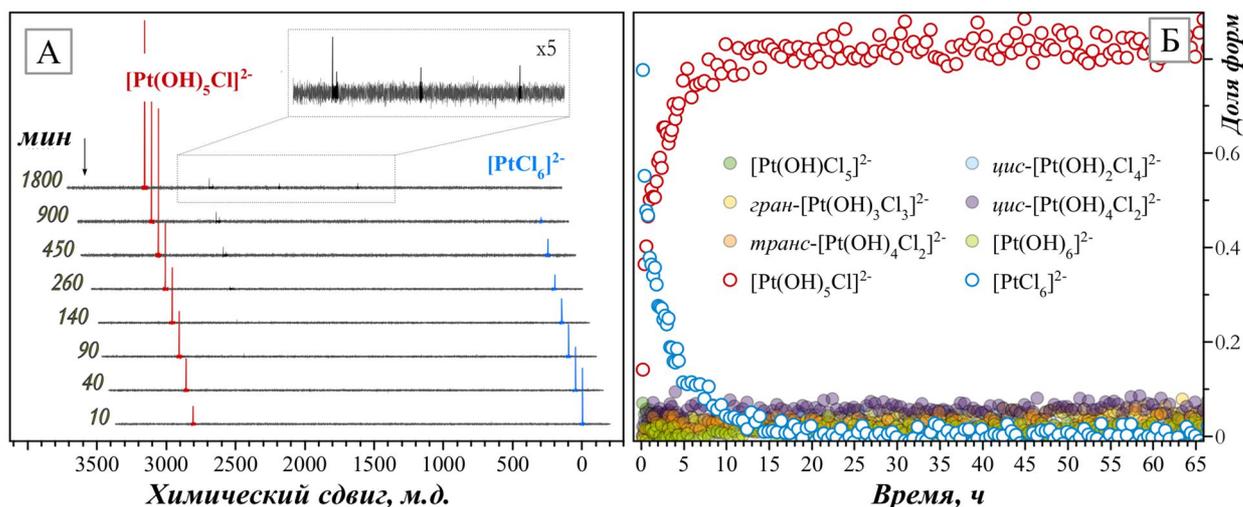
Как подробно описано в литературном обзоре, текущая технология получения гидроксида платины(IV) заключается в обработке гексахлороплатиновой кислоты концентрированным водным раствором NaOH при нагревании до образования раствора соли  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , из которой целевой продукт осаждается путем подкисления. Кинетика и механизм процессов, протекающих при щелочном гидролизе хлорокомплексов платины, является “белым пятном”, однако именно эта стадия, как и в случае соединений родия(III), является точкой перехода от галогенидных соединений платины к комплексам с полностью кислородным окружением и нуждается в детальном изучении.

### 5.2. Гидролиз хлорокомплексов платины в сильнощелочных растворах

В качестве стартового соединения для исследований процесса гидролиза мы использовали соль  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  поскольку она является первичным продуктом взаимодействия  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  и NaOH. Важно подчеркнуть, что круг катионов в исследовании ограничен натрием, поскольку соли щелочных металлов  $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) плохо растворимы в воде, а LiOH сам по себе обладает низкой растворимостью. С точки зрения практического получения гидроксида платины(IV) интерес представляет исследование гидролиза хлорокомплексов платины в системах  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]\text{--NaOH--H}_2\text{O}$  с достаточно высокой концентрацией металла ( $[\text{Pt}] > 0.1\text{M}$ ), что позволяет, кроме того, применить крайне информативный метод спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ . Благодаря предыдущим исследованиям систем Pt(IV)-Hal-OH (Hal = Cl, Br), проведенным группой К. Koch, любые ожидаемые в щелочных растворах комплексные формы  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  могут быть однозначно идентифицированы в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  [211,213]. С другой стороны, отслеживание интенсивности сигналов для всех форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ , требует очень широкого спектрального окна - около 4000 м.д. В этом случае, несмотря на высокую

степень информативности данных ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ , интенсивности обнаруженных сигналов могут быть использованы только для качественного анализа из-за неоднородности импульса возбуждения в таком широком диапазоне развертки.

Спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  свежеприготовленного раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (далее для краткости  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ ) в избытке водного  $\text{NaOH}$  (молярное соотношение  $\text{NaOH}:\text{Pt}$  равно 16,  $C(\text{Pt}) = 0,25 \text{ M}$ ) уже при первом сканировании (время накопления составляет 10 мин), в дополнение к сигналу исходного  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  при 10 м.д, содержит сигнал при 2830 м.д, соответствующий  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ . Выдерживание раствора при температуре  $25^\circ\text{C}$  приводит к постепенному снижению доли  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и росту интегральной интенсивности сигнала  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (Рисунок 88А), при этом в течение первых 10 ч сигналы этих двух форм являются единственными четко регистрируемыми сигналами, в то время как сигналы промежуточных форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  ( $n = 2-4$ ) имеют крайне низкую интенсивность на уровне шума [313].

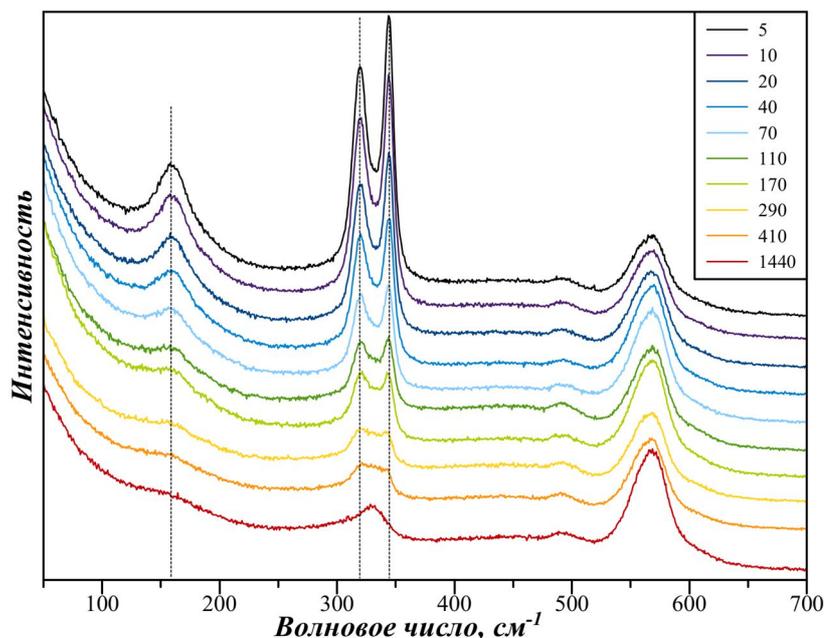


**Рисунок 88.** (А) Эволюция спектра ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  0,25 М раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в 4,0 М  $\text{NaOH}$ ; ожидаемое положение сигнала  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , отмечено стрелкой. Каждый последующий спектр смещен на 50 м.д. относительно предыдущего, чтобы избежать перекрытия линий. Амплитуды сигналов пропорциональны их интегральной интенсивности; (Б) Доли частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  в зависимости от времени в данном растворе, по данным ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  [313]

При температуре  $25^\circ\text{C}$   $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  полностью расходуется через 20 ч при этом не наблюдается образования твердых продуктов. Доминирующей формой в полученном растворе является  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (около 85%), а максимальная доля других форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  соединений ( $n = 1-4$ ) не превышает 5%. Сигналы этих форм располагаются при 1286 (цис- $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ), 1854 (гран- $[\text{Pt}(\text{OH})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ ), 2336 (цис- $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ ) и 2360 м.д. (транс- $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ ). Примечательно, что доля  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  на этой стадии гидролиза также пренебрежимо мала, и ее сигнал становится отчетливо заметным только после

продолжительного выдерживания (примерно через 2 дня). Это также сопровождается медленным замещением хлоридных лигандов во всех  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  ( $n < 6$ ), так что сигналы форм с  $n = 2, 3$  и  $4$ , интенсивность которых первоначально была на уровне шума (**Рисунок 88А**, вставка), полностью исчезают.

Аналогичные ЯМР эксперименты были также проведены для щелочных растворов  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  с молярным соотношением  $[\text{NaOH}]:[\text{Pt}] = 40$  ( $[\text{Pt}] = 0,1 \text{ М}$ ) и  $400$  ( $[\text{Pt}] = 0,01 \text{ М}$ ). В согласии с описанным выше,  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и в этих случаях является практически единственным продуктом, в то время как интенсивность сигналов форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  ( $n = 1-4$ ), а также  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  находится на уровне шума вплоть до полного расходования  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Следует подчеркнуть, что из-за упомянутого эффекта неоднородности импульса возбуждения, может происходить занижение интенсивности сигналов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , расположенных на краях развертки, по отношению к сигналам  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  ( $n = 1-4$ ) расположенных ближе к центру диапазона сканирования.



**Рисунок 89.** Изменение спектра комбинационного рассеяния  $0,25 \text{ М}$  раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в  $4,0 \text{ м NaOH}$  во времени (в минутах) с момента приготовления. Пунктирными линиями отмечены положения спектральных полос соответствующим модам  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}$  аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  [313]

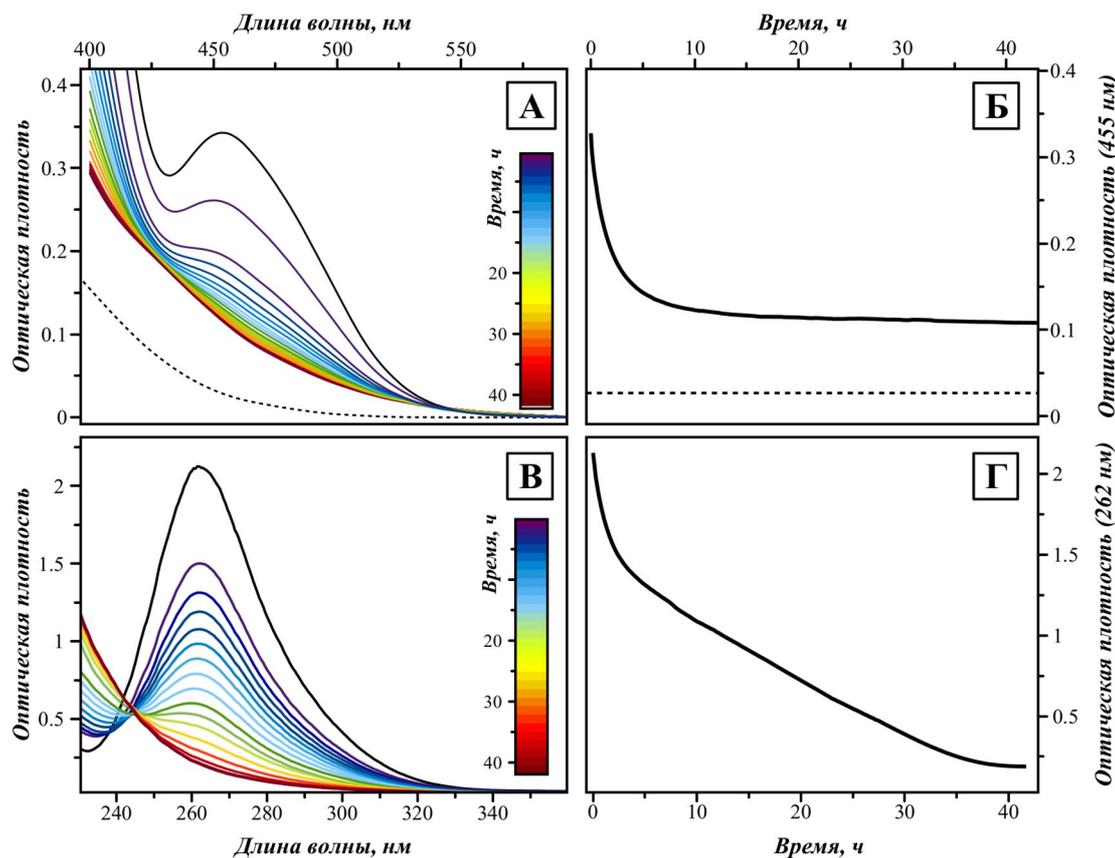
В спектрах КР свежеприготовленного раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  ( $0,25 \text{ М}$ ) в  $4,0 \text{ М NaOH}$  наряду с тремя характеристичными полосами валентных колебаний исходного иона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  при  $345, 319$  и  $160 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}$ ), наблюдается широкая полоса при  $567 \text{ см}^{-1}$  обусловленная валентными колебаниями Pt-OH (**Рисунок 89**). При выдерживании раствора происходит падение интенсивности сигналов, относящихся к форме  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и нарастание

интенсивности сигнала при  $567\text{ см}^{-1}$ . Спустя сутки на месте полос  $A_{1g}$ ,  $E_g$  колебаний  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  регистрируется единственный широкий сигнал малой интенсивности при  $330\text{ см}^{-1}$ , а полоса валентных колебаний Pt-OH при  $567\text{ см}^{-1}$  является доминирующей в спектре. Наблюдаемые изменения полностью соответствуют картине, полученной по данным ЯМР: образование  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в качестве единственного продукта гидролиза без накопления заметных количеств других форм.

Спектрофотометрическое исследование гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  проводили, используя растворы  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в 1–4М NaOH с низкой концентрацией платины: около 10 мМ для регистрации полос в видимой области и 0,5 мМ в УФ-диапазоне. Это необходимо, чтобы оптическая плотность растворов попадала в приемлемый для регистрации спектров диапазон значений. Вследствие этого в исследуемых растворах отношение  $[\text{NaOH}]:[\text{Pt}]$  достигает 8000. Мониторинг ЭСП растворов показал, что при их выдерживании ( $25^\circ\text{C}$ ) интенсивность полосы поглощения при 455 нм, соответствующей d-d переходу в анионе  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ( $\epsilon_{455} = 51,0 \pm 0,5$ ), а также полосы переноса заряда от хлоридного лиганда на металл при 290 нм (**Рисунок 90В, Г**) постепенно снижается. Примерно через 12 ч ( $C(\text{Pt}) = 10\text{ мМ}$ , 4М NaOH) реакция существенно замедляется, и в течение следующих двух дней наблюдались лишь небольшие изменения в поглощении, однако, как следует из сравнения со спектром чистой соли  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , полного замещения хлоридных лигандов не происходит. С другой стороны, кипячение выдержанного раствора в течение 1 ч при температуре  $110^\circ\text{C}$  (**Рисунок 90А**) приводит к резкому изменению спектра (цвет раствора меняется на бледно-желтый), который становится идентичным спектру комплекса  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

Эти результаты полностью согласуются с предположением о том, что стадия удаления последнего хлоридного лиганда из координационной сферы платины лимитирует скорость процесса образования  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  из  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Отличия в виде кинетических кривых, полученных в УФ и видимой области спектра, вызваны большой разницей в концентрации реагентов, о чем более подробно будет сказано далее при обсуждении механизма реакции.

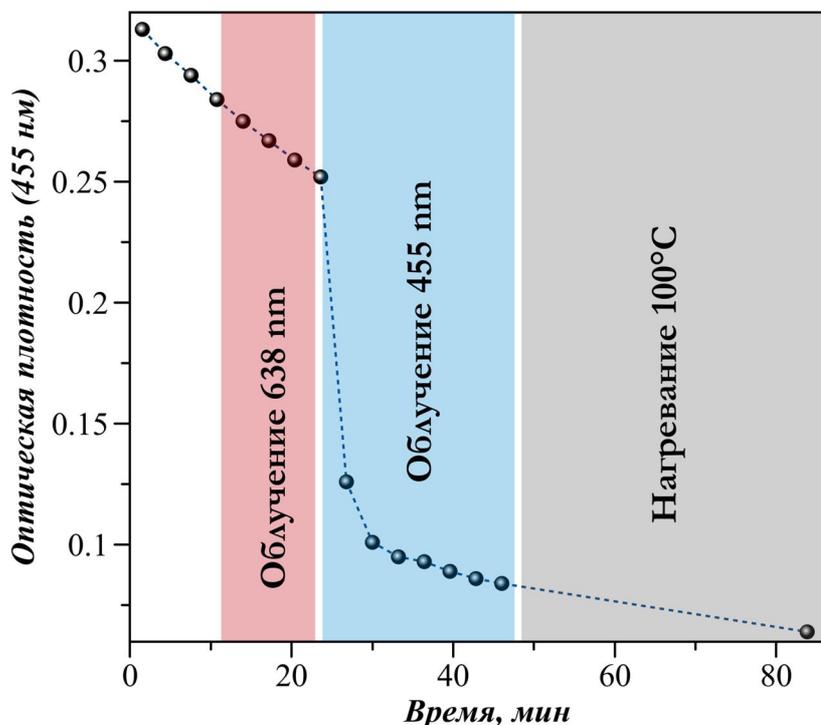
Обобщая данные спектроскопии ЯМР, КР и информацию, полученную из наблюдения за ЭСП растворов, можно сделать вывод, что даже при большом избытке NaOH монохлорокомплекс  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  является фактически единственным продуктом щелочного гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  при комнатной температуре, в то время как анионы  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  образуются в значимых количествах только после длительного выдерживания растворов ( $> 1$  недели) или при нагревании [313].



**Рисунок 90.** Изменения, происходящие в видимой (А) и ультрафиолетовой (В) областях ЭСП растворов  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в 4,0 М NaOH ( $[\text{Pt}] = 6,80$  мМ) (А) и в 2,0 М NaOH ( $[\text{Pt}] = 6,80$  мМ) (В). Интервал между спектрами составляет 30 мин (А) и 140 мин (В). (Б), (Г) Кинетические кривые, зарегистрированные при 455 нм для данных, отображенных на рисунке (А) и 262 нм для В. Пунктирной линией показан спектр (или поглощение при 455 нм для Б) выдержанного раствора (4,0 М NaOH,  $[\text{Pt}] = 6,80$  мМ), после его нагревания при  $110^\circ\text{C}$  в течение 1 часа

Важной особенностью гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в щелочных растворах является чувствительность процесса к свету с четкой зависимостью от длины волны. При облучении растворов светодиодной лампой (455 нм) или более коротковолновыми источниками света происходит резкое ускорение процесса замещения (**Рисунок 91**), в то время как облучение красным светом (638 нм) при комнатной температуре не приводит к заметному изменению скорости реакции. Согласно данным спектроскопии  $^{195}\text{Pt}$ , основными продуктами фотоиндуцированного гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (455 нм, 2 ч) в щелочи являются комплексные формы  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Длительное облучение синим светом вызывает медленное замещение оставшихся хлоридных лигандов, и через 24 часа с высоким выходом (80%) образуется хорошо окристаллизованный осадок  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ . Фотоиндуцированная акваатакция  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (преимущественно в кислых растворах) хорошо известна и описывается

комбинацией прямого (гетеролитическое расщепление связи Pt–Cl) и цепного процесса, который начинается с образования реакционноспособных частиц Pt(III) [314]. Следовательно, наблюдаемое в данном исследовании ускорение гидролиза в щелочных растворах на свету также может быть объяснено образованием лабильных соединений Pt(III).



**Рисунок 91.** Влияние облучения светом на гидролиз  $[PtCl_6]^{2-}$ : изменения поглощения отслеживались при длине волны 455 нм для раствора  $Na_2PtCl_6$  в NaOH при 25°C ( $[Pt] = 6,00$  mM,  $[NaOH] = 4,0$  M). После растворения соли в темноте регистрировали четыре точки, сохраняя раствор в спектрометре. Затем последовательно применяли облучение лазером с длиной волны 638 нм (выходная мощность 30 мВт) и светодиодной лампой с длиной волны 455 нм (20 мВт/см<sup>2</sup>) (между регистрациями спектров). После чего, раствор нагревали при температуре 110°C в закрытом контейнере в течение 30 мин, а затем снимали последние показания

В связи с обсуждением образования  $Na_2[Pt(OH)_6]$  в качестве конечного продукта гидролиза следует сделать несколько замечаний по поводу растворимости этой соли. Растворимость  $Na_2[Pt(OH)_6]$  естественным образом снижается с увеличением концентрации NaOH (Таблица 19), но в процессе синтеза соль имеет тенденцию образовывать пересыщенные растворы с концентрацией, по меньшей мере, в два раза превышающим значение растворимости. В ходе гидролиза растворов с  $[Pt] = 10$  mM и  $[NaOH] = 1-12$  M при комнатной температуре мы не регистрировали заметного количества твердых частиц в

течение первых 48 часов, тогда как после более длительного выдерживания в концентрированных растворах щелочи наблюдалось появление слабой опалесценции. Более того, в ходе экспериментов ЯМР с высокой общей концентрацией Pt (0,25 М) незначительное количество мелкого осадка  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  образовалось только после длительного выдерживания растворов (около 1 недели) при комнатной температуре.

**Таблица 19.** Концентрация  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  в насыщенном растворе  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  в водных растворах NaOH различной концентрации

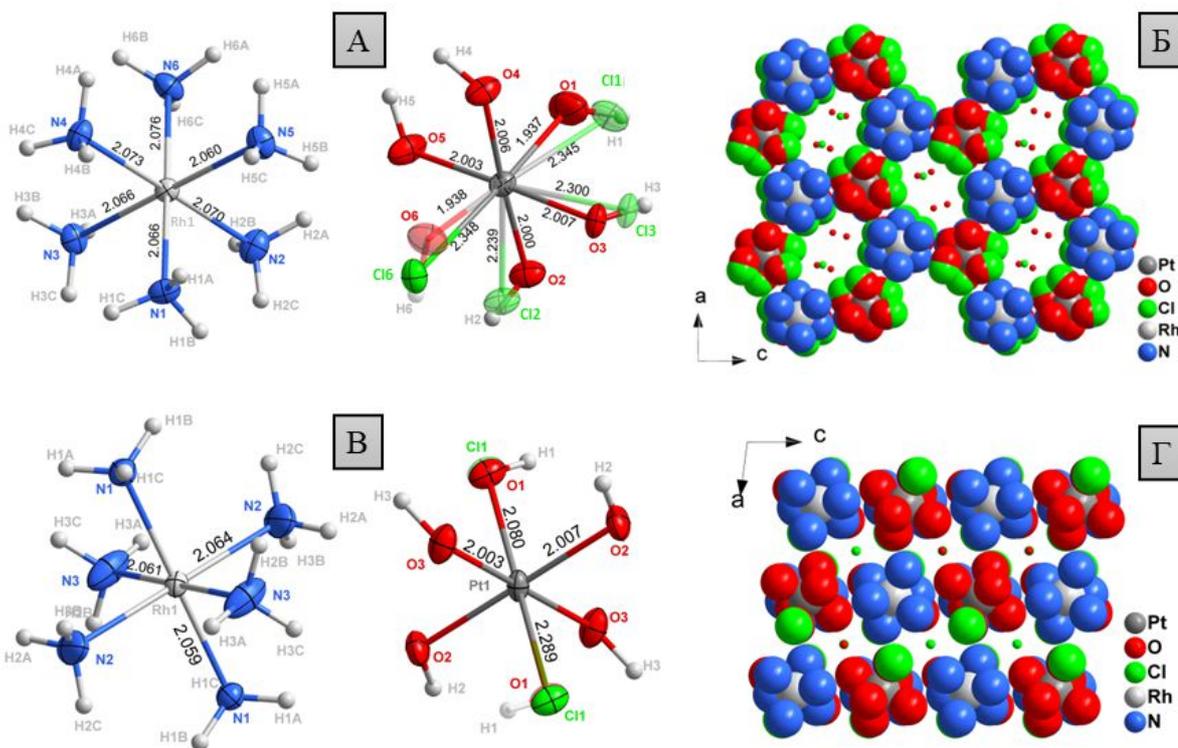
C(NaOH), М	C( $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ ), мМ
1,0	64,8
2,0	55,1
4,0	41,0
6,0	25,7
8,0	8,98
12,0	4,48

Напротив, соль  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$  обладает чрезвычайно высокой растворимостью. Испарение растворов на стадии гидролиза, когда практически единственной формой платины является  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  ( $[\text{Pt}] = 0,25 \text{ М}$ ,  $[\text{NaOH}] = 4,0 \text{ М}$ ,  $>24 \text{ ч}$  гидролиза при  $25^\circ\text{C}$ ), приводит к образованию фазы NaCl, но никаких кристаллических Pt-содержащих фаз обнаружено не было. С другой стороны, добавление этанола к указанному раствору приводит к почти количественному осаждению платины из раствора в виде мелкодисперсного порошка. По совокупности данных полученных методами ЭС-МС и РФА, полученное вещество преимущественно содержит фазу  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$ , изоструктурную  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  ( $P-31m$ ,  $a = 6,01$ ,  $c = 5,18 \text{ \AA}$ ), с примесью солей  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$  и  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  в виде самостоятельных фаз или твердых растворов в основной структуре. Наши попытки вырастить монокристаллы  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$ , а также кристаллизовать аналогичные соли  $\text{M}_2\text{Pt}[(\text{OH})_5\text{Cl}]$  с катионами  $\text{M} = \text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{NH}_4^+$  не увенчались успехом.

Строение аниона  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  чрезвычайно интересно в связи с наблюдаемой для него кинетической инертностью, ограничивающей скорость процесса  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , и которая может быть обусловлена его структурой. В индивидуальном виде анион  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  был выделен в состав двойной комплексной соли с прочным комплексным катионом  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [313]. Добавление соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  к раствору, содержащему частицы  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ , приводит к образованию соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в двух полиморфных модификациях ромбической ( $P2_12_12_1$ , тонкие пластины) и моноклинной ( $C2/c$ , иглы). Первая имеет структуру с сотовидными каналами, образованными

комплексными катионами и анионами, а во второй эти частицы образуют слои (**Рисунок 92**). Сильное позиционное разупорядочение частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в структурах обоих полиморфов не позволяет определить точную длину связи Pt-Cl, однако среднее значение, наблюдаемое в ромбической фазе (имеет лучшее качество данных), составляет  $2,31 \pm 0,03$  Å, что сопоставимо с расстоянием Pt-Cl, наблюдаемым в  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (2,315 Å). Более того, рассчитанные в рамках ТФП структуры анионов  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  демонстрируют слабую тенденцию к удлинению связи Pt-Cl с увеличением числа лигандов  $\text{OH}^-$ . Следовательно, нет никаких свидетельств сокращения длины связи Pt-Cl в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ , что могло бы объяснить его исключительную инертность к замещению последнего Cl-лиганда.

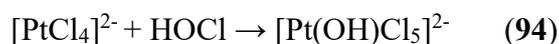
Таким образом, инертность  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  является чисто кинетической и в равновесном состоянии при избытке щелочи в растворах должна существовать только форма  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ . С этой точки зрения, было интересно выяснить механизм, вызывающий необычное превращение  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  почти исключительно в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  при комнатной температуре, без образования заметных количеств промежуточных соединений  $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  ( $n = 2-4$ ).



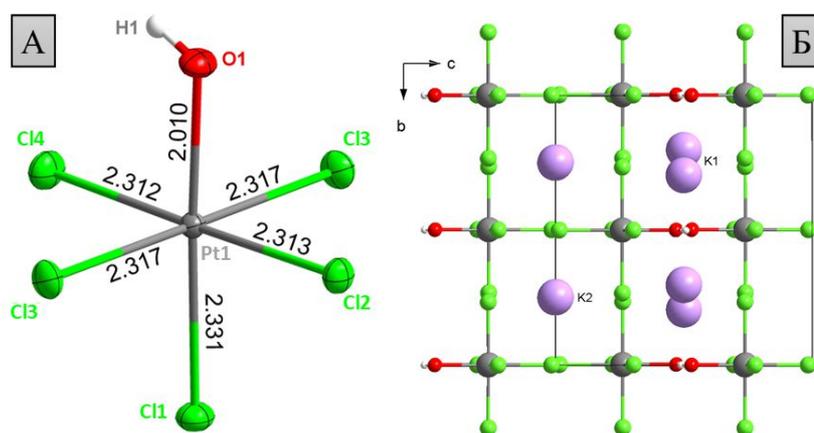
**Рисунок 92.** Геометрия анионов  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и катионов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (**А**, **В**) и общее расположение структурных единиц (**Б**, **Г**) в ромбической (**А**, **В**) и моноклинной (**Б**, **Г**) фазах соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Лиганды второстепенных альтернативных ориентаций в анионе  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  показаны полупрозрачными (атомы основной ориентации

непрозрачны). Эллипсоиды даны с вероятностью 50%; на рисунках **Б** и **Г** атомы комплексных катионов и анионов показаны в виде сфер диаметром 1,2 Å [313].

При исследовании щелочного гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  было обнаружено, что гидроксолиганд оказывает сильное лабилизирующее действие на координационную сферу Rh(III), и таким образом, процесс протекает непосредственно с образованием гомолептического аниона  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , а определяющей скоростью стадией является образование  $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$ . Чтобы проверить, реализуется ли подобный механизм в случае Pt(IV), нами была синтезирована соль  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ . Ввиду достаточно низкой растворимости соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]$  (аналогия с  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) она с высоким выходом выделяется в ходе реакции окислительного присоединения (94).

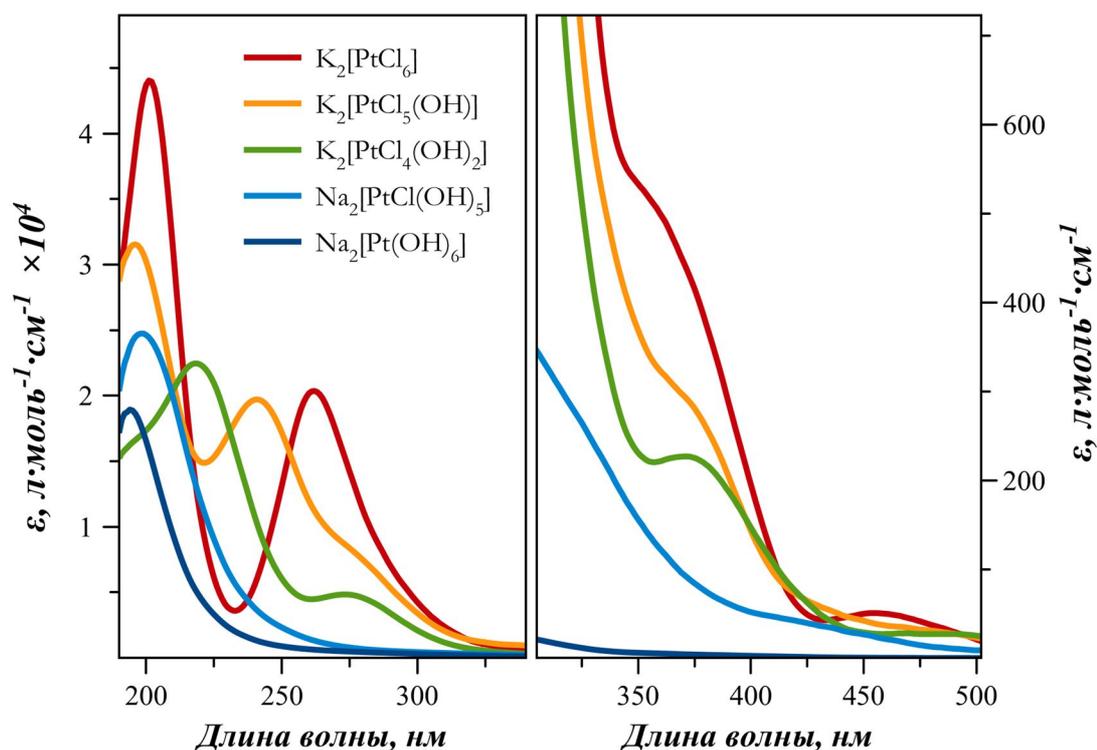


Соль кристаллизуется в моноклинной кристаллической системе ( $C_2/m$ ,  $a = 9,420 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,921 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,380 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,600$ ), которую можно рассматривать как искаженную кубическую элементарную ячейку  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ( $c = 9,7525 \text{ \AA}$ ). Комплексный анион  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  (Рисунок 93) обладает искаженной октаэдрической геометрией, которая может быть приблизительно описана в симметрии  $C_{4v}$  с четырьмя экваториальными связями Pt-Cl, лежащими в узком диапазоне 2,3122(8)...2,3170(6) Å, и слегка удлиненной аксиальной связью Pt-Cl. 2,3315(8) Å, вследствие более высокого *транс*-влияния OH-лиганда, по сравнению с хлоридом.



**Рисунок 93.** (А) Строение аниона  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  (вероятность для тепловых эллипсоидов 50%) и (Б) упаковка частиц в структуре соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ ; вид вдоль оси  $a$ ; отмечены два типа катионов калия

Сравнение скоростей гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  было проведено спектрофотометрическим методом в видимой области, где хлорокомплексы платины имеют выраженные полосы поглощения (Рисунок 94).



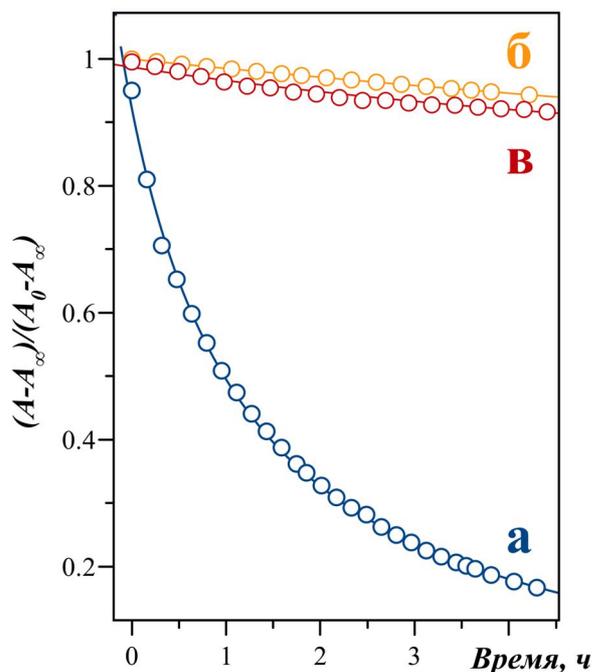
**Рисунок 94.** Спектры поглощения водных растворов солей  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (в 2М NaCl),  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ , *транс*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$  и  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  (в 0,1 М NaOH) в УФ (А) и видимом (Б) диапазонах

Первоначально калийные соли были растворены в воде с добавлением небольшого избытка  $\text{NaClO}_4$ , а после отделения осадка  $\text{KClO}_4$  в растворы вводили NaOH до концентрации 4,0 М. Фиксировали изменения оптической плотности на максимумах полос поглощения соответствующих частиц (455 нм для  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и 485 нм для  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$ ), из которых рассчитывали значения доли прореагировавших исходных частиц (F) по формуле (95).

$$F = (A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty) \quad (95)$$

Конечные значения поглощения ( $A_\infty$ ) соответствуют полному превращению исходных частиц в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и были рассчитаны из концентрации платины и экстинкции  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$  при заданной длине волны ( $12 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при 455 нм и  $8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при 485 нм).

Из полученных кинетических кривых видно (**Рисунок 95**), что скорость гидролиза  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  значительно ниже, чем скорость, наблюдаемая для  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ : время полупревращения  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в таких условиях составляет 270 мин, в то время как соответствующая оценка для  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  составляет около 64 ч (расчетное значение константы скорости составляет  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ). Аналогичный результат получен для гидролиза *транс*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  ( $k = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ), мониторинг которого проводили при  $\lambda = 495 \text{ нм}$  (исходная соль синтезирована по методике [315]).



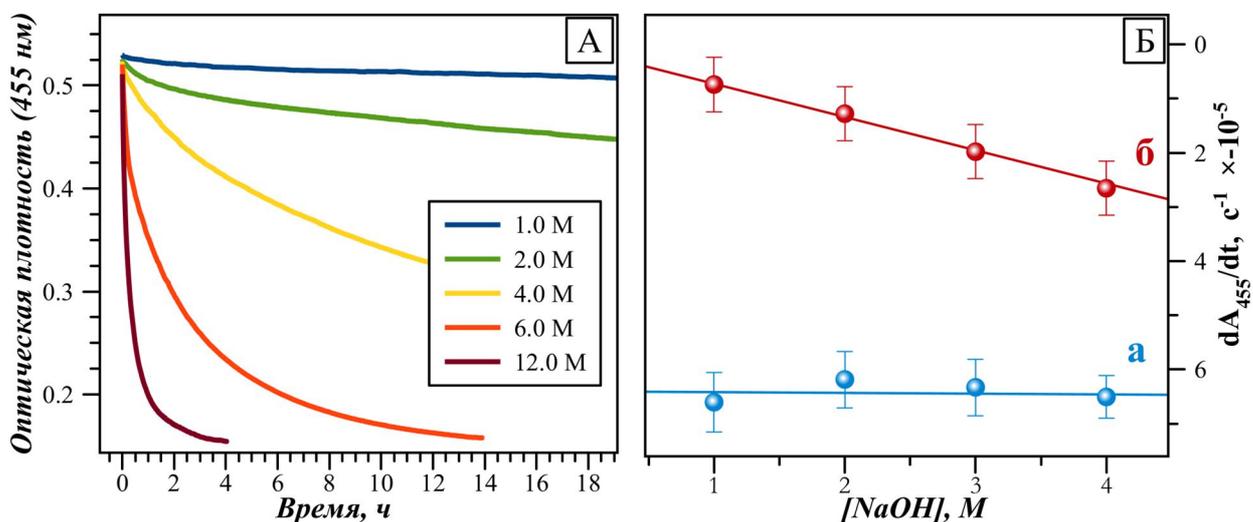
**Рисунок 95.** Кинетические кривые гидролиза  $K_2[PtCl_6]$  (а),  $K_2[Pt(OH)Cl_5]$  (б) и *транс*- $K_2[Pt(OH)_2Cl_4]$  (в) записанные на длинах волн 455, 485 и 495 нм соответственно ( $[Pt] = 6,0$  мм,  $[NaOH] = 4,0$  М,  $[NaClO_4] = 1$  М,  $T = 25,0$  °С)

Анализ спектров ЯМР  $^{195}Pt$  растворов солей  $K_2[Pt(OH)Cl_5]$  и *транс*- $K_2[Pt(OH)_2Cl_4]$  в 4,0 М NaOH показывает, что щелочной гидролиз  $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$  и *транс*- $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$  протекает по классическому ступенчатому механизму с последовательным замещением хлоридных лигандов на гидроксидные. При этом для гидролиза  $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$ , основываясь на отнесений сигналов сделанного Крамером и Кохом [211,213], наблюдается следующая последовательность образования форм:  $[Pt(OH)Cl_5]^{2-} \rightarrow$  *цис*- $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-} \rightarrow$  *гран*- $[Pt(OH)_3Cl_3]^{2-} \rightarrow$  *цис*- $[Pt(OH)_4Cl_2]^{2-} \rightarrow [Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ . В случае *транс*- $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$  процесс может быть описан следующей последовательностью: *транс*- $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-} \rightarrow$  *мер*- $[Pt(OH)_3Cl_3]^{2-} \rightarrow$  *транс*- $[Pt(OH)_4Cl_2]^{2-} +$  *цис*- $[Pt(OH)_4Cl_2]^{2-} \rightarrow [Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ .

Все полученные факты указывают на то, что введение гидроксолиганда не приводит к лабильзации координационной сферы Pt(IV) в отношении дальнейшего замещения хлоридалигандов. Более того, наблюдается сильное снижение скорости процесса по сравнению с гомолептическим анионом  $[PtCl_6]^{2-}$ . Учитывая низкие скорости замещения хлоридных лигандов для исследованных гидроксохлорокомплексов  $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$ , *транс*- $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$  и  $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ , напрашивается вывод о том, что гидролиз  $[PtCl_6]^{2-}$  в сильнощелочных средах следует некоему особому механизму, приводящему к быстрому преимущественному образованию  $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ .

Для того чтобы приблизиться к пониманию этого механизма, было предпринято исследование кинетики процесса гидролиза аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в щелочных растворах  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  методом спектрофотометрии [313]. Во всех рассмотренных концентрационных условиях  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  переходит непосредственно в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  без образования в значимых количествах промежуточных форм. Поэтому, при обработке результатов кинетических экспериментов учитывали поглощение только этих двух форм.

На **Рисунке 96А** показаны кинетические кривые, полученные для 11 мМ растворов  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  в водном растворе  $\text{NaOH}$  с концентрацией, изменяющейся в диапазоне 1,0–12,0 М. С увеличением концентрации  $\text{NaOH}$  начальный наклон кривых становится более выраженным, что указывает на рост скорости реакции. С другой стороны, эксперименты, проведенные при постоянной ионной силе (в качестве вспомогательного электролита использовался  $\text{NaClO}_4$ ), показывают, что начальная скорость реакции практически постоянна в диапазоне концентраций  $\text{NaOH}$  от 1,0 до 4,0 М (**Рисунок 96Б**). Таким образом, представляется, что ускорение гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в высококонцентрированных щелочных растворах связано с эффектами сольватации или иными причинами, а не с действием закона действующих масс. Наблюдаемая зависимость скорости гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  от концентрации  $\text{NaOH}$  и ионной силы противоположна той, которая ранее была отмечена при изучении гидролиза аниона  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , для которого наблюдалось сильное снижение скорости реакции с ростом концентрации  $\text{NaOH}$  от 1 до 12 М.



**Рисунок 96.** (А) Кинетические кривые гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в водных растворах  $\text{NaOH}$  с концентрацией 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 и 12,0 М ( $[\text{Pt}] = 11 \text{ мМ}$ ,  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Получены измерением оптической плотности растворов на длине волны 455 нм. (Б) Зависимость начальной скорости гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  от концентрации  $\text{NaOH}$  в а) чистых растворах  $\text{NaOH}$  1,0...4,0 М и б) растворах  $\text{NaOH}$  (1,0...4,0 М) с постоянной ионной силой (6,0 М), поддерживаемой добавлением  $\text{NaClO}_4$  ( $[\text{Pt}] = 7,1 \text{ мМ}$ )

Рассматривая эти результаты (**Рисунок 96**) с точки зрения влияния ионной силы на скорость реакции, в соответствии с уравнением Брэнстеда-Бьеррума (**96**), можно сделать вывод, что стадия, определяющая скорость гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , включает взаимодействие частиц, имеющих одинаковый заряд (например,  $[\text{PtCl}_6]^{2-} + \text{OH}^-$  или  $[\text{PtCl}_6]^{2-} + [\text{PtCl}_6]^{2-}$ , см. далее).

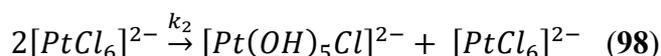
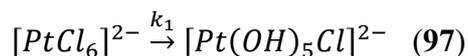
$$\log(k) = \log(k_0) + 1,02 \cdot z_A \cdot z_B \cdot I^{1/2} \quad (96)$$

Несмотря на эту рациональную интерпретацию, использование метода Брэнстеда-Бьеррума, а также других приближения, основанные на теории Дебая-Хюккеля, в таких концентрированных растворах неоднозначны, и можно предположить, что более сложные механизмы определяют влияние концентрации солей и щелочи на скорость процесса.

Интересно, что скорость реакции замещения хлоридных лигандов с образованием  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в растворе, содержащем смесь 1,0 М NaOH и 4,0 М NaCl, даже выше, чем скорость, наблюдаемая для 5,0 М NaOH. Принимая это во внимание, обратным действием хлорида можно пренебречь по сравнению с отмеченным промотирующим солевым эффектом и рассматривать процесс замещения хлоридных лигандов как последовательность необратимых стадий.

Детальные кинетические исследования были проведены с использованием 6,0 М растворов NaOH, в которых скорость гидролиза при комнатной температуре является достаточной для получения информативных кинетических кривых в разумное время: на кривой, записанной в течение 12 часов, укладывается около семи периодов полупревращения. Кривые, полученные для таких растворов с  $[\text{Pt}]$ , изменяющейся в диапазоне 8...25 мМ, показаны на **Рисунке 97А**. Оценка порядка реакции относительно  $[\text{Pt}]$  с использованием метода начальных скоростей в 6,0 М растворах NaOH дает дробное значение  $1,23 \pm 0,05$  (**Рисунок 97Б**).

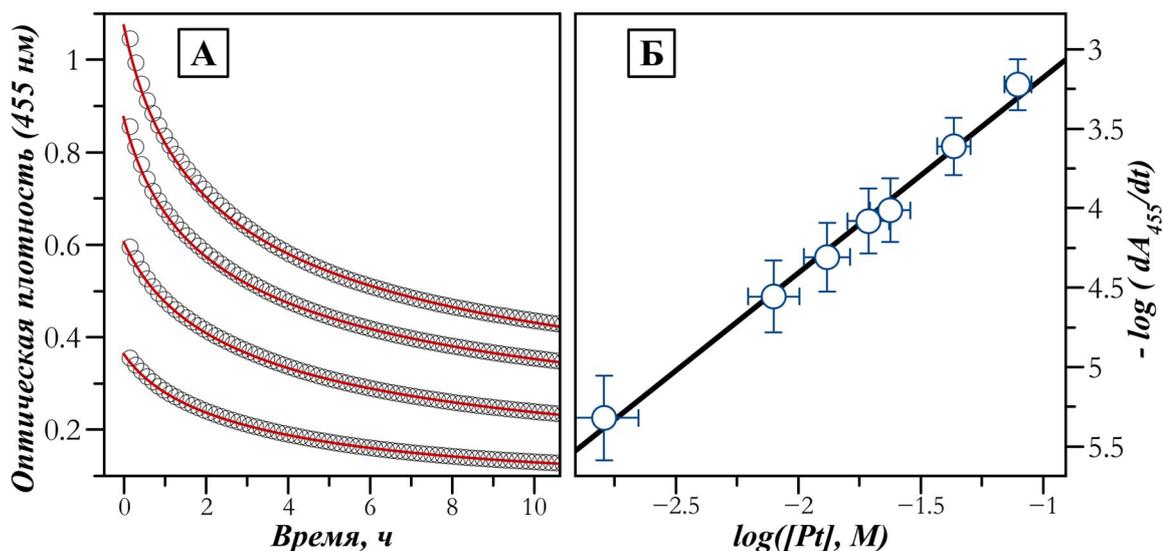
Оценка порядка реакции в 2,0 и 4,0 М растворах NaOH также приводит к дробным значениям 1,6 и 1,4 соответственно. В этих обстоятельствах для описания процесса предложена модель, в которой  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  расходуется в комбинации реакций первого (**97**) и второго порядка (**98**).



Предполагая, что оптическая плотность при длине волны 455 нм является только суперпозицией поглощений частиц  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (**99**)

$$A(t) = (C_0 - x) \cdot \varepsilon([\text{PtCl}_6]^{2-}) + (C_0 - x) \cdot \varepsilon([\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}), \quad (99)$$

где  $C_0$  - начальная концентрация  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , были получены аппроксимации хорошо описывающие экспериментальные кривые (Рисунок 97А).



**Рисунок 97.** (А) Кинетические кривые гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в 6,0 М растворе NaOH с концентрацией платины 23,8 (а), 19,4 (б), 13,2 (в) и 7,96 мМ (г) ( $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Экспериментальные данные показаны символами  $\circ$ , теоретические кривые, рассчитанные с использованием модели (97), (98), показаны сплошными линиями. (Б) Определение порядка реакции (зависимость от  $[\text{Pt}]$ ) для гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в 6,0 М NaOH с использованием метода начальных скоростей по изменению поглощения света при 455 нм

Вычисленные в результате аппроксимации величины констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$  приведены в Таблице 20. Видно, что в исследуемом диапазоне концентрации платины, бимолекулярный процесс (98) протекает более чем на порядок быстрее в сравнении с процессом (97) и определяет вид кинетических кривых на большей их части.

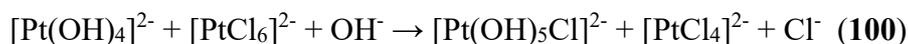
**Таблица 20.** Константы скорости реакций (97) и (98) для гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в 6,0 М растворе NaOH.

$[\text{Pt}], \text{мМ}$	$k_1 \times 10^{-6}, \text{с}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-3}, \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
23,8	$3,4 \pm 0,6$	$5,65 \pm 0,07$
19,4	$7,6 \pm 0,8$	$6,8 \pm 0,1$
13,2	$19 \pm 1$	$7,1 \pm 0,1$
7,96	$32 \pm 1$	$10,9 \pm 0,2$

Реакция второго порядка (98) в предложенной модели отражает автокаталитическое превращение  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ . Такое предположение основано на приведенных выше экспериментальных фактах, показывающих ключевую роль  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в быстром образовании  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и литературных данных о реакции замещения Pt(IV). В химии Pt(IV) имеются хорошо известные примеры, в которых комплексные формы Pt(II) или Pt(III) катализируют реакции замещения лигандов в комплексах Pt(IV) посредством цепного процесса [316,317].

В этом отношении, внутренний механизм каталитического превращения  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ , по-видимому, включает образование биядерных смешановалентных частиц, с хлоридным мостиком связывающим атомы платины, как это было предложено для реакции замещения в комплексах Pt(IV), катализируемой соединениями Pt(II) [316,318]. Такой механизм объясняет образование  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в качестве конечного продукта, поскольку известно, что мостиковые  $\text{OH}^-$  лиганды не осуществляют функцию переноса заряда в таких Red-Ox цепях.

Принимая во внимание высокий окислительный потенциал  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ( $E_0([\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}) = +0,758 \text{ В}$ ), можно предположить самопроизвольное восстановление  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в щелочном растворе с образованием частиц Pt(II) или Pt(III), действующих в качестве катализатора реакции (5). Даже прямое окисление хлорид-ионов Pt(IV) в щелочной среде  $\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- + 2\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$  имеет стандартный потенциал, близкий к нулю ( $-0,052 \text{ В}$ ). Эксперименты показали, что смешивание двух растворов, содержащих эквивалентные количества  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$  (получен растворением  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  в NaOH, см. **Главу 4**) и  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в 2,0 М растворе NaOH, согласно данным ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (**Рисунок 98А**), приводит к быстрому (быстрее времени регистрации спектра ЯМР) образованию  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в результате протекания реакции обмена:



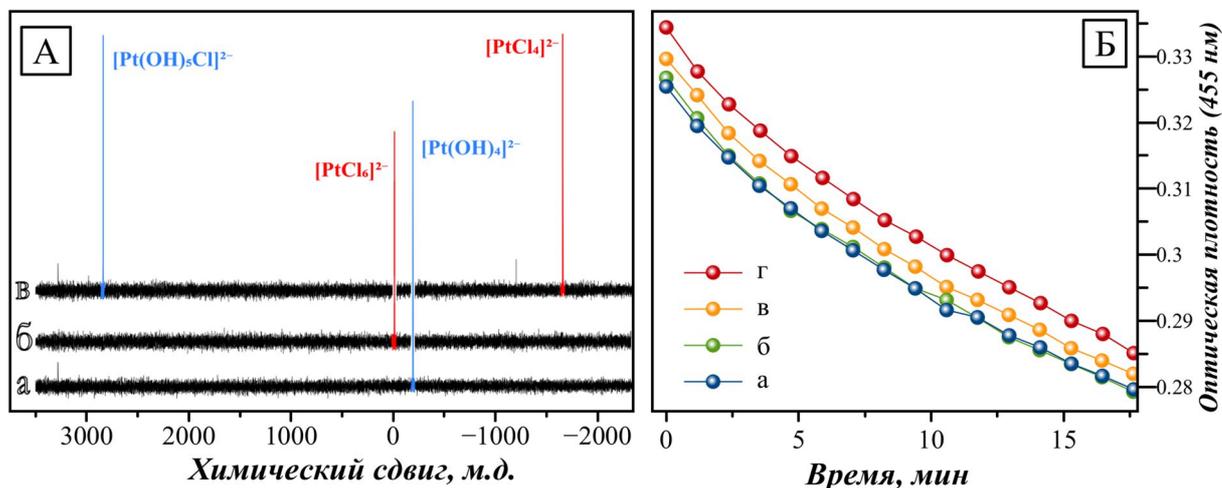
Основываясь на этих наблюдениях, можно было бы предположить, что самопроизвольно образующиеся соединения платины(II) и оказывают каталитическое действие, являясь действующей силой реакции (98). Однако, как было показано Ли с коллегами при исследовании щелочного гидролиза хлорокомплексов платины(II), образование  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$  из  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  протекает по ступенчатому механизму и существенно медленнее, чем процесс образования  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  из  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Действительно, непосредственное добавление  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  в щелочной раствор не приводит к каким-либо изменениям скорости гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (**Рисунок 98Б**). В этом отношении, очевидно, что реакция (100) является лишь иллюстрацией мостикового механизма образования  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  путем переноса заряда.

Второй вариант цепного процесса подразумевает каталитический цикл с участием лабильных комплексов Pt(III), источником которых может служить реакция (101).



В литературе надежно доказано образование частиц  $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5]^{2-}$  из  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  под действием света [314,316,317]. Хотя в термическом варианте в растворе этот процесс никогда не наблюдался, показано, что парамагнитные частицы  $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5]^{2-}$  образуются при механохимической обработке соли  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  [319,320]. Оценки значения константы

скорости обмена лигандов в лабильных моноядерных комплексах Pt(III) по данным фотохимических экспериментов составляют около  $10^3 \text{ с}^{-1}$  [317]. Это существенно выше величин  $k_2 \cdot [\text{PtCl}_6^{2-}]$ , поэтому процессы замещения хлоридных лигандов в комплексах платины(III) могут обеспечивать быструю смену лигандного окружения платины в ходе гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .

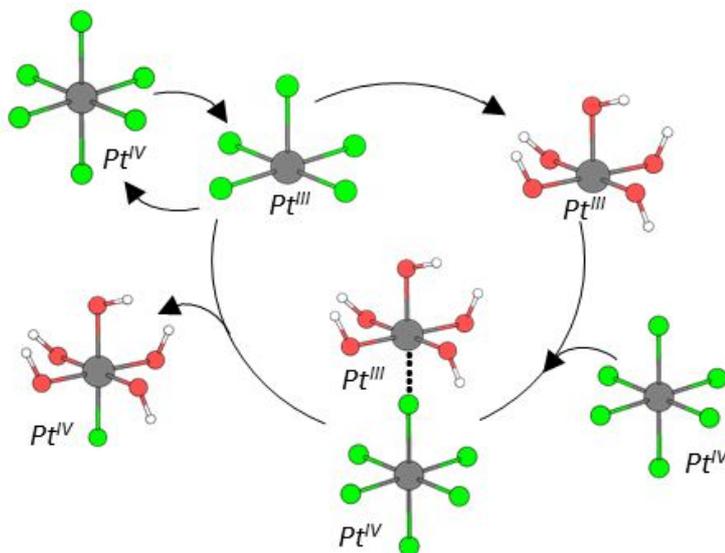


**Рисунки 98.** (А) Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (а) щелочного раствора  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$  (полученного растворением  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$  в 4,0 М NaOH), (в) водного раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  и (в) раствора, полученного смешиванием равных количеств (а) и (б). (Б) Кинетические кривые гидролиза  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  (6,52 мМ) в 4,0 М NaOH в присутствии 0 (а), 0,16 (б) 0,33 (в), 0,65 мМ (г)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ .

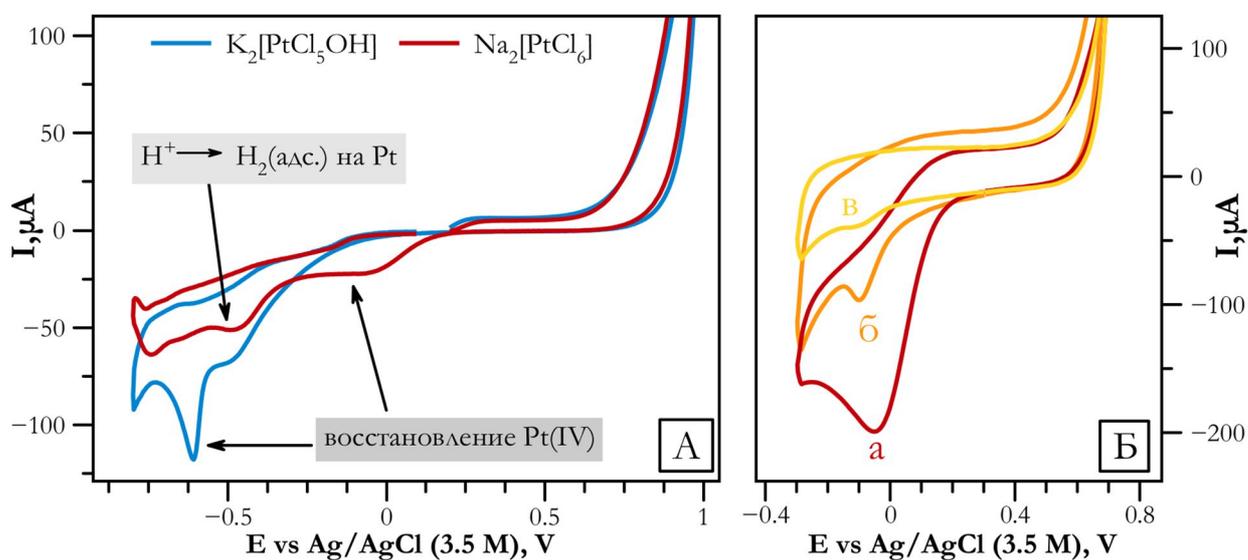
Предполагаемый автокаталитический механизм образования  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  при щелочном гидролизе  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  можно представить в виде схемы, отображенной на **Рисунке 99**. Исследование свежеприготовленного раствора  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  (0,25 М) в 4,0 м NaOH методом ЭПР (шоковая заморозка жидким азотом) не выявил каких-либо парамагнитных соединений (например, моноядерных комплексов Pt(III)). Следовательно, если в системе и образуются частицы Pt(III), то либо их концентрация очень низкая, либо они присутствуют в димерной форме. Тем не менее, принимая во внимание все вышеизложенные факты, предположение о том, что особенности щелочного гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  обеспечиваются автокаталитическим механизмом через образование комплексов Pt(III), выглядит наиболее обоснованным.

Смена механизма на простое последовательное замещение в случае гидролиза комплексов  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  может объясняться неспособностью гидроксохлорокомплексов Pt(IV) к восстановлению в исследуемых условиях, ввиду более низкого окислительного потенциала по сравнению с  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Это предположение в определенной степени подтверждается данными циклической вольтамперометрии для

солей  $K_2[PtCl_6]$  и  $K_2[Pt(OH)Cl_5]$ : в щелочных растворах (**Рисунок 100**): восстановление  $[PtCl_6]^{2-}$  происходит при потенциале  $-0,05$  В (относительно хлор-серебряного электрода), в то время как восстановление  $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$  наблюдается при гораздо более отрицательном потенциале  $-0,6$ В.



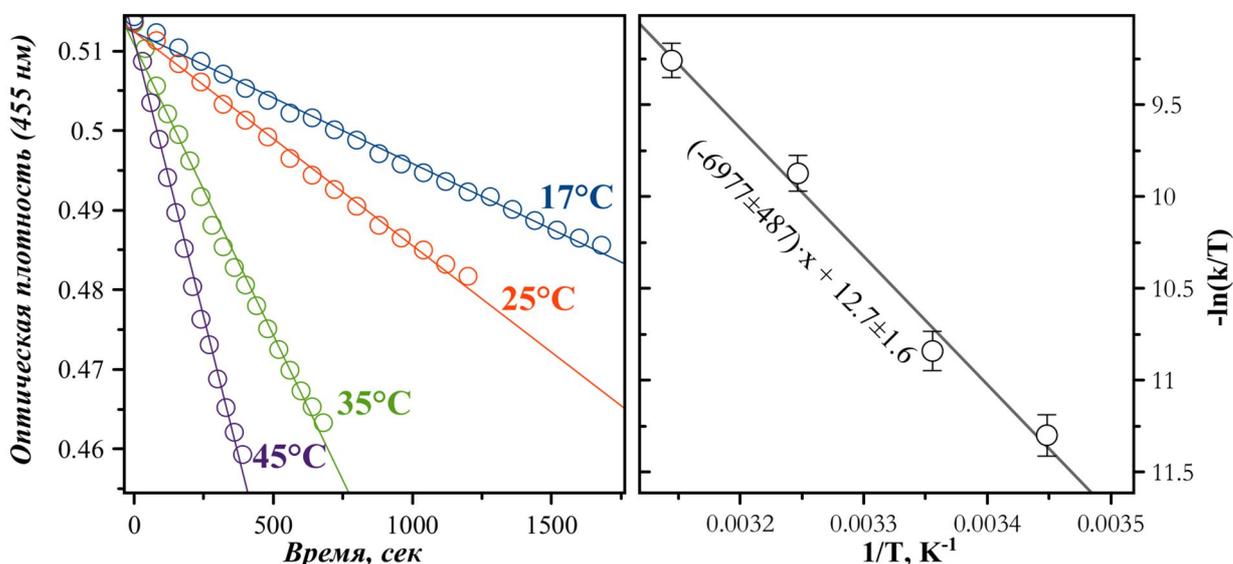
**Рисунок 99.** Схема превращений, описывающая предполагаемый автокаталитический механизм образования  $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$  при щелочном гидролизе  $[PtCl_6]^{2-}$  за счет лабильных комплексов платины(III)



**Рисунок 100.** (А) ЦВА кривые, записанные для растворов  $Na_2[PtCl_6]$  и  $K_2[Pt(OH)Cl_5]$  в  $0,5$  М NaOH ( $[Pt] = 0,001$ М). (Б) ЦВА кривые раствора  $Na_2[PtCl_6]$  ( $[Pt] = 0,01$ М) в  $4,0$  М растворе NaOH: через  $2$  мин (а),  $2$  ч (б) и  $6$  ч (в) после момента приготовления. Скорость развертки  $100$  мВ·с $^{-1}$  [313]

Реакция первого порядка (97) в предложенной модели гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  описывает простой путь последовательного замещения. Продукты этой реакции (такие, как  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$ ), несомненно, могут быть вовлечены в каталитическую реакцию второго порядка, и наоборот, продукты возникающие при обрыве цепи в автокаталитическом процессе, могут далее участвовать в последовательном замещении.

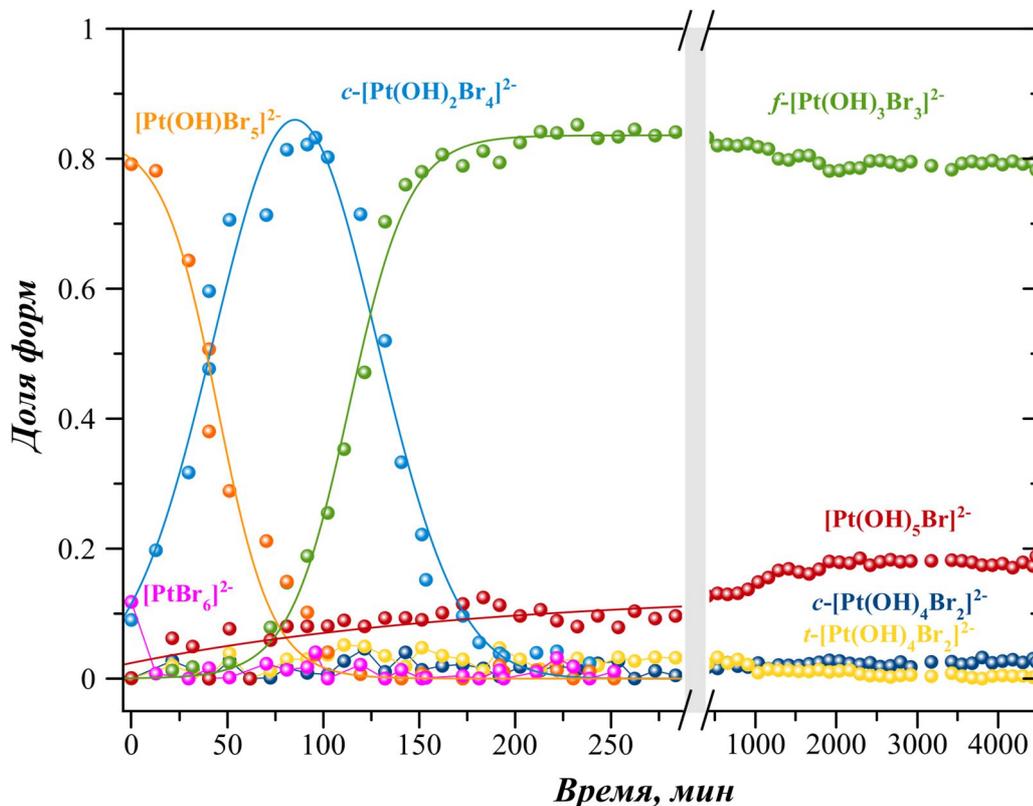
Из значений  $k_1$  и  $k_2$  видно, что начальный наклон кинетических кривых, где концентрация  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  высока, в первую очередь определяется реакцией второго порядка (98). Анализ температурной (Рисунок 101) зависимости начальной скорости гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  с использованием уравнения Эйринга-Поляни (34), дает следующие значения термодинамической характеристики переходного состояния для процесса (98), описываемого константой  $k_2$ :  $\Delta H^\ddagger = 58 \pm 4$  кДж/моль и  $\Delta S^\ddagger = -92 \pm 13$  Дж/(К·моль). Относительно низкая энтальпия активации и большое отрицательное значение энтропии указывают на ассоциативный характер переходного состояния, аналогичного ситуации, наблюдаемой для замещения комплексов Pt(IV), катализируемого Pt(II) [316]. Это также согласуется с положительной зависимостью скорости реакции от ионной силы, что указывает на то, что образование переходного состояния включает в себя взаимодействие между частицами с одинаковым зарядом.



**Рисунок 101.** Температурная зависимость начальной скорости гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в 4,0 М NaOH, отслеженная при длине волны 455 нм ( $[\text{Pt}] = 11$  мм) и соответствующее построение зависимости начальной скорости в координатах Эйринга-Поляни [313]

Дополнительное, хотя и несколько косвенное подтверждение предложенная модель щелочного гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , состоящая из двух конкурирующих реакций, (97) и (98), нашла при исследовании гидролиза бромидного комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в 2 М NaOH, проведенном методом ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ . После растворения соли  $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$  в растворе NaOH

происходит быстрый гидролиз со ступенчатой заменой бромидных лигандов и образованием комплекса *гран*-[Pt(OH)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (Рисунок 102). Однако, параллельно, образуются и частицы [Pt(OH)<sub>5</sub>Br]<sup>2-</sup>, и через один час эти два анионных комплекса становятся единственными формами платины в растворе.



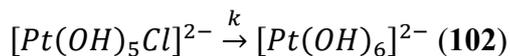
**Рисунок 102.** Изменение во времени распределения платины по комплексным формам в растворе Na<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] ([Pt] = 0,10 М) в 2,0 М NaOH, по данным спектроскопии ЯМР <sup>195</sup>Pt при 25°C [313]

Вследствие большей лабильности комплекса [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> последовательное замещение (а) [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> → [Pt(OH)Br<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> → *цис*-[Pt(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> → *гран*-[Pt(OH)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> и цепной процесс (б) [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> → [Pt(OH)<sub>5</sub>Br]<sup>2-</sup> становятся для него сопоставимыми направлениями гидролиза в щелочной среде. При последующем выдерживании раствора наблюдается последовательно замещение бромидных лигандов в комплексе *гран*-[Pt(OH)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Последний уже является инертным, поскольку все бромиды в нем располагаются на координате Br-Pt-OH. В случае гидролиза [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> прямая последовательная замена хлоридных лигандов происходит значительно медленнее по сравнению с [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, и цепная реакция второго порядка обеспечивает основной канал для расходования [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

### 5.2.1. Получение гексагидроксоплатината натрия и гидроксида платины(IV)

Образование гомолептического комплексного аниона [Pt(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и выделение его солей является ключевым этапом для получения гидроксида платины(IV) и далее

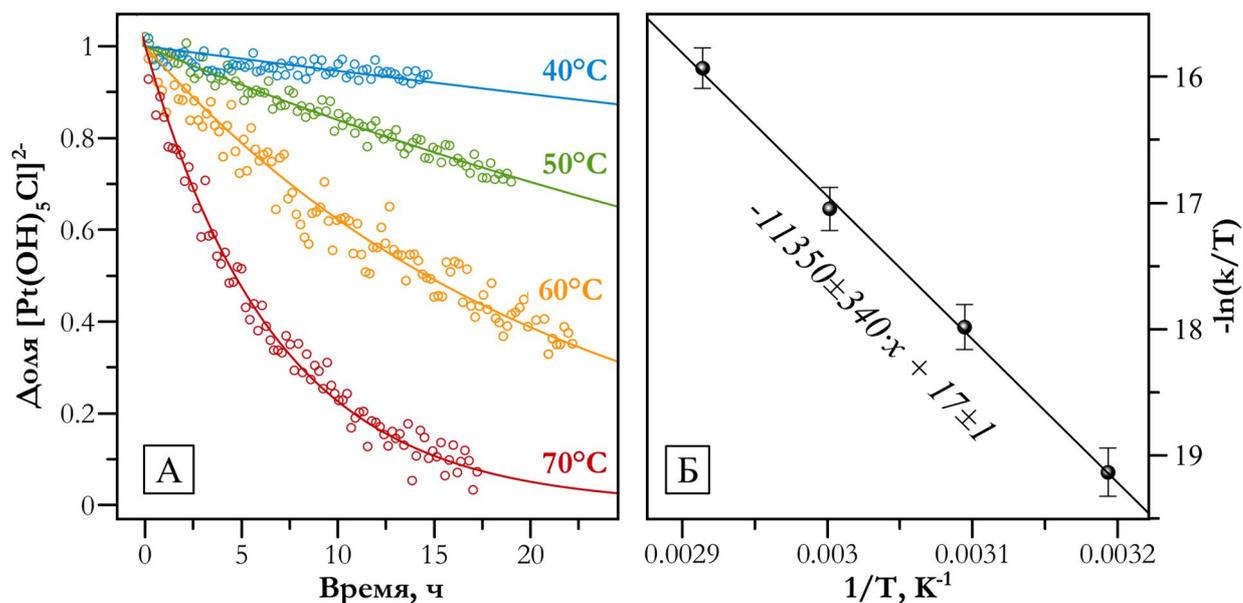
азотнокислого раствора платины, используемого в качестве предшественника Pt для приготовления гетерогенных катализаторов. Отсутствие хлорид-ионов в прекурсор имеет первостепенное значение для ряда каталитических приложений, включая ТМК нейтрализации выхлопных газов ДВС. С другой стороны, как было показано выше, стадия замещения последнего хлоридного лиганда в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (**102**) является лимитирующей на пути к образованию  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  из  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . В этих обстоятельствах было особенно интересно изучить кинетику этого процесса в растворе NaOH и практические аспекты, касающиеся получения соли  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ .



Выдерживанием растворов  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  в 4,0 М NaOH при 25°C в течение 2 дней готовили исходные системы для исследования, в которых платина практически исключительно находится в форме  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ . Используя спектроскопию ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  были получены данные о кинетике процесса превращения  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  при температуре 40–70°C [313].

Реакция (**102**) значительно ускоряется при нагревании и подчиняется закону первого порядка в отношении концентрации  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (**Рисунок 103А, Таблица 21**). Обработкой экспериментальных данных (**Таблица 21, Рисунок 103Б**) с использованием уравнения Эйринга-Поляни (**34**), были получены параметры переходного состояния  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  для реакции (**102**).

Энтальпия активации для замещения последнего хлоридного лиганда в  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (94,2 кДж/моль) значительно выше, чем соответствующее значение, найденное для первой стадии гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , приводящей к образованию  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  (54 кДж/моль). Это коррелирует с большой разницей в скоростях этих реакций при комнатной температуре: при 25°C образование  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  происходило в течение 24 ч, в то время как степень превращения  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  пренебрежимо мала ( $k = 2,3 \cdot 10^{-7}$  с), и за это время возникает лишь слабо различимый сигнал  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  в спектрах ЯМР. С другой стороны, константа скорости  $k$  для реакции (**102**) и константа  $k_1$ , рассчитанная для процесса (**97**), имеют одинаковый порядок величины, что подчеркивает близость природы этих процессов. Как и в случае щелочного гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , превращение  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  также характеризуется высоким отрицательным значением  $\Delta S^\ddagger$ , что указывает на ассоциативный характер переходного состояния в этом превращении.



**Рисунок 103.** (А) Кинетические кривые образования  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  из  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  при различных температурах по данным ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (точки) ( $C(\text{Pt}) = 0,25 \text{ M}$ ,  $C(\text{NaOH}) = 4,0 \text{ M}$ ) и соответствующие им экспоненциальные аппроксимации (сплошные кривые). (Б) Зависимость величин константы скорости ( $k$ ) от температуры в координатах Эйринга-Поляни [313]

**Таблица 21.** Значения константы скорости реакции (7) для превращения  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  ( $[\text{Pt}] = 0,25 \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 4,0 \text{ M}$ ) при различных температурах и термодинамические данные для переходного состояния, полученные с использованием уравнения Эйринга-Поляни

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{ч}^{-1} \times 10^{-2}$
40,0	$0,55 \pm 0,03$
50,0	$1,80 \pm 0,04$
60,0	$4,74 \pm 0,07$
70,0	$14,9 \pm 0,2$
$\Delta H^\ddagger = 94,2 \pm 0,3 \text{ кДж/моль}$	
$\Delta S^\ddagger = -56,0 \pm 1,0 \text{ Дж}\cdot\text{К/моль}$	

Расчетное время полной (99%) конверсии  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  в  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  при температуре  $110^\circ\text{C}$  составляет около 55 минут. Следовательно, для получения гидроксоплатинатов требуются относительно жесткие условия. В ходе оптимизации условий процесса было показано, что наилучшие результаты достигаются при проведении синтеза  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  в крепких растворах с концентрацией платины  $0,4 \text{ M}$  и  $\text{NaOH}$  около  $5,0 \text{ M}$  ( $\text{NaOH}:\text{Pt} \approx 12$ ) при температуре кипения (около  $110^\circ\text{C}$ ) [321]. Последняя стадия сопровождается выпадением осадка  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , при этом выход продукта повышается со временем первые 1,5 часа,

достигая максимального значения около 85-90%. Более продолжительное нагревание уже не приводит к значимым изменениям выхода, что полностью согласуется с кинетической моделью. Выход  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  определяется его растворимостью, при этом маточные растворы являются пересыщенными и небольшое дополнительное количество соли (2-3%) может быть выделено после продолжительного выдерживания.

Важно подчеркнуть, что описанные выше данные касаются только кинетики образования  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  и гарантируют практически количественный переход платины в эту форму, однако с точки зрения чистоты продукта не учитывают возможное загрязнение осадка  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  на стадии осаждения. Ввиду высокой концентрации натрия в растворе одновременно с кристаллизацией продукта образуются частицы  $\text{NaCl}$ . Для получения чистых образцов  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , после их отделения фильтрацией из реакционного раствора требуется процедура тщательной отмывки от хлорида натрия. Эмпирически было установлено, что наиболее эффективно проводить отмывку продукта метанолом, который хорошо растворяет хлорид натрия, практически не затрагивая при этом целевой продукт. Приготовленная таким образом соль  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  содержит лишь примесные количества хлорид-ионов (около 0,3% по данным КЗЭ).

Интересно отметить, что в случае  $\text{Pt}(\text{IV})$  в щелочных растворах не образуется заметных количеств полиядерных гидроксокомплексов или осадков гидратированных оксидов. Это отличительная особенность и отмеченная ранее инертность гидроксокомплексов  $\text{Pt}(\text{IV})$  по отношению к обмену  $\text{OH}$ -лигандами могут быть объяснены высоким зарядом на атоме  $\text{Pt}$ , предотвращающим даже частичное протонирование  $\text{OH}$ -лигандов с образованием в координационной сфере молекул воды в щелочных растворах.

Осаждение гидроксида платины(IV) ( $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ ) из водных растворов  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  может быть осуществлено с высоким выходом (около 90%) добавлением любой кислоты до значения  $\text{pH}$  около 3-4. При  $\text{pH} > 2$  происходит частичное растворение гидроксида. Как указывалось в литературном обзоре, наиболее удобным реагентом для осаждения является уксусная кислота, поскольку даже при значительном ее избытке не происходит растворения осадка гидроксида.

Первично осаждаемый гидроксид платины содержит заметное количество катионов натрия (до 5%), что свидетельствует о соосаждении с гидроксидом также солей  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  и  $\text{Na}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]$ . Для полного удаления натрия (до уровня  $10^{-2}$  %) требуется проведение операции отмывки гидроксида подкисленной водой. Именно на стадии осаждения и промывки, по всей видимости, в составе гидроксида появляются димерная форма, которая позднее обнаруживается при растворении гидроксида в кислотах (см. раздел 5.3.1).

### 5.2.2. Заключение по разделу

Исследование гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в сильнощелочной среде обнаружило удивительно сложную картину. Вместо ожидаемого последовательного замещения Cl-лигандов ионами OH- было обнаружено, что превращение в системе может быть описано двумя стадиями: быстрой  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  и медленной  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ . При этом смешанные гидроксохлорокомплексы не играют существенной роли в относительно быстрой стадии образования  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  из  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , которая определяется каталитической цепной реакцией. Важно подчеркнуть, что, в отличие от относительно быстрого превращения, наблюдаемого при гидролизе  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в растворе NaOH, скорость гидролиза в кислых растворах или чистой воде существенно ниже ( $k_{\text{aq}}$  для  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  составляет около  $5 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ .).

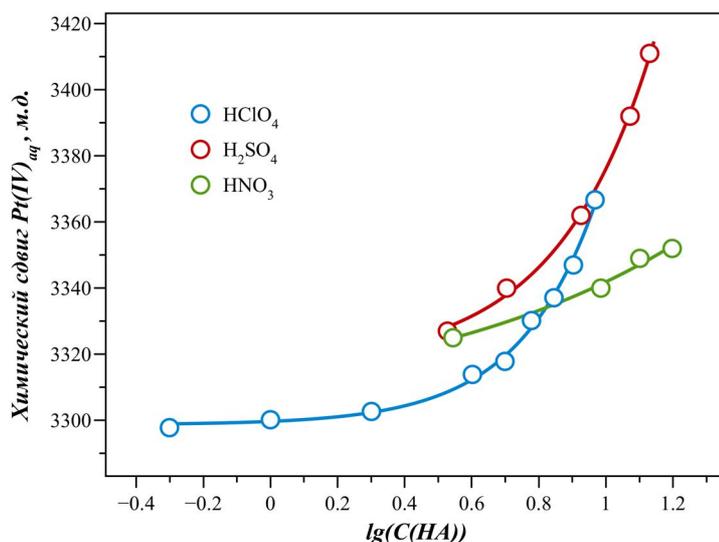
Помимо чисто академического интереса к процессам щелочного гидролиза, его продукты имеют и непосредственный практический интерес. Значительные отличия в скорости и механизме щелочного гидролиза хлорокомплексов родия и платины представляются удобным обстоятельством для разработки новых гидролитических схем разделения этих металлов [49]. Соли гексагидроксоплатинат-иона, которые являются конечными продуктами гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , представляются удобными предшественниками для простого синтеза смешанных оксидов Pt ( $\text{Na}_2\text{PtO}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ ) и родственных электрокаталитических материалов [322] путем термолиза в подходящей атмосфере. Наконец, окислительное присоединение фрагмента HOCl к комплексу Pt(II), описанное в этой работе (синтез  $\text{K}_2\text{Pt}[(\text{OH})\text{Cl}_5]$ ), может быть полезным для получения противоопухолевых пролекарств Pt(IV) с заранее определенной стереохимией [323].

## 5.3. Азотнокислые растворы и нитратокомплексы платины(IV)

### 5.3.1. Образование нитратокомплексов платины(IV) в азотнокислых растворах гидроксида $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$

Растворение гидроксида платины(IV) ( $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ ) в кислотах прежде всего приводит к образованию аква-гидроксокомплексов платины(IV)  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$ . Так, в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в хлорной кислоте наблюдается один сигнал в диапазоне 3300–3400 м.д., соответствующий усредненным сигналам форм  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$ , сливающимся в один, ввиду быстрого протонного обмена. Повышение концентрации кислоты (ионную силу раствора поддерживали постоянной путем добавления  $\text{NaClO}_4$ ) закономерно приводит к смещению сигнала в слабое поле в результате протонирования частиц  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$  (**Рисунок 104**), однако, кривая зависимости химического сдвига от концентрации кислоты не выходит на плато даже в 10 М растворе  $\text{HClO}_4$ . Аналогичная

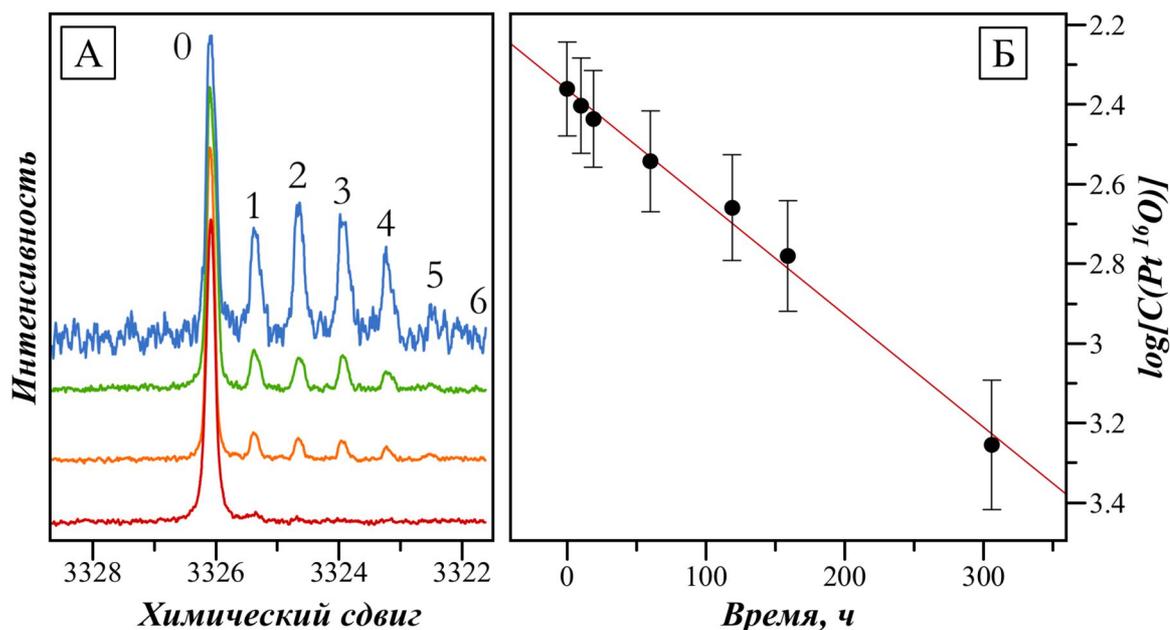
картина наблюдается и для растворов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в других минеральных оксокислотах (**Рисунок 104**) [324].



**Рисунок 104.** График зависимости химического сдвига ядер  $^{195}\text{Pt}$  в комплексной форме  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$  ( $\text{Pt}(\text{IV})_{\text{aq}}$ ) методом ЯМР в растворах минеральных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) от логарифма концентрации кислоты. В случае хлорной кислоты измерения проводились при постоянной ионной силе  $I = 9,3 \text{ M}$ , поддерживаемой с помощью  $\text{NaClO}_4$

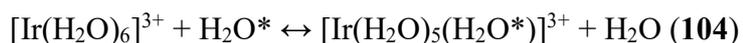
Это свидетельствует о том, что полное превращение в  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  не может быть достигнуто в водных растворах. В пользу этого говорит также выделение с высоким выходом из 8M серной кислоты соли  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ , (см. **Главу 6**) и данные о кинетике обмена молекул воды в координационной сфере платины(IV).

При растворении гидроксида платины(IV) в водном растворе хлорной кислоты, содержащем эквивалентные количества  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (**Рисунок 105**) в начальный момент времени наблюдается единственный сигнал (3326,2 м.д.), соответствующий комплексам  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$  с окружением  $\{\text{Pt}^{16}\text{O}_6\}$ . Вхождение молекул  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в координационную сферу платины приводит к появлению в спектре сигналов соответствующих изотопологов  $\{\text{Pt}^{16}\text{O}_{6-n}^{18}\text{O}_n\}$ . Этот процесс протекает достаточно быстро и при выдерживании раствора в течение нескольких часов в области более сильного поля в спектре ЯМР появляется ряд заметных по интенсивности сигналов, равноудаленных друг от друга на величину  $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$ , составляющую около 0,8 м.д. Оценка константы скорости реакции первой ступени замещения ( $\{\text{Pt}^{16}\text{O}_6\} \rightarrow \{\text{Pt}^{16}\text{O}_5^{18}\text{O}\}$ ), вычисленная по убыли интенсивности сигнала изотополога  $\{\text{Pt}^{16}\text{O}_6\}$ , составляет  $7,8 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$  (без учета обратного процесса).



**Рисунок 105.** (А) Изменение профиля сигнала  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{4-n}$  наблюдаемое в ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  спектре раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (0,1 М) в хлорной кислоте (4,7 М) при выдерживании (снизу вверх 0, 12, 60 и 300 часов); сигналы изотопологов  $[\text{Pt}^{16}\text{O}_{6-n}\text{O}_n]$  обозначены числами (n). (Б) Логарифмическая анаморфоза кинетической кривой распада изотополога  $[\text{Pt}^{16}\text{O}_6]$  при выдерживании указанного раствора ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

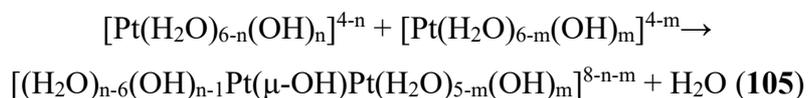
Как было отмечено D.T. Richens в книге “The Chemistry of Aqua Ions” [278], ион  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  должен быть наиболее инертным среди ионов переходных металлов, превосходя в этом отношении аква-ион Ir(III), для которого время полупревращения в процессе (104) при комнатной температуре составляет столетия ( $k = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ ).



Полученная оценка значения константы обмена, по крайней мере, на четыре порядка выше ожидаемой величины для акваиона платины(IV). Аналогичное по порядку увеличение значений констант обмена воды наблюдается для инертных акваионов родия(III) и иридия(III) при переходе к сопряженным им моногидроксокомплексам  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{n-1}$  [325], что связано с лабилизирующим действием гидроксо-лиганда. В этой связи высокая скорость обмена воды в случае растворов платины(IV) в минеральных оксокислотах может объясняться существованием ее в них в форме аква-гидроксо форм  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$ .

Растворы  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 0,5-5,0 М кислотах ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) нестабильны и со временем в них образуются осадки оранжевого цвета, нерастворимые в оксокислотах ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), но легко растворимые в соляной кислоте с образованием хлорокомплексов Pt(IV). ИК-спектры твердых продуктов, осажденных из растворов  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , не содержат полос соответствующих анионов ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). По совокупности данных

оранжевый продукт был охарактеризован как гидратированный оксид  $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  структура которого составлена из наночастиц  $\alpha\text{-PtO}_2$ . Он является продуктом поликонденсации аквагидрохсокомплексов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$ , которые при “низкой” концентрации кислот (0,5-5,0 М) имеют невысокий заряд  $0 \dots +2$  ( $n = 2 \dots 4$ ) и активно участвуют в процессе олигомеризации (105). В конечном итоге этот процесс приводит к образованию нерастворимого гидратированного оксида  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

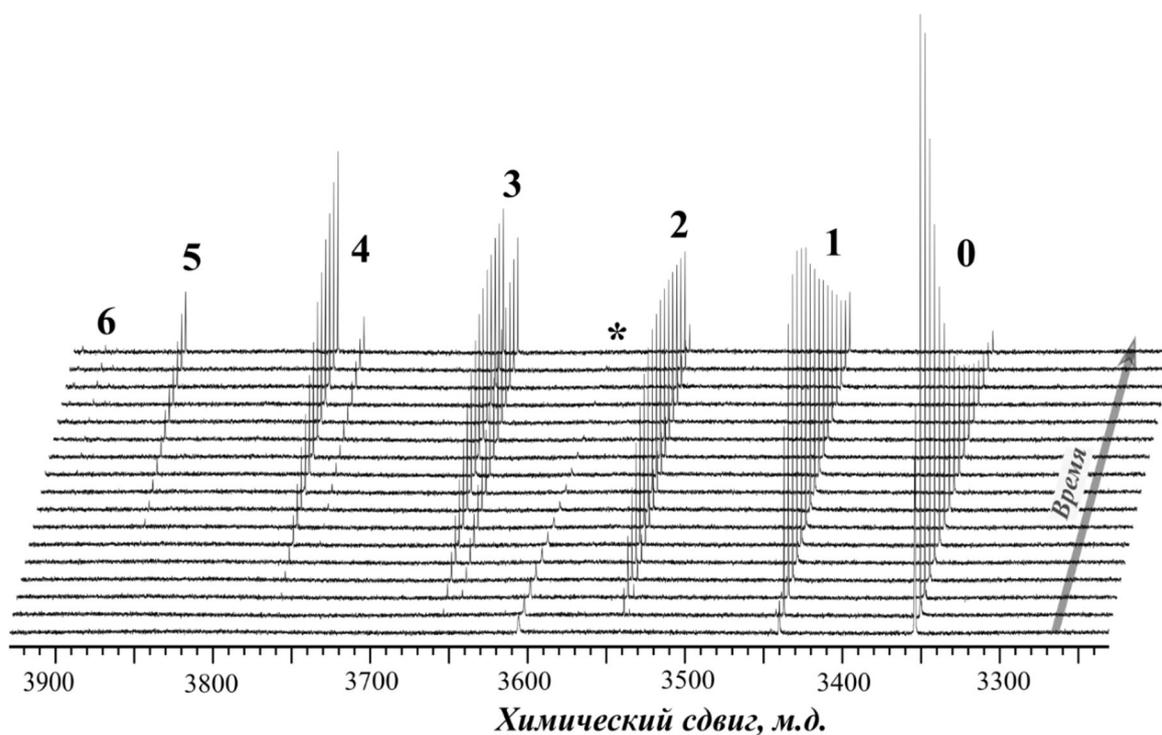


Скорость конденсации зависит от концентрации кислоты: в растворах кислот с концентрацией 0,5-1,0 М осадок  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  выпадает через несколько часов, в то время как в растворах с концентрацией 4-5 М осадок наблюдается только через несколько дней. Об образовании этого вещества при гидролизе комплексов платины(IV) в азотнокислых растворах сообщалось ранее [216], а его свойства и сам процесс образования гидратированного оксида  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  будут рассмотрены более подробно позднее в отдельном разделе.

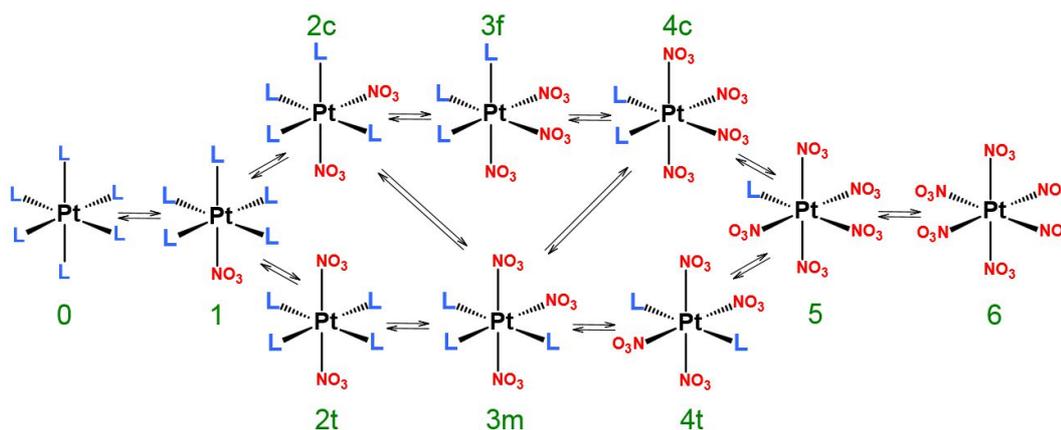
В растворах с более высокой концентрацией кислоты преобладают высокозаряженные катионные (+2...+3) частицы  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{4-n}$  ( $n = 1..2$ ). Их агрегация затруднена с электростатической точки зрения, и растворы  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в кислотах с концентрацией более 6 М стабильны в течение продолжительного периода (не менее 3 месяцев). Из-за невозможности точно определить зарядовое состояние лигандов, в таких растворах вместо молекулы воды и гидроксо-лиганда *далее будет использовано обозначение “L” без указания заряда для комплексов, содержащих эти лиганды.*

В спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 15,8 М азотной кислоте наряду с сигналом  $[\text{Pt}(\text{L})_6]$  наблюдается серия сигналов, последовательно возникающих по мере выдерживания раствора, от 3444 м.д. и далее, в область слабого поля, вплоть до 4000 м.д (Рисунок 106) [324]. В течение первого часа с момента приготовления раствора (297 К) возникают сигналы десяти комплексных форм.

Количество, порядок появления и взаимное расположение сигналов говорит о том, что они соответствуют серии аквагидроксонитратных комплексов  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  с  $n$  от 1 до 6 (Рисунок 107). Действительно, сигналы располагаются через равные промежутки (около 100 м.д.) в соответствии с количеством координированных ионов  $\text{NO}_3^-$ , а для  $n = 2, 3$  и 4 закономерно наблюдается по паре близкорасположенных сигналов, соответствующих геометрическим изомерам.



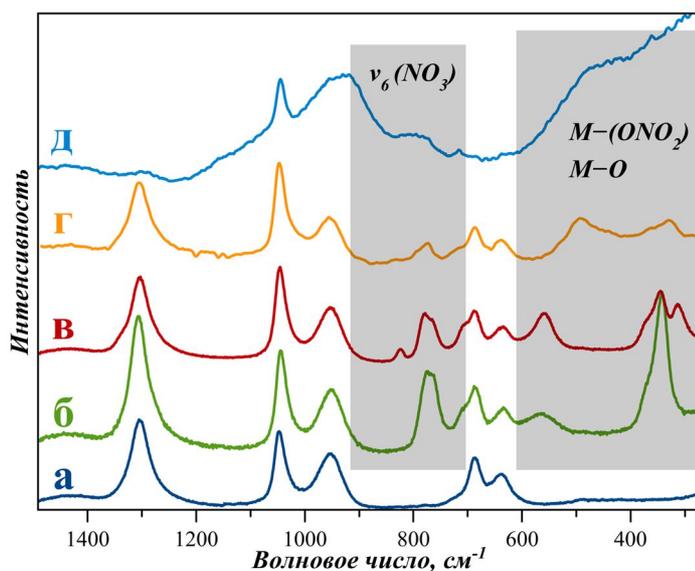
**Рисунок 106.** Изменения ЯМР спектра  $^{195}\text{Pt}$  раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 15,8 М  $\text{HNO}_3$  ( $C(\text{Pt}) = 0,5 \text{ M}$ ), происходящие в течение 2 ч с момента его приготовления при  $T = 5^\circ\text{C}$ . Интервал между спектрами - 10 мин. Сигналы отнесены к нитратокомплексам  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$ , а цифры обозначают количество нитратных лигандов ( $n$ ) в соответствующем комплексе или паре изомерных комплексов. Звездочкой отмечен сигнал димерного комплекса  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{L})_8]$  [324]



**Рисунок 107.** Схема ступенчатого образования нитратокомплексов платины путем поэтапной замены "L"-лигандов ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ) на нитрат-ионы в  $[\text{PtL}_6]$  [324]. На рисунке приведены обозначения комплексных форм, которые используются далее в тексте

В подтверждении этого предположения, при сопоставлении спектров комбинационного рассеяния (КР) чистой азотной кислоты и азотнокислого раствора

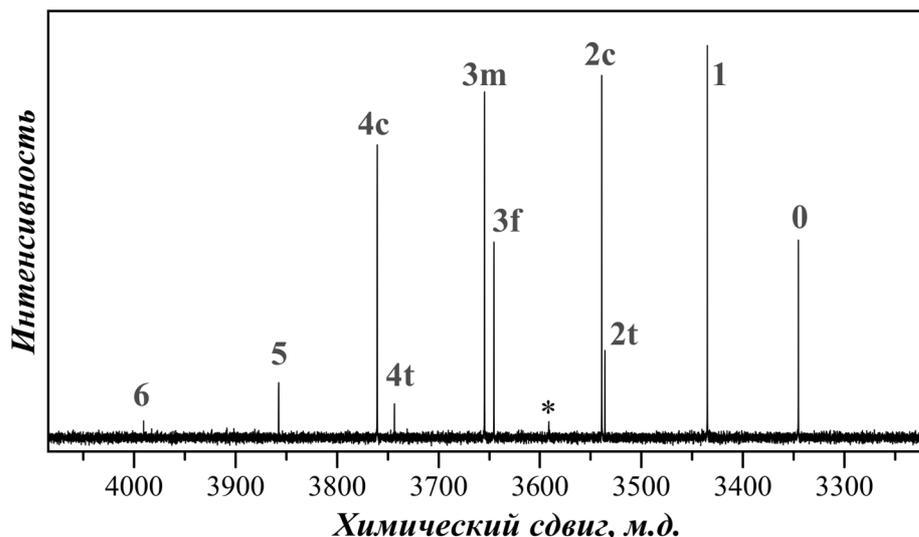
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в последнем обнаруживается полоса при  $770\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформациям координированного нитрат-иона. Также наблюдаются полоса при  $560\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей  $\text{Pt}-\text{ONO}_2$  и  $\text{Pt}-\text{OH}_2$ , а также интенсивный сигнал при  $340\text{ см}^{-1}$ , относящийся к деформационным колебаниям октаэдров  $\{\text{PtO}_6\}$  (**Рисунок 108**). Поскольку реакция замещения протекает достаточно быстро, а вода и нитрат обладают близким *транс*-влиянием, то для пар изомеров соотношение должно определяться статистической вероятностью образования того или иного изомера, исходя из количества уходящих групп (L). Так, для *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2]$  ожидаемое соотношение 4:1, для пары *гран*- и *ос*- $[\text{Pt}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$  - 2:3, а для изомеров *транс*- и *цис*- $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_4]$  - 1:4. Найденные соотношения интенсивностей для пар сигналов в ЯМР спектрах отнесенных к формам  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  близки к статистически ожидаемым, 4,1:1 ( $n=2$ ), 2:2,7 ( $n=3$ ) и 1:3,4 ( $n=4$ ). Основываясь на этом факте отнесение сигналов в указанных парах геометрических изомеров, было проведено в соответствии с наблюдаемыми соотношениями интенсивностей.



**Рисунок 108.** Спектр КР 15,8 М раствора  $\text{HNO}_3$  (а) и раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 15,8 М  $\text{HNO}_3$  сразу после приготовления (б) и спустя 24 ч,  $T = 25^\circ\text{C}$  (в). Для сравнения приведены спектры азотнокислых растворов палладия (д) и гидроксида родия (г) ( $C(\text{HNO}_3) = 15,8\text{ М}$ ). Концентрация металла во всех случаях составляет 0,5М

Предложенное отнесение сигналов, приведенное на **Рисунке 109** для спектра раствора, выдержанного 2 ч, хорошо согласуется с моделью парной аддитивности химических сдвигов (см. уравнение 43). Для ее применения химический сдвиг ядер  $^{195}\text{Pt}$  каждого комплекса  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  был выражен в виде суперпозиции (43), включающей все возможные парные взаимодействия лигандов в координационной сфере  $\text{Pt}(\text{IV})$ : (L-

$L)_{\text{цис}}$ ,  $(L\text{-NO}_3)_{\text{цис}}$ ,  $(\text{NO}_3\text{-NO}_3)_{\text{цис}}$ ,  $(L\text{-L})_{\text{транс}}$ ,  $(L\text{-NO}_3)_{\text{транс}}$ ,  $(\text{NO}_3\text{-NO}_3)_{\text{транс}}$ . В качестве точки отсчета (0 м.д.) был принят химический сдвиг комплекса  $[\text{Pt}(L)_6]$ , поэтому инкременты  $(L\text{-L})_{\text{цис}}$  и  $(L\text{-L})_{\text{транс}}$  равны нулю. Например, для *ос*- $[\text{Pt}(L)_3(\text{NO}_3)_3]$  может быть получено следующее выражение:  $\delta = (L\text{-L})_{\text{транс}} + (\text{NO}_3\text{-NO}_3)_{\text{транс}} + (L\text{-NO}_3)_{\text{транс}} + 2(L\text{-L})_{\text{цис}} + 2(\text{NO}_3\text{-NO}_3)_{\text{цис}} + 8(L\text{-NO}_3)_{\text{цис}}$  (где коэффициенты  $c_{ij}$  равны 1, 1, 1, 2, 2 и 8 соответственно). Путем решения задачи минимизации был найден набор инкрементов  $p_{ij}$ , хорошо описывающий экспериментальные данные для раствора гидроксида платины в концентрированной (15,8 М) азотной кислоте (Таблица 22).



**Рисунок 109.** ЯМР-спектр  $^{195}\text{Pt}$  раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 15,8 М  $\text{HNO}_3$ , через 120 мин после приготовления,  $T = 25^\circ\text{C}$ . Обозначения соответствующих сигналам комплексов приведены на **Рисунке 107** [324]

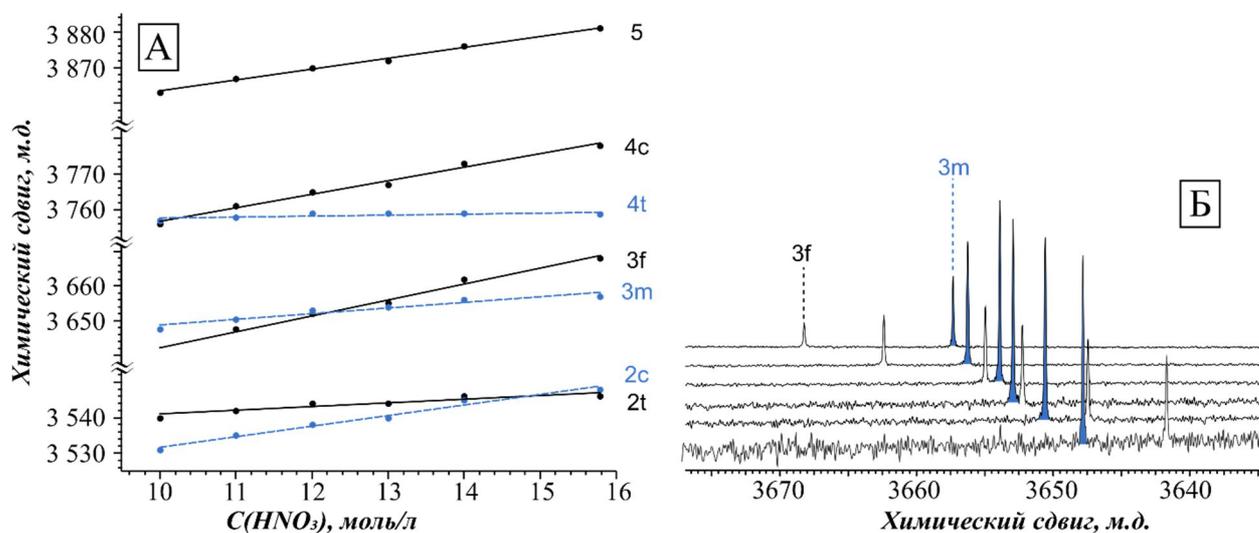
**Таблица 22.** Значения химического сдвига  $^{195}\text{Pt}$  для комплексов  $[\text{Pt}(L)_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $L = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ;  $n = 0\text{--}6$ ) в 15,8 М растворе азотной кислоты ( $C(\text{Pt}) = 0,5\text{M}$ ): экспериментальные значения и рассчитанные на основе модели парной аддитивности.

Комплекс	ХС $^{195}\text{Pt}$ , эксперимент (м.д.)	ХС $^{195}\text{Pt}$ , расчет* (м.д.)
$[\text{Pt}(L)_6]$	3352	3352
$[\text{Pt}(L)_5(\text{NO}_3)]$	3444	3458
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(L)_4(\text{NO}_3)_2]$	3547	3552
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(L)_4(\text{NO}_3)_2]$	3549	3566
<i>ос</i> - $[\text{Pt}(L)_3(\text{NO}_3)_3]$	3659	3660
<i>гран</i> - $[\text{Pt}(L)_3(\text{NO}_3)_3]$	3670	3675
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(L)_2(\text{NO}_3)_4]$	3760	3756
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(L)_2(\text{NO}_3)_4]$	3780	3770
$[\text{Pt}(L)(\text{NO}_3)_5]$	3882	3867
$[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$	3994	3964

В рамках модели парной аддитивности разница между химическими сдвигами геометрических изомеров является постоянной величиной и может быть выражена формулой (107).

$$\Delta\delta = (\text{NO}_3\text{-NO}_3)_{cis} + 2(\text{L-NO}_3)_{trans} - 2(\text{L-NO}_3)_{cis} - (\text{NO}_3\text{-NO}_3)_{trans} \quad (107)$$

Отклонения экспериментальных значений  $\delta$  от расчетных могут быть объяснены неэквивалентностью лигандов “L” в разных комплексах. Замена “L” на анион  $\text{NO}_3^-$  приводит к снижению общего заряда и кислотности координированной молекулы воды. Другими словами, степень протонирования “L” в комплексах  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  изменяется в процессе замещения. Эти рассуждения хорошо согласуются с экспериментальными данными: при изменении содержания  $\text{HNO}_3$  в растворах положения сигналов комплексов изменяются несимбатно так, что в диапазоне  $[\text{HNO}_3]$  от 9 до 15,8 М взаимное расположение сигналов геометрических изомеров инвертируется (Рисунок 110). Аналогичная инверсия химических сдвигов сигналов была замечена Goodfellow и его коллегами в спектрах системы комплексов  $[\text{PtCl}_{6-n}(\text{L})_n]$  при снижении pH раствора с 10–12 до 1 [210]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень протонирования “L” в комплексах  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  с увеличением n растет, иными словами, характер лигандов “L” становится ближе к  $\text{H}_2\text{O}$ , чем к  $\text{OH}^-$ .

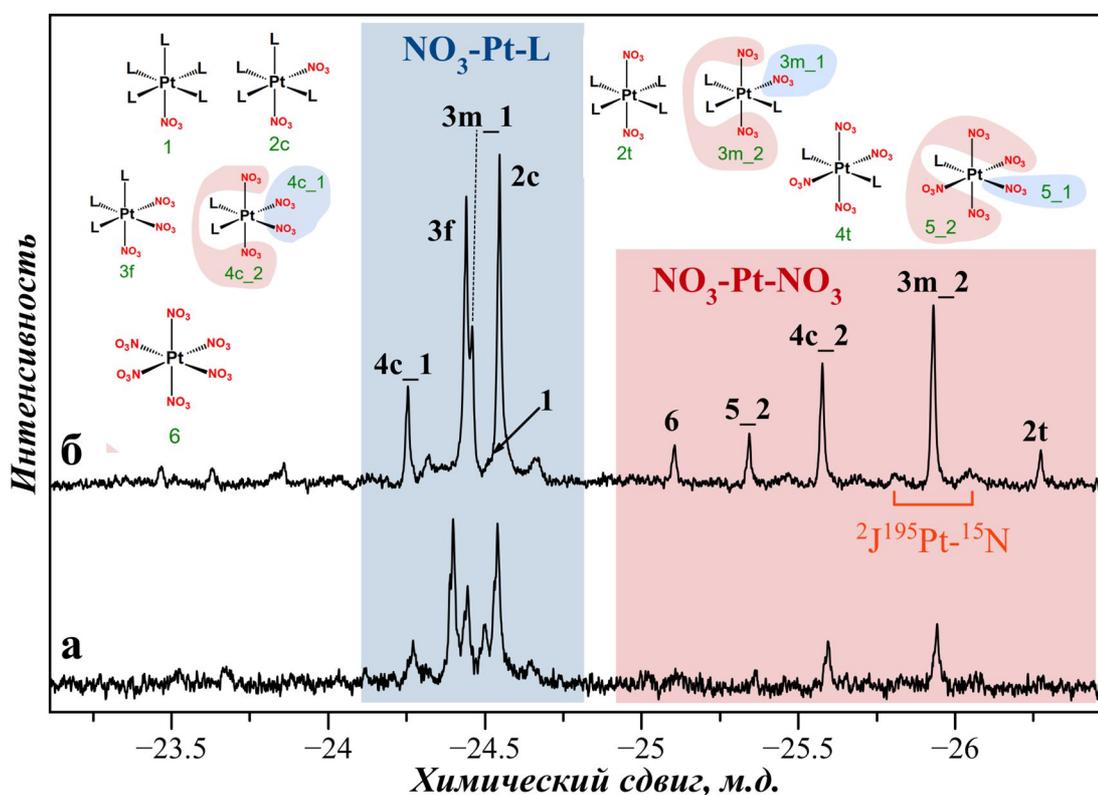


**Рисунок 110.** (А) Зависимость химических сдвигов ЯМР-спектров комплексов  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ )  $^{195}\text{Pt}$  от концентрации азотной кислоты, см обозначения на **Рисунке 107**. (Б) Представление этой зависимости для комплексов *гран*- и *ос*- $[\text{Pt}(\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$  (*3f* и *3m*) в виде серии спектров ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (концентрация  $\text{HNO}_3$  увеличивается от нижнего спектра к верхнему) [324]

Помимо “основного” сигнала  $[\text{Pt}(\text{L})_6]$ , в спектрах ЯМР раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в кислотах, наблюдается слабый сигнал при 3590 м.д. (**Рисунок 109**) относящийся к

димерному комплексу  $[(L)_4Pt(\mu-OH)_2Pt(L)_4]$ . Содержание этой формы варьируется от синтеза к синтезу, но обычно не превышает 10-12%. Нейтральная форма его по всей видимости содержится в исходном гидроксиде платины(IV) в качестве примеси. Ранее депротонированная форма этого комплекса  $[(OH)_4Pt(\mu-OH)_2Pt(OH)_4]^{2-}$  была обнаружена в растворе, полученном обработкой щелочью коммерческого препарата нитрата платины [217]. В азотнокислых растворах сигнал  $[(L)_4Pt(\mu-OH)_2Pt(L)_4]$  постепенно исчезает вследствие разрушения димера с образованием мономерных форм или замещения его терминальных лигандов.

Дополнительным подтверждением корректности сделанного отнесения сигналов (Рисунок 109) в спектрах ЯМР  $^{195}Pt$  азотнокислых растворов гидроксида платины(IV) к серии нитратокомплексов  $[Pt(L)_{6-n}(NO_3)_n]$  является хорошее согласие этих данных со спектрами на ядрах  $^{15}N$  (Рисунок 111).

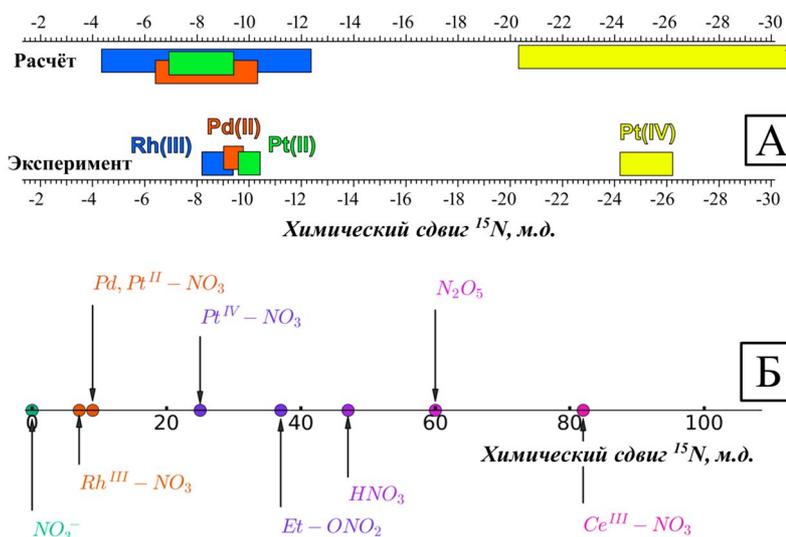


**Рисунок 111.** Спектры ЯМР  $^{15}N$  раствора гидроксида платины(IV) в азотной кислоте ( $C(Pt) = 0,5$  М,  $C(HNO_3) = 12,1$  М) обогащённой изотопом  $^{15}N$  (50 ат. %): свежеприготовленный раствор (а), и тот же раствор, выдержанный 6 ч при температуре  $T = 25^\circ C$  (б). Приведены обозначения нитратных групп в комплексах. Красным и синим прямоугольниками отмечены области, где локализованы сигналы нитрататных лигандов, располагающихся на координатах  $NO_3-Pt-NO_3$  и  $NO_3-Pt-L$  соответственно. Для сигнала  $3m_2$  отмечены положения сателлитов [305]

Сигналы нитратных лигандов, с характерными сателлитами, возникающими в результате спин-спинового взаимодействия ядер  $^{15}\text{N}$  с ядрами  $^{195}\text{Pt}$  ( $^2J^{195}\text{Pt-}^{15}\text{N} = 12,5$  Гц), разбиваются на две группы в соответствии с лигандом находящемся в *транс*-положении: группа сигналов относящихся к нитратным-лигандам на координате  $\text{NO}_3\text{-Pt-NO}_3$  (а) расположена в сильном поле (-25...-26 м.д.) относительно группы сигналов нитратных лигандов на координате  $\text{NO}_3\text{-Pt-L}$  (-23,5...-24,8 м.д.) (б).

Сразу после приготовления раствора в его спектре доминирует группа сигналов (б), в то время как после выдерживания их доли становятся сопоставимы, что соответствует постепенному замещению лигандов L на нитрат. Сопоставление спектров ЯМР на ядрах  $^{15}\text{N}$  и  $^{195}\text{Pt}$  для азотнокислого раствора после 6 ч выдерживания приводит к согласующимся картинкам и позволяет произвести отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  к конкретным формам, указанными на **Рисунке 111** [305].

Говоря о спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  нитратокомплексов платины(IV) последними из рассмотренной группы МПГ (Rh(III), Pd(II), Pt(II)), следует обратить внимание на обнаруженные общие закономерности. Природа металлического центра оказывает наибольшее влияние на химический сдвиг ядер  $^{15}\text{N}$ , при этом по данному показателю исследованные комплексы можно условно разбить на две группы (**Рисунок 112**): а) нитратокомплексы Pd(II), Pt(II), Rh(III) (-8...-11 м.д.) и б) нитратокомплексы Pt(IV) (-24...-26 м.д.) [305].

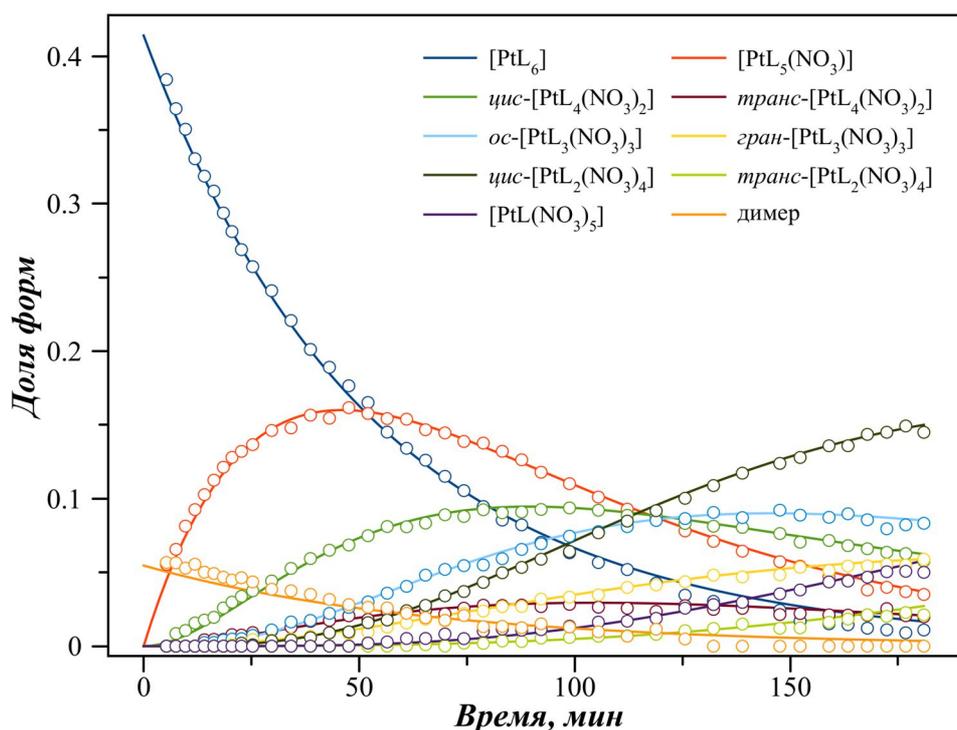


**Рисунок 112.** (А) Химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  нитратоаквакомплексов платины, палладия и родия: снизу и сверху показаны диапазоны химических сдвигов найденные экспериментально и рассчитанные при помощи ТФП соответственно. (Б) Обобщенная диаграмма химических сдвигов ядер  $^{15}\text{N}$  в различных соединениях

Как показали теоретическое исследование с применением ТФП (протокол GIAO-PBE0/ADZP(M) 6-31+G(d)(E)) это разделение объясняется главным образом значительной разницей в заряде на центральном атоме  $Q_M - 0,8 \pm 0,1$  для группы (а) и  $1,2 \pm 0,1$  для группы (б). Согласно расчетам, в группу (б) должны также попадать комплексы Pd(IV), однако, экспериментально такие частицы пока не были обнаружены.

Поляризация молекул  $\text{NO}_3^-$  в поле  $Q_M$  приводит к удлинению связей O- $\text{NO}_2$  до  $1,39 \text{ \AA}$  в случае Pt(IV). Таким образом, поведение характер группы в этих комплексах становится ближе к таковому в молекуле азотной кислоты и органических нитратов (**Рисунок 112Б**).

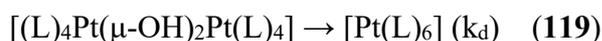
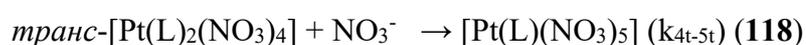
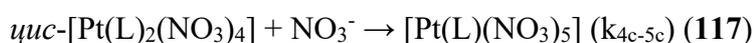
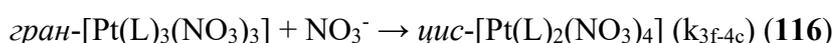
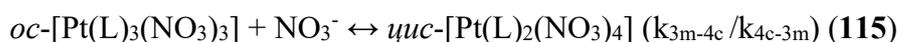
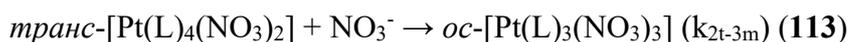
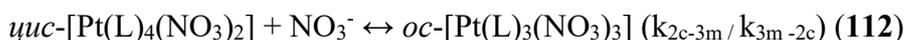
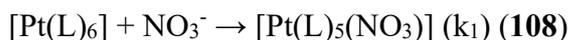
Возвращаясь к рассмотрению комплексообразования платины(IV) в азотнокислых растворах следует отметить, при комнатной температуре ( $20-25^\circ\text{C}$ ) равновесие мономерных аква-нитратокомплексов достигается примерно через 6 часов после приготовления раствора. Для получения информации о кинетике реакций замещения мы наблюдали за трансформациями комплексных форм платины(IV) в азотнокислом растворе от момента приготовления до выхода на состояние близкое к стационарному методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  при температуре  $5^\circ\text{C}$  (**Рисунок 113**).



**Рисунок 113.** Динамика распределения мономерных частиц  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ) в растворе  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в  $15,8 \text{ M HNO}_3$  в течение 3 ч после приготовления,  $T = 5^\circ\text{C}$ . Точками показаны экспериментальные данные, а сплошные кривые представляют наилучшее описание этих данных теоретической моделью (108-119)

Кинетические кривые для как минимум четырех первых форм  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $n = 0-2$ ) хорошо описываются в рамках цепочки необратимых реакций, а полная численная

аппроксимация полученных данных с высокой с высокой степенью достоверности ( $R^2 > 0,99$ ) была достигнута с использованием модели, описываемой уравнениями (108-119).



Обратимые превращения между линиями комплексов *цис-гран* и *транс-ос* введены в результате поиска оптимального описания кинетических кривых. Кроме того, уравнение 119 описывает дополнительный приток исходного  $[\text{Pt}(\text{L})_6]$  за счет расщепления гидроксомостиков в димере  $[(\text{L})_4\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{Pt}(\text{L})_4]$ , который присутствует в исходном растворе в заметном количестве. Найденные в результате аппроксимации величины констант скорости замещения (Таблица 23) коррелируют с величиной константы скорости обмена молекул воды для комплексов  $[\text{Pt}(\text{L})_6]$  в хлорной кислоте (см. Рисунок 105).

**Таблица 23.** Величины констант скоростей обмена лигандов в азотнокислом растворе гидроксида платины(IV), полученные при аппроксимации данных  $^{195}\text{Pt}$  моделью (13-24)

Константа скорости, $\text{с}^{-1} \times 10^5$			
$k_d$	25±2	$k_{3m-2c}$	22±3
$k_1$	38,4±0,1	$k_{3f-4c}$	32,3±2
$k_{2c}$	34,8±0,4	$k_{3m-4c}$	90±16
$k_{2t}$	7,2±0,4	$k_{3m-4t}$	4,5±1,6
$k_{2c-3f}$	38±1	$k_{4c-3m}$	38±7
$k_{2t-3m}$	25±2	$k_{4c-5}$	1,0±0,1
$k_{2c-3m}$	14±1	$k_{4t-5}$	7,1±3,3

Таким образом, для описания процессов, протекающих в растворах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в концентрированной азотной кислоте не требуется введение дополнительных механизмов, например, генерация и присоединение иона нитрония к аква и гидроксо-лигандам. Учитывая установленные ранее особенности состояния платины(IV) в кислотных растворах ее гидроксида, можно утверждать, что относительная высокая скорость вхождения нитрат-

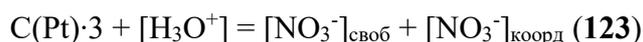
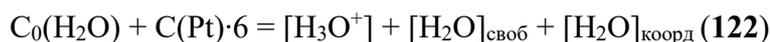
ионов в координационную сферу платины обусловлена присутствием гидроксо-лигандов, оказывающих лабилизирующее действие. Это предположение хорошо согласуется с тем фактом, что константы скоростей для реакций, связанных с замещением лигандов L, находящихся в транс-положении к нитрат-иону ( $k_{2c-3m}$ ,  $k_{3m-4t}$ ,  $k_{4c-5}$ ), во всех случаях в несколько раз или даже на порядок меньше аналогичных реакций для замещения на координате L-Pt-L ( $k_{2c-3f}$ ,  $k_{3m-4c}$ ,  $k_{4t-5}$ ), что не может быть объяснено только статистическим фактором. Для стадии образования гексанитратного комплекса надежно измерить константу скорости не удалось, но, по грубой оценке, она составляет не более  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

По данным ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  для выдержанных в течении 6 ч растворов с концентрацией азотной кислоты в диапазоне от 10 до 16 М, в рамках принятого отнесения сигналов (**Рисунок 109**), была построена диаграмма распределения платины по моноядерным комплексным формам  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  (**Рисунок 114**). Видно, что с ростом концентрации азотной кислоты в растворах закономерно возрастает доля частиц  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  с бóльшим числом нитратных лигандов n. Например, в 15,8 М  $\text{HNO}_3$  через 6 часов выдерживания при комнатной температуре доминирующими формами являются комплексы с  $n = 4$  и 5.

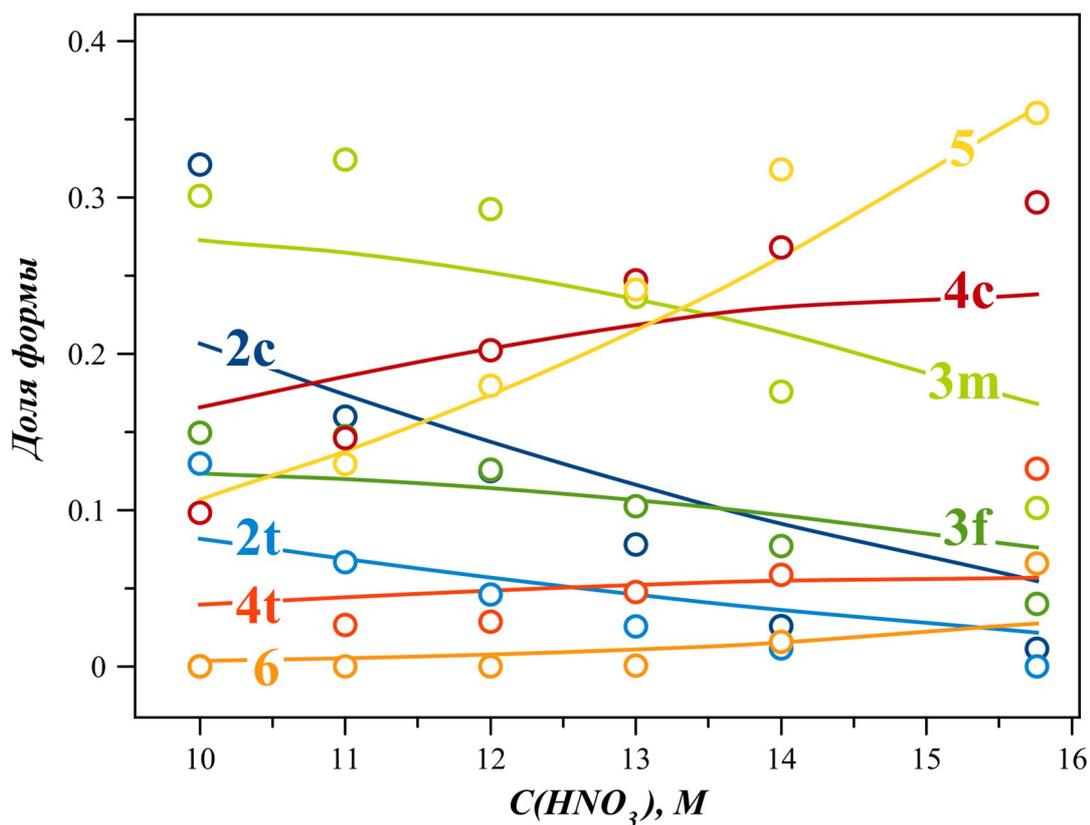
Наблюдаемое распределение может быть удовлетворительно описано одновременно для всех растворов комбинацией констант устойчивости  $\beta_i$  (**Рисунок 114**), с тем приближением, что в состав комплексов входит только молекулы воды ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ) и нитрат ионы (**120**).

$$\omega([\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{4-n}) = \frac{\beta_n \times ([\text{NO}_3^-]/[\text{H}_2\text{O}])^n}{\sum_i \beta_i \times ([\text{NO}_3^-]/[\text{H}_2\text{O}])^i} \quad (120)$$

В этих расчетах, как и ранее при обработке данных о распределении нитратокомплексов палладия и родия, равновесные концентрации свободных нитрат-ионов, воды и азотной кислоты рассчитывались, с использованием константы кислотности  $\text{HNO}_3$  ( $K_a = 35,5$ ), определенной Левановым с коллегами методом КР спектроскопии [299], и набора балансовых уравнений (**121-123**) для заряда, нитрата и воды.



При составлении балансовых уравнений принимали, что исходный гидроксид платины присоединяет три протона с образованием монокатиона.



**Рисунок 114.** Зависимость долевого распределения платины по моноядерным комплексам  $[Pt(L)_{6-n}(NO_3)_n]$  ( $L = H_2O$  или  $OH^-$ ) в зависимости от концентрации  $HNO_3$  в растворе (на основе данных ЯМР  $^{195}Pt$  для растворов с  $C(Pt) = 0,5 M$ ). Обозначение форм те же, что и на **Рисунке 109**. Экспериментальные данные показаны точками, аппроксимация долевого распределения системой уравнений (120) показана сплошными линиями.

Полученные оценочные значения констант образования приведены в **Таблице 24**. Как видно из **Рисунка 114**, модель корректно описывает общий ход экспериментальных кривых, однако не следует им точно. Это может быть связано с изменением кислотности аква-лигандов по мере увеличения числа нитратолигандов, а кроме того, сложной зависимостью активности нитрат иона от концентрации азотной кислоты.

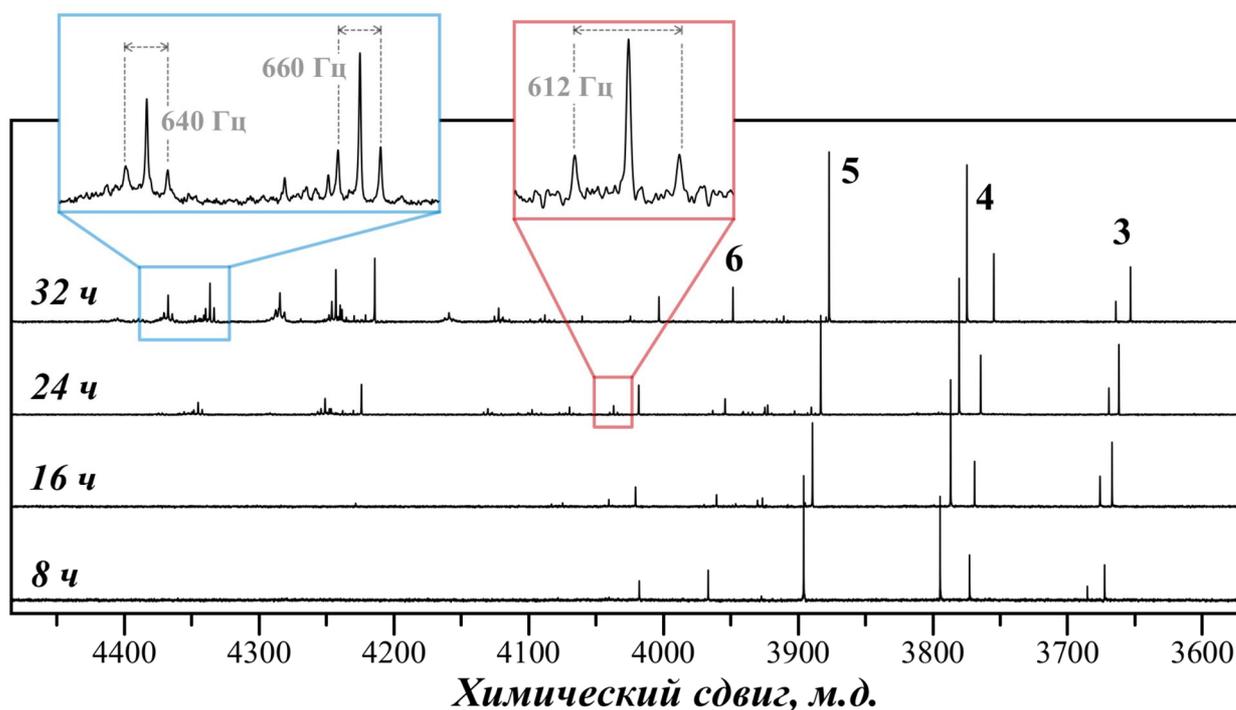
**Таблица 24.** Кумулятивные константы образования, полученные из аппроксимации экспериментальных данных для нитратокомплексов платины

Константа образования	Значение	Константа образования	Значение
$\beta_{2c}$	215	$\beta_{4c}$	1680
$\beta_{2t}$	80	$\beta_{4t}$	390
$\beta_{3f}$	415	$\beta_5$	2550
$\beta_{3m}$	940	$\beta_6$	400

Видно, что изомеры с нитратолигандами, расположенными в *цис*-положении друг относительно друга, имеют большие значения констант что, как и в случае с палладием(II) и родием(III), скорее всего, является следствием статистического преимущества и также согласуется с анализом кинетики образования нитратокомплексов платины. Низкое значение  $\beta_6$  обусловлено, как обсуждалось выше, низкой скоростью образования гексанитратного комплекса. В растворах после длительного выдерживания (см. далее) гексанитратоплатинат является доминирующей мооядерной формой, что больше соответствует логике постепенного возрастания величин  $\beta$  с числом нитратолигандов ( $n$ ).

### 5.3.2. Поликонденсация комплексов платины в азотнокислых растворах.

Через 6-7 часов с момента приготовления азотнокислых растворов в спектрах на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  в области слабого поля, относительно сигналов мооядерных комплексов (4000-4500 м.д.), появляются группы новых сигналов, интенсивность которых увеличивается со временем (**Рисунок 115**). Этот процесс протекает довольно медленно при комнатной температуре: при записи спектров раствора с  $C(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ M}$  и  $C(\text{Pt}) = 0,5 \text{ M}$  через интервалы в 24 ч было обнаружено, что только через 2 недели система приходит к достаточно устойчивому состоянию.



**Рисунок 115.** Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  азотнокислого раствора через 8, 16, 24 и 32 ч с момента приготовления. На вставках показаны в увеличенном масштабе характерные мультиплетные сигналы. Каждый последующий спектр сдвинут на -8 м.д., чтобы избежать наложения сигналов

В спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  выдержанных азотнокислых растворов наблюдается появление множества широких сигналов в диапазоне  $-26-27$  м.д., а в спектрах КР в низкочастотной области ( $350 \pm 50$  см $^{-1}$ ), появляются новые полосы, связанные с деформационными колебаниями координационного узла (**Рисунок 111**) [324,326]. Новые сигналы в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  представлены как одиночными линиями, так и наборами линий, которые явно имеют мультиплетную природу. Наблюдаемая величина расщепления составляет около  $600-700$  Гц (см. вставки на **Рисунке 115**), а сами сигналы в мультиплетных наборах имеют характерный профиль с интенсивной центральной линией и малоинтенсивными сателлитами, что соответствует спин-спиновому взаимодействию магнитно-неэквивалентных ядер платины ( $I = \frac{1}{2}$ , естественное содержание =  $33,8\%$ ).

Аналогичные спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  со сложными суперпозициями мультиплетных сигналов наблюдались ранее для олигодерных оксо-нитрокомплексов Pt(II,IV) [327,328], в структурах которых атомы платины попарно связаны двумя мостиковыми группами, что приводит к достаточно короткому расстоянию между ними, составляющему около  $3,0$  Å.

Для проверки гипотезы образования полиядерных соединений были приготовлены и исследованы азотнокислые растворы гидроксида платины с  $85\%$ -м обогащением по изотопу  $^{195}\text{Pt}$ . В спектрах изотопно-обогащенных растворов интенсивность сателлитных линий возрастает, что позволяет четко различить два основных типа мультиплетных сигналов (**Рисунок 116**): первый состоит из трех линий с приблизительным соотношением интенсивностей  $3:1:3$  (а), а второй из пяти линий в соотношении  $1:1:3:1:1$  (б) [324].

В спектрах растворов с естественным содержанием изотопа  $^{195}\text{Pt}$  при тех же значениях х.с. располагаются группы сигналов, интенсивности линий в которых соотносятся как  $1:4:1$  и  $1:8:18:8:1$ , соответственно (**Рисунок 117**). Анализ этих наборов показал, что профили групп (а) и (б) хорошо соответствуют спектрам систем AX и  $A_2X_2$  соответственно, где А и X – магнитно-неэквивалентные ядра Pt ( $J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt}) < |\delta(A) - \delta(X)|$ ). Спектр А (или X) в системе AX представляет собой сумму двух спектров, подсистем AX (дублет) и AX\* (синглет), где X\* - магнитно неактивный изотоп Pt. Аналогично, для системы  $A_2X_2$ , где каждый А связан с двумя X и наоборот, спектр А представляет собой сумму трех спектров подсистем  $AX_2$  (триплет),  $AX^*X$  (дублет),  $AX^*2$  (синглет).

С химической точки зрения, системам AX и  $A_2X_2$  соответствуют двухъядерные и четырехъядерным нитратокомплексам Pt(IV) с двумя типами координационного окружения атомов платины. В том случае, если атомы платины в полиядерном комплексе имеют одинаковое окружение ( $A \equiv X$ ), в спектре ЯМР должен наблюдаться синглетный сигнал, что согласуется с появлением в спектрах растворов при выдерживании одиночных сигналов, наиболее интенсивные из которых обнаруживаются при  $3945$  и  $4200$  м.д

(Рисунок 116). Кроме того, в спектрах наблюдаются плохо разрешенные наборы сигналов (4130, 4270, 4350, 4380 м.д.), которые могут относиться к более сложным олигомерным аква-нитратокомплексам с числом ядер  $> 4$ .

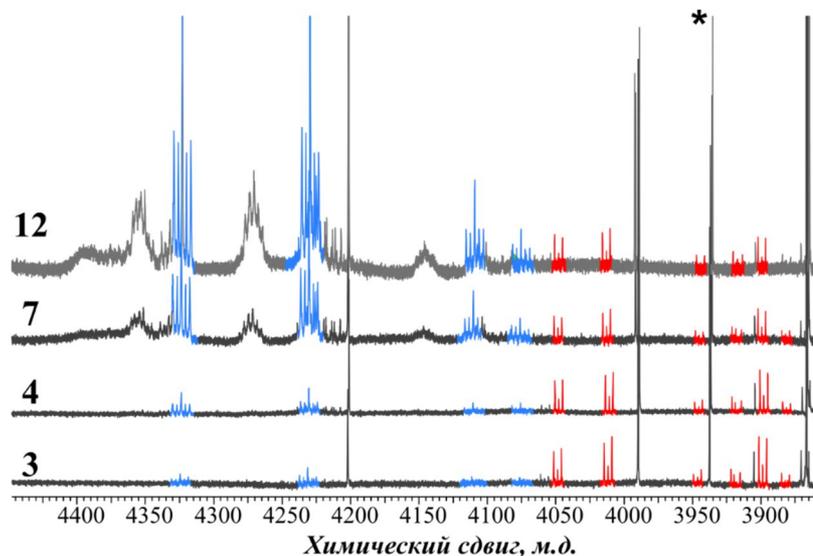


Рисунок 116. Изменения в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  азотнокислого раствора  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , обогащенного изотопом  $^{195}\text{Pt}$  (80 ат.%), со временем выдержки (3,4,7 и 12 дней) при температуре  $25^\circ\text{C}$  ( $C(\text{Pt}) = 0,5 \text{ M}$ ,  $C(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ M}$ ). Цветными метками отмечены мультиплетные сигналы систем AX (синий) и  $\text{A}_2\text{X}_2$  (красный) [324]. Сигнал симметричного комплекса  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  отмечен звездочкой.

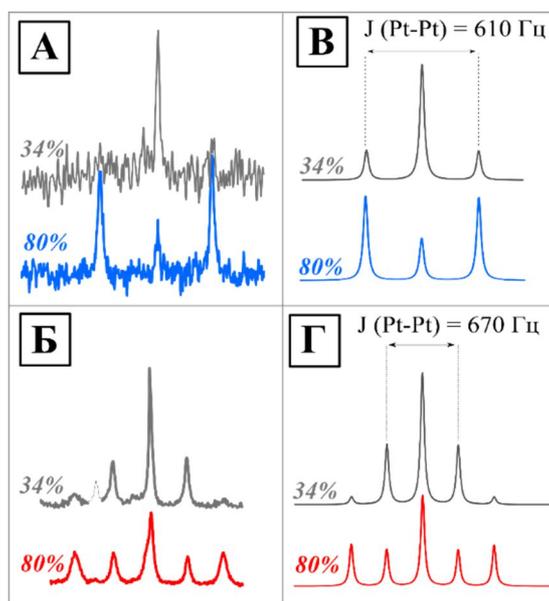
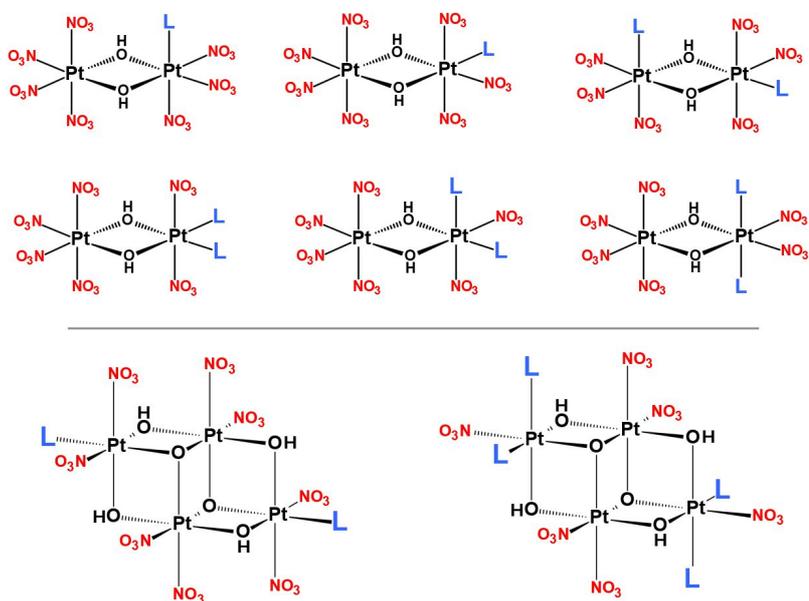


Рисунок 117. Экспериментальные (А, Б) и рассчитанные (В, Г) мультиплеты ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  из трех и пяти сигналов, относящиеся к системам AX (А, В) и  $\text{A}_2\text{X}_2$  (Б, Г). Экспериментальные данные соответствуют наборам сигналов с центрами 4010 (А) и 4325 (Б) м.д. Спектры естественного содержания представлены серыми линиями (34 ат.%); спектры изотопно-обогащенных образцов (80 ат.%  $^{195}\text{Pt}$ ) - цветными линиями [324].

Исходя из совокупности полученных данных, можно предположить, что наиболее характерными из образующихся в азотнокислых растворах полиядерных комплексов являются частицы из двух или четырех атомов платины, связанных мостиковыми гидроксо-группами (участие нитрата в качестве мостика выглядит маловероятным) по ребрам или граням октаэдров, частично или полностью терминированные нитратными лигандами как представлено на **Рисунке 118**. В этом случае, для каждого симметричного биядерного комплекса должен наблюдаться единственный (синглетный) сигнал в спектре, в то время как несимметричным биядерным и любым четырехядерным комплексам должны соответствовать обнаруженные в спектрах мультиплеты типа (а) и (б) (**Рисунок 114**) соответственно.



**Рисунок 118.** Предполагаемые структурные формулы некоторых симметричных и несимметричных биядерных и четырехядерных форм платины в азотнокислом растворе ( $L = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ). В мостиковых группах  $\mu^3$ -ОН атомы водорода не показаны.

Характерным отличием сигналов олигодерных комплексов от сигналов моноядерных частиц  $[\text{Pt}(L)_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  является более высокая полуширина, например в условиях максимального сужения линий (достигается длительной стабилизацией образца в спектрометре при  $25^\circ\text{C}$ ) в ряду моноядерные – биядерные – трехядерные (предположительно) - четырехядерные частицы, ширина сигналов плавно возрастает и составляет в среднем  $15 \pm 2$ ,  $19 \pm 3$ ,  $24 \pm 1$  и  $45 \pm 5$  Гц. Этот эффект обусловлен ростом молекулярного объема и массы частиц, что приводит к увеличению времени корреляции и усилению уширения сигналов по диполь-дипольному механизму [329,330].

При продолжительном выдерживании азотнокислого раствора гидроксида платины общий вид спектра ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ , приведенный на **Рисунках 114-115**, а следовательно, и

основные формы существования платины, сохраняются, однако, доля полиядерных форм постепенно возрастает. После 4 лет хранения раствора, приготовленного в 15,9 М азотной кислоте, доля полиядерных форм в нем составила более 70%. Интересно, что после длительной выдержки среди мономерных форм наиболее интенсивные сигналы имеют комплексы  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $[\text{Pt}(\text{L})(\text{NO}_3)_5]$ . Это коррелирует с явно заниженной величиной  $\beta_6$ , определенной из данных для свежеприготовленных растворов (**Таблица 24**), а причина столь долгого установления такого уровня равновесия может быть связана с наличием взаимосвязанной подсистемы – полиядерных комплексов, образование и разрушение которых является потребителем и источником моноядерных комплексов соответственно.

По сравнению со спектром свежеприготовленного раствора, в спектре выдержанного раствора заметно возрастает уровень шума. Это свидетельствует о снижении доли форм, наблюдаемых методом ЯМР в исследуемом диапазоне химических сдвигов ядер  $^{195}\text{Pt}$ . Такое поведение может объясняться образованием при длительном «старении» растворов еще более крупных полиядерных частиц, приближающихся по размеру к наночастицам (субнанокластеры), спектральные линии которых имеют столь высокую ширину, что не могут быть обнаружены в шуме.

Растворы гидроксида платины(IV) в менее концентрированной азотной кислоте ( $\text{C}(\text{HNO}_3) < 13\text{M}$ ) демонстрируют очень быстрое падение величины сигнал/шум в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ . Например, в спектре раствора в 12 М азотной кислоте уже через 5 месяцев во всем исследованном диапазоне х.с. (0-4500 м.д.) не обнаруживается достоверно регистрируемых сигналов. К растворам такого типа относятся и исследованные нами коммерческие образцы нитрата платины производства КЗЦМ и Delphi Corp. (Umicore) с содержанием платины около 14 вес. % ( $\text{C}(\text{Pt})$  около 0,8М) и концентрацией азотной кислоты около 8 М. Сканирование в диапазоне х.с. от -2000 до 5000 м.д не выявило в спектрах данных растворов резонансных сигналов ядер  $^{195}\text{Pt}$ .

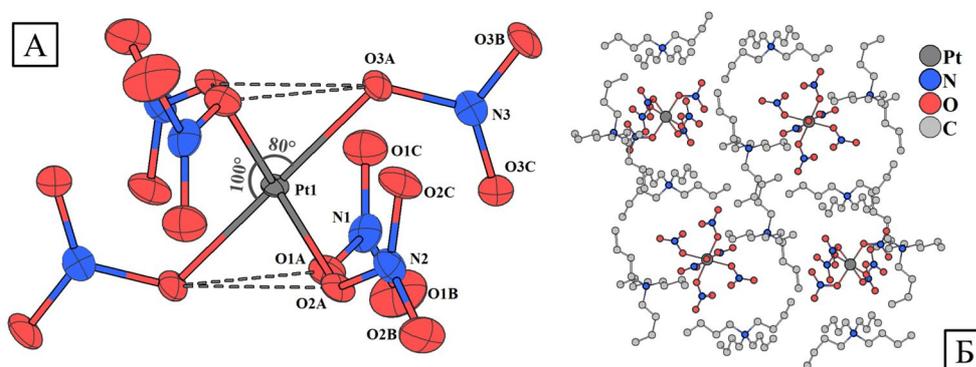
Предложенные модели олигоядерных комплексов платины (**Рисунок 118**) близки по своей сути к моделям, предложенным D. Dou с коллегами в качестве основных компонентов азотнокислых растворов платины(IV) на основании данных EXAFS [216]. В то же время, в части четырехядерных комплексов данные ЯМР указывают именно на незавершенные кубановые структуры  $\{\text{Pt}_4\text{O}_6\}$ , в отличие от симметричных кубановых моделей  $\{\text{Pt}_4\text{O}_4\}$ , выбранных D. Dou с коллегами. Надежное подтверждение предложенные структуры нитратокомплексов платины получили только после того, как они были выделены из азотнокислых растворов и исследованы в составе кристаллических твердых фаз, о чем и пойдет речь далее.

## 5.4. Нитратокомплексы платины(IV) в твердой фазе.

### 5.4.1. Получение и структура нитратокомплексов Pt(IV)

Из результатов исследования азотнокислых растворов гидроксида платины ясно, что в них образуется система сосуществующих моноядерных нитратокомплексов  $[Pt(L)_6-n(NO_3)_n]$  ( $L = H_2O$  или  $OH^-$ ) и полиядерных частиц с мостиковыми гидроксолигандами. Испарение таких растворов как на воздухе, так и в вакууме приводит к образованию рентгеноаморфных стеклообразных масс красновато-оранжевого цвета. Повторное растворение таких продуктов в азотной кислоте приводит к растворам, которые, по данным ЯМР, близки по составу со стартовыми.

Предполагая, что большую долю среди образующихся в азотнокислых растворах частиц составляют анионные комплексы, прежде всего, были предприняты попытки выделить их в виде солей с подходящими катионами. Наиболее плодотворным оказалось применение для этой цели катионов тетраалкиламмония  $R_4N^+$  [331]. В частности, добавление нитрата тетрабутиламмония к азотнокислому раствору платины приводит к образованию светло-желтых кристаллов соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ , содержащих гомолемптический комплексный анион  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  ранее обнаруженный Викледером с коллегами в структуре соли  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  [3]. Из-за пространственных ограничений, возникающих при расположении шести нитратолигандов вокруг атома платины, полиэдр  $\{PtO_6\}$  в анионе  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  имеет геометрию тригональной антипризмы ( $D_{3d}$ ) с двумя типами углов O-Pt-O: около  $80^\circ$  и  $100^\circ$  (Рисунок 119). Тройки нитратолигандов с “верхней” и “нижней” сторон антипризмы направлены к противоположным сторонам призмы, при этом плоскости нитратолигандов перпендикулярны базальным плоскостям антипризмы  $\{PtO_6\}$  и образуют пропеллерообразную структуру.

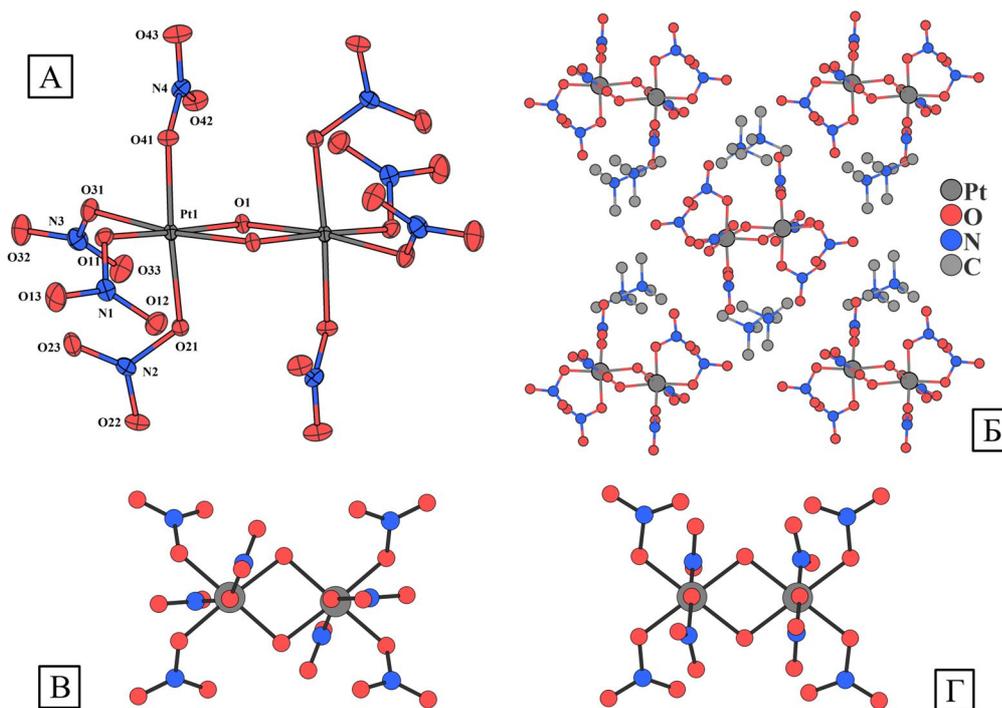


**Рисунок 119.** (А) Строение аниона  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  в структуре соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ . (Б) Общий вид упаковки катионов и анионов в структуре, ближайшие к анионам молекулы катионов, располагающиеся ниже и выше плоскости рисунка, а также атомы водорода не показаны для ясности

В кристаллической структуре соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  каждый анион  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  полностью окружен шестью объемными катионами  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$  (**Рисунок 119Б**), а ввиду гидрофобных свойств последних соль имеет очень низкую растворимость в воде и лишь немного растворима в азотной кислоте. Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  составляет около 65% от общего количества введенной платины, однако, достигает этой величины лишь при длительном выдерживании системы (несколько часов). Это связано с тем, что  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  не является доминирующей формой и нарабатывается из других комплексных форм платины по мере его осаждения в виде плохо растворимой тетрабутиламмонийной соли.

Увеличение длины цепочки R в катионе  $\text{R}_4\text{N}^+$  не приводит к кристаллизации каких-либо продуктов из азотнокислого раствора платины: ввиду происходящего расслоения отдельный слой образуют концентрированные растворы солей  $(\text{R}_4\text{N})\text{NO}_3$  в азотной кислоте. С другой стороны, при использовании катиона  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$  из раствора кристаллизуются уже две соли:  $(n\text{-Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  с уже описанным гексанитратным анионом и  $(n\text{-Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ , содержащая димерный анион с мостиковыми OH группами. Добавление нитратов тетраэтил- и тетраметиламмония к крепким азотнокислым растворам гидроксида платины приводит к кристаллизации исключительно солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ , имеющих в отличие от соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  ярко-желтую окраску. Лучший выход продукта в пересчете на введенное количество платины (60%) был достигнут с катионом  $\text{Me}_4\text{N}^+$ .

В структурах полученных солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  димерный анион  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  обнаружен впервые. Его структуру можно представить как две октаэдрических частицы *cis*- $\{\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4\}$ , объединенные по ребру OH-OH, при этом все нитратные лиганды имеют монодентатную координацию (**Рисунок 120А**). Окружение атомов Pt представляет собой тригональную антипризму, искаженную из-за неэквивалентности связей Pt-O. Общее построение димерного аниона, включая такие параметры как длины связей Pt-O (2,00 Å), геометрия каркаса  $\{\text{O}_4\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtO}_4\}$  и межатомное расстояние Pt...Pt (3,00 Å), практически идентичны в структурах всех солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ , однако, наблюдается две конформаций (**Рисунок 120В,Г**), отличающиеся взаимным расположением нитратных лигандов – симметричная (в солях с катионом  $\text{Me}_4\text{N}^+$  и  $n\text{-Pr}_4\text{N}$ ) и уголковая ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ). Для обеих конформаций аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  длины всех связей Pt-ONO<sub>2</sub> идентичны и составляют  $2,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$  даже в случае нитратолигандов, находящихся в *транс*-положении к мостиковым гидроксолигандам.



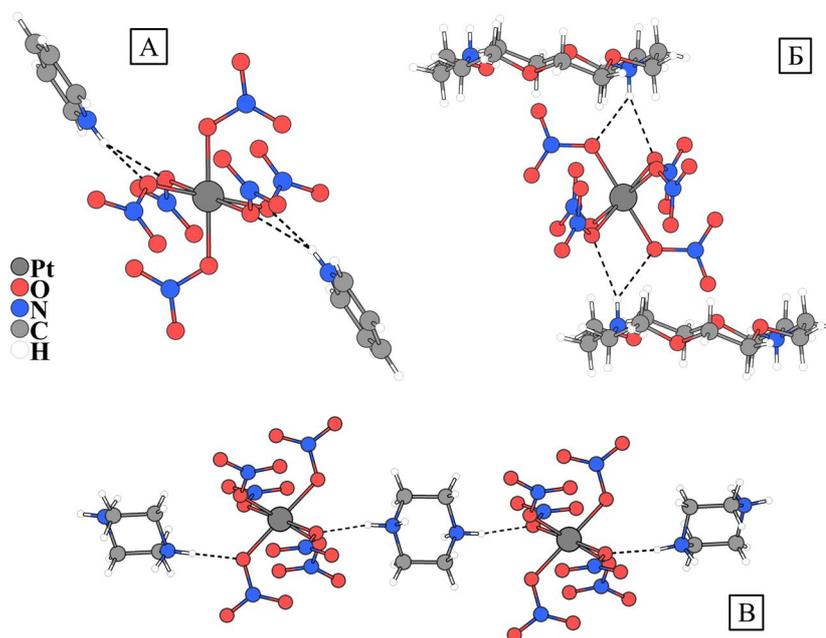
**Рисунок 120.** Структура аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  (А) и взаимное расположение катионов и анионов (Б) в структуре  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ . Проекция на плоскость  $\text{Pt}_2\text{O}_2$  симметричной и уголкового конформации молекулы  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  из структур солей с катионами  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Me}_4\text{N}^+$ . Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%

В структурах солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  число ближайших катионов, окружающих комплексный анион снижается с ростом цепочки R: 10 (Me) 8 (Et) и 6 (n-Pr). Исследование упаковки частиц в структурах солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (R = Bu, Pr) и  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  (R = Me, Et, Pr), с анализом доли контактов O...O, O...H и H...H на поверхностях Хиршфельда, показало, что с увеличением размера молекул  $\text{R}_4\text{N}^+$  комплексные анионы становятся все более изолированы в отдельных полостях, образованных органическими катионами. Для солей катионов  $\text{R}_4\text{N}^+$  с углеродными цепочками  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$  доля контактов H...H является преобладающей, а их взаимная упаковка становится фактором, определяющим общий мотив структур. В структурах  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  анионы  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  полностью изолированы друг от друга органическими катионами  $\text{R}_4\text{N}^+$ , а их поверхности Хиршфельда образованы исключительно контактами O...H с атомами водорода алкильных цепей R.

Как и в случае с солями  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ , кристаллизация соединений  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  обусловлена их невысокой растворимостью, что приводит к извлечению димерного аниона из азотнокислого раствора. Его концентрация восполняется за счет равновесий между формами платины в растворе, которое, как видно из полученных данных,

весьма подвижно. Таким образом, подбор длины цепи катионов позволяет селективно выделять анионы  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  или  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  из азотнокислых растворов платины.

Гомолептический анион  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  может быть также выделен из азотнокислых растворов с достаточно высоким выходом в составе солей с N-гетероциклическими катионами, онииевого типа, генерируемыми в кислых растворах за счет протонирования атома азота. Например, были получены соли с катионами пиридиния -  $(\text{PyH})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  [324], пиперазиния  $(\text{PIPH}_2)[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  [332], фенантролиния  $(\text{phenH})_4(\text{NO}_3)_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  [333] и протонированной формы диаза-18-краун-6-эфира (DC) –  $(\text{H}_2\text{DC})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  [334]. В структурах всех полученных солей (**Рисунок 121**) анион неизменно имеет геометрию тригональной антипризмы и, в пределах погрешности метода, идентичные длины связей.



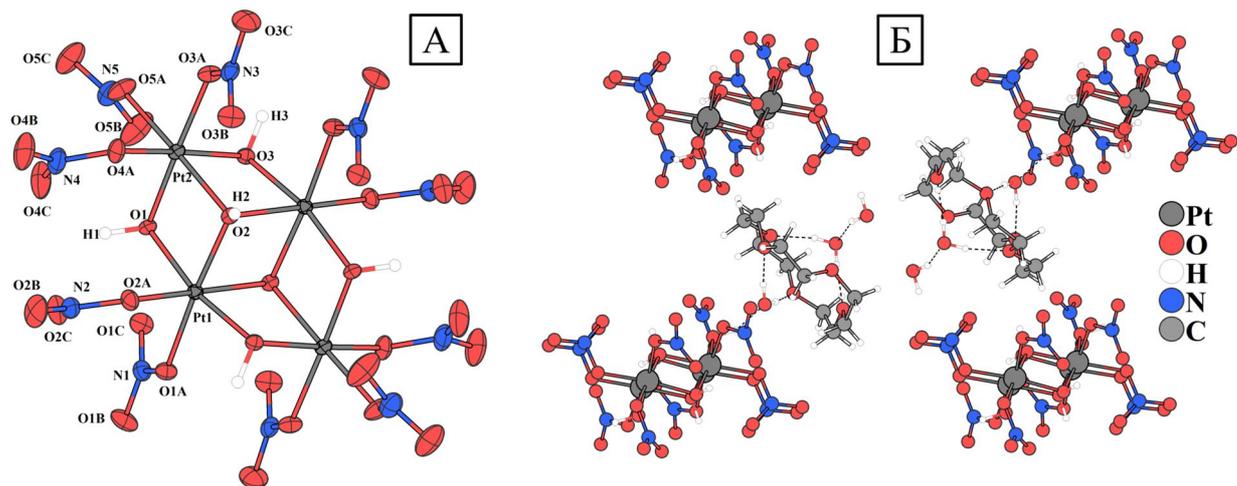
**Рисунок 121.** Фрагменты кристаллической структуры солей  $(\text{PyH})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (А),  $(\text{H}_2\text{DC})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (Б) и  $(\text{PIPH}_2)[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (В) демонстрирующие водородные связи N-H...O (показаны пунктирными линиями) между органическими катионами и анионами  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$

Небольшие искажения структуры аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  за счет образования внешнесферных водородных связей N-O...H-N с катионами практически не отражаются на геометрических характеристиках полученных рентгеноструктурным методом, но фиксируются в спектрах ЯМР с ВМУ по увеличению параметра асимметрии тензора магнитного экранирования ( $\eta = 0,5$  и  $0,35$  для солей  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $(\text{H}_2\text{DC})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ) по сравнению с таковым для соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\eta = 0,0$ ). Особенно ярко влияние внешнесферных водородных связей отражается в структуре соли  $(\text{H}_2\text{DC})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ , мотив которой, представляет упаковку колонн, состоящих из чередующихся анионов  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$

и катионов  $\text{H}_2\text{DC}^{2+}$ , с расстоянием между плоскостями катионов около 10 Å (**Рисунок 121Б**). Два из шести  $\text{NO}_3^-$  лигандов аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  направлены к катионам  $\text{H}_2\text{DC}^{2+}$  в колонне, и атомами кислорода образуют комплиментарную цепочку водородных связей N-O...H-N с макроциклическим катионом.

Интересно, что попытки использовать катионы щелочных и щелочноземельных металлов для выделения анионных нитратокомплексов из азотнокислых растворов платины не оправдали ожиданий. Ввиду высокой концентрации азотной кислоты при испарении в первую очередь кристаллизуются нитраты этих катионов в смеси с рентгеноаморфными продуктами, содержащими платину. Исключение составляют лишь эксперименты с нитратом цезия. При его добавлении к азотнокислому раствору гидроксида платины с последующим медленным упариванием удалось выделить с невысоким выходом (порядка 10%) две цезиевые соли:  $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $\text{Cs}_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  [335]. В структуре первой соли полиэдры  $\text{PtO}_6$  в комплексном анионе имеют традиционное антипризматическое строение, однако, две нитратные группы находятся в нетипичной скрещенной конформации, что отражает сильное влияние небольшого по размеру катиона. Комплексные анионы  $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  в цезиевой соли находятся в “уголковой” конформации, а их строение совершенно идентично тому, что наблюдается в описанных выше солях с органическими катионами.

В развитие идеи применения крупных органических катионов в качестве компаньонов для селективного выделения анионных комплексов из азотнокислых растворов платины, были опробованы составные катионы, образованные краун-эфирами и ионом гидроксония. Ранее такой подход был успешно применён для выделения хлороаквакомплексов платины [336]. Испарение растворов с добавлением 12-краун-4 эфира не приводит к кристаллизации фаз, содержащих нитратокомплексы платины(IV), а при взаимодействии с избытком 15-краун-5 эфира ( $\text{Pt}:(15\text{-C-5}) = 1:4$ ), было обнаружено три продукта: соли  $(\text{H}_3\text{O}^+\text{C}15\text{-C-5})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $(15\text{-C-5})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также аддукт  $(15\text{-C-5})[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [337]. Обе структуры содержат комплексный анион  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , строение которого уже обсуждалось выше, а в качестве катионов выступают молекулы гидроксония, связанные с молекулами 15-С-5. Структура аддукта  $(15\text{-C-5})[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  дополнительно содержит молекулы 15-краун-5-эфира, воды, а также молекулярный четырехядерный гидроксонитратокомплекс платины  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  (**Рисунок 122**).



**Рисунок 122.** Структура четырехядерного комплекса  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  и общая упаковка частиц в структуре  $(15\text{-C-5})[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Водородные связи показаны пунктирными линиями

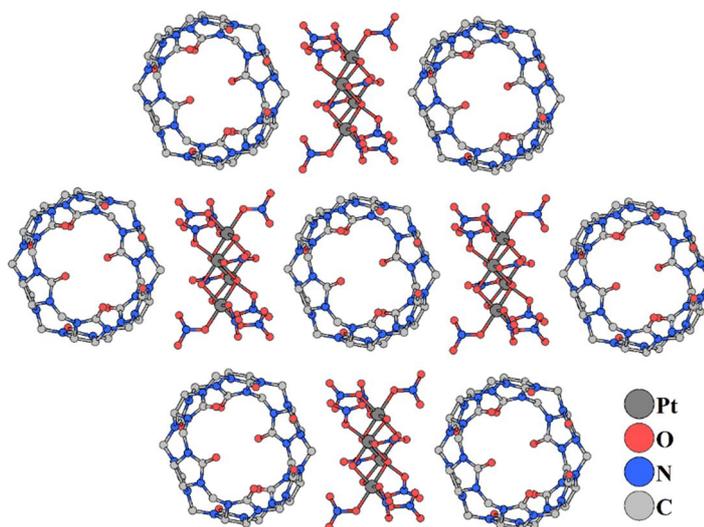
Строение этого комплекса, можно представить в виде двух незаконченных кубов  $\{\text{Pt}_3\text{O}_4\}$  с общей гранью. Четыре атома платины связаны друг с другом через мостиковые би- и тридентатные гидроксо лиганды, а их искаженное октаэдрическое координационное окружение дополняется десятью терминальными нитрато-лигандами. Такое строение четырехядерных комплексов (с ядром  $\{\text{Pt}_4\text{O}_6\}$ ) полностью совпадает с моделями, предложенными для них на базе данных ЯМР (Рисунок 118). Атомы платины в молекуле  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  занимают две неэквивалентные позиции, с двумя и тремя нитратными лигандами. Впервые такой фрагмент  $\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4$  был обнаружен в составе металлоорганического комплекса  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{Me})_{10}]$ . Существенным отличием является, однако, то, что в описанном металлоорганическом соединении сильное *транс*-влияние  $\text{CH}_3$  приводит к удлинению связей Pt-OH и двум различным длинам связей Pt-O: 2,2 Å для Pt-O для координаты O-Pt-Me и 2,0 Å для Pt-O на координате O-Pt-Me. Напротив, в нитратокомплексе  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  все расстояния Pt-O практически одинаковые (2,00) и близки к расстояниям Pt-O в ионах  $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , что говорит о слабом *транс*-влиянии  $\text{NO}_3^-$  групп.

При использовании 18-краун-6 эфира (18-C-6) с высоким выходом образуется соль состава  $[\text{H}_3\text{O} \llcorner 18\text{-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$ , содержащая одновременно димерный и тетрамерный комплексы [326]. Соединение воспроизводится и с высоким выходом образуется при варьировании соотношения 18-C-6:Pt от 1 до 4, при этом, по данным РФА других кристаллических фаз не образуется. Увеличенный по сравнению с 15-C-5 размер цикла позволяет молекуле 18-краун-6 полностью окружить катион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , таким образом составные катионы  $[\text{H}_3\text{O} \llcorner 18\text{-C-6}]^+$  имеют дискообразное строение. В

структуре слои катионов  $[\text{H}_3\text{O}\subset 18\text{-crown-6}]^+$  чередуются со слоями, содержащими анионы  $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  и тетрамерные комплексы  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$ .

Аддукты краун-эфиров с молекулами гидроксония ( $[\text{H}_3\text{O}\subset 18\text{-C-6}]^+$  и  $[\text{H}_3\text{O}\subset 15\text{-C-5}]^+$ ) в выделенных соединениях можно рассматривать как составные катионы большого размера с делокализованным зарядом. Такие частицы позволяют наряду с анионным нитратокомплексами выделять из растворов незаряженные полиядерные частицы. Другие макроциклические кавитанды, такие, как каликсарены, циклодекстрины и кукурбит[*n*]урилы, могут рассматриваться как удобные молекулы компаньоны для выделения в твердую фазу полиядерных комплексов, незаряженных или несущих небольшой делокализованный заряд. Однако, из указанного ряда макроциклов только кукурбит[*n*]урилы оказались устойчивыми в концентрированных азотнокислых растворах и применимы в рамках данного подхода [326].

Добавление кукурбит[6]урилы (CB[6]) к свежеприготовленному азотнокислому раствору гидроксида платины(IV) приводит к образованию в течении 1-2 дней кристаллического осадка аддукта состава  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]\cdot\text{CB}[6]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (**Рисунок 123**). В кристаллической структуре этого соединения четырехъядерный комплекс  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  имеет строение идентичное обнаруженному в структурах аддуктов с краун-эфирами и содержит ядро  $\{\text{Pt}_4(\mu\text{-OH})_6\}$  окруженное десятью терминальными нитратолигандами.



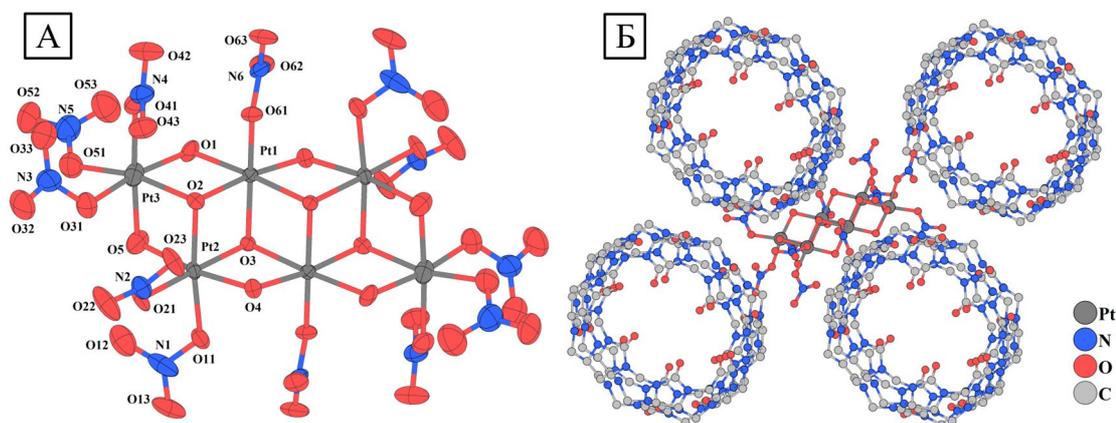
**Рисунок 123.** Упаковка молекул кукурбит[6]урилы и четырехъядерных комплексов  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  в структуре  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]\cdot\text{CB}[6]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . Атомы водорода не показаны

Молекулы CB[6] не образуют каких-либо специфических взаимодействий с комплексом платины(IV), как это наблюдалось для различных супрамолекулярных

соединений кукурбит[*n*]урилов с аквакомплексами переходных металлов и лантаноидов [338,339], а выступают в качестве темплата. Упаковка крупных молекул СВ[6] образует полости, в которых размещаются четырехядерные комплексы, а другие заполнены молекулами кристаллизационной воды. Ввиду сильного разупорядочения их точная локализация в кристаллической структуре невозможна, и гидратный состав продукта определяли по данным ТГА и химического анализа.

Выход  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}] \cdot \text{CB}[6] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  достигает 60-70%, при этом интересно отметить, что добавление СВ[6] к выдержанному более суток азотнокислomu раствору платины приводит к мгновенному выпадению осадка аддукта. Это полностью согласуется с наблюдаемой по данным ЯМР картиной в азотнокислом растворе, где заметная доля полиядерных частиц достигается лишь спустя несколько десятков часов с момента приготовления.

Как было отмечено ранее, комплексные частицы  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  с двумя типами платиновых атомов соответствуют обнаруженным в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  азотнокислых растворов системам  $\text{A}_2\text{X}_2$ . Однако, данные ЯМР свидетельствуют о том, что в растворах должны существовать полиядерные комплексы и более сложного строения. Действительно, аналогичные эксперименты с кукурбит[8]урилом привели к получению с высоким выходом соли  $[\text{Pt}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_6(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CB}[8] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ , содержащей шестиядерный комплекс платины(IV) (Рисунок 124).



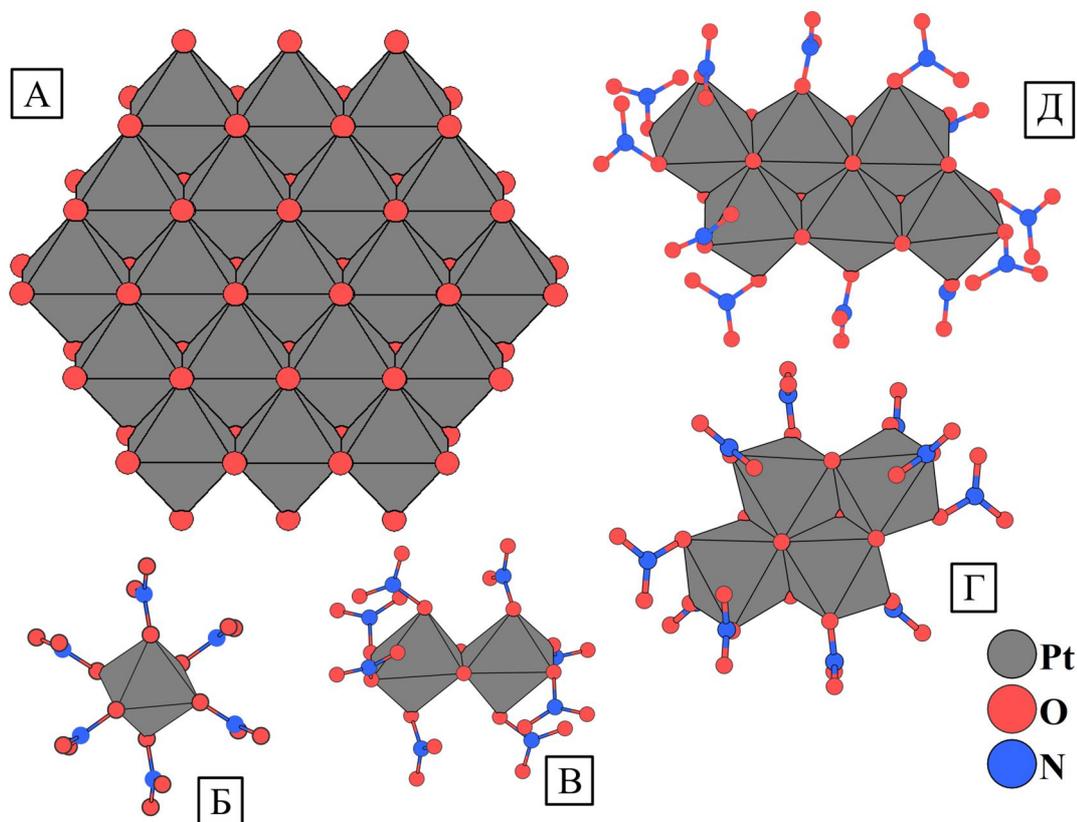
**Рисунок 124.** Структура катиона  $[\text{Pt}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_6(\text{NO}_3)_{12}]^{2+}$  (А) и его окружение молекулами кукурбит[8]урила (Б) в структуре соли  $[\text{Pt}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_6(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CB}[8] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$

Строение катионного комплекса  $[\text{Pt}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_6(\text{NO}_3)_{12}]^{2+}$  можно описать как два незавершенных кубических фрагмента  $\{\text{Pt}_3\text{O}_4\}$ , соединенные группами  $\mu_3\text{-OH}$  и  $\mu_2\text{-OH}$  (Рисунок 124А) в единый каркас  $\{\text{Pt}_6\text{O}_{10}\}$ . Атомы платины занимают три различные положения с одним, двумя и тремя терминальными нитратными лигандами, а остальные

позиции их искаженного октаэдрического окружения составляют мостиковые лиганды  $\mu_3$ -ОН и  $\mu_2$ -ОН. Геометрические характеристики каркаса  $\{Pt_6O_{10}\}$  в катионе  $[Pt_6(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OH)_6(NO_3)_{12}]^{2+}$  (длины связей Pt-O и углы O-Pt-O) практически идентичны таковым в тетрамерном комплексе, при этом как в том, так и в другом случае, несмотря на значительное искажение полиэдров  $\{PtO_6\}$ , можно выделить устойчивые структурные элементы в виде циклов  $Pt_2O_2$  с углами O-Pt-O 78-79°, аналогичные циклам  $Pt_2O_2$  в димере  $[Pt_2(\mu_2-OH)_2(NO_3)_8]^{2-}$ .

Как и в случае аддукта с СВ[6] в структуре соли  $[Pt_6(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OH)_6(NO_3)_{12}](NO_3)_2 \cdot СВ[8] \cdot 50H_2O$  молекулы СВ[8] играют роль шаблона, задающего размер полостей соответствующего размера для комплексов платины (**Рисунок 124Б**). Остальное пространство в структуре занято молекулами кристаллизационной воды и нитрат-анионами, соединенными между собой сложной сетью водородных связей.

Внутреннее ядро олигоядерных нитратокомплексов  $[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]^{2-}$ ,  $[Pt_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_4(NO_3)_{10}]$  и  $[Pt_6(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OH)_6(NO_3)_{12}]^{2+}$ , построенное из связанных по граням октаэдров  $PtO_6$ , можно рассматривать как фрагменты слоистой структуры  $\alpha$ - $PtO_2$  (**Рисунок 125**).



**Рисунок 125.** Фрагмент одного слоя из структуры оксида  $\alpha$ - $PtO_2$  (А) и представление частиц  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  (Б),  $[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]^{2-}$  (В),  $[Pt_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_4(NO_3)_{10}]$  (Г),  $[Pt_6(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OH)_6(NO_3)_{12}]^{2+}$  (Д) в полиэдрах

Учитывая тот факт, что при низкой концентрации азотной кислоты из растворов со временем образуются осадки, состоящие из частиц гидратированного оксида  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>, напрашивается предположение о том, что подавление образования этих осадков в крепких растворах азотной кислоты происходит за счет терминирования полиядерных частиц нитратными лигандами, препятствующими дальнейшему развитию цепи поликонденсации. Ускорение процессов конденсации при снижении концентрации азотной кислоты, отмеченное в предыдущем разделе, тогда связано с отсутствием большого избытка нитратов, «терминирующих» полиядерные частицы и защищающих их от быстрой агломерации

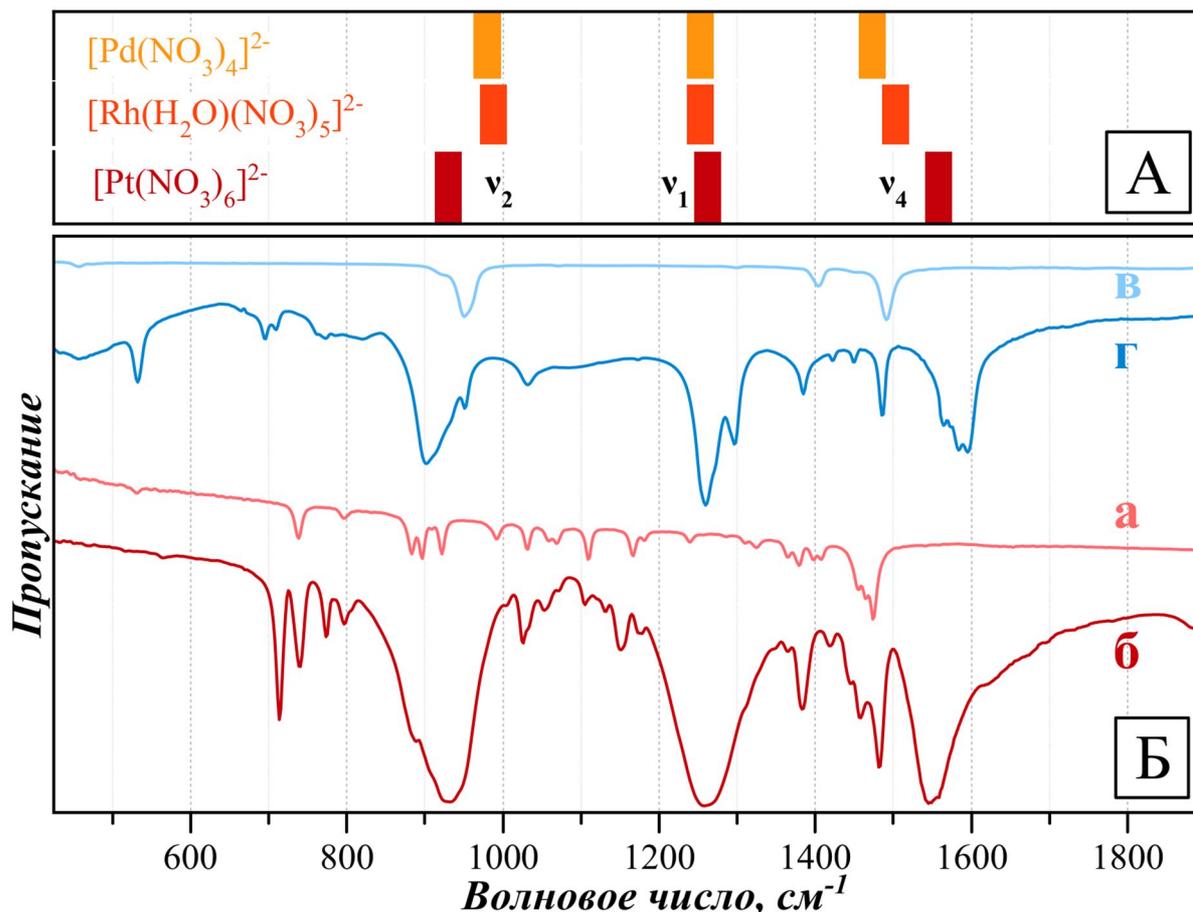
Таким образом, полученные структурные данные полностью подтверждают выводы о природе форм существования платины в азотнокислых растворах сделанные на основе данных ЯМР. Масштабирование синтезов соединений (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>], (H<sub>2</sub>DC)[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>18-C-6]<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>][Pt<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>], [Pt<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>]·CB[6]·25H<sub>2</sub>O до навесок около 10 г показало, что при этом выходы продуктов не ухудшаются, а в ряде случаев существенно увеличиваются по сравнению с загрузками в десятки миллиграмм. Достаточно высокие выходы соединений при столь богатом составе растворов свидетельствует о том, что выделенные комплексы платины не случайны и являются представительными формами ее нахождения в азотнокислых растворах.

#### **5.4.2. Свойства и спектральные характеристики индивидуальных нитратокомплексов платины**

##### *5.4.2.1. Колебательная спектроскопия*

В ИК-спектрах исследованных нитратокомплексов МПГ в диапазоне 2000-500 см<sup>-1</sup> наблюдается три группы ярко выраженных полос (**Рисунок 126А**), относящихся к валентным и деформационным колебаниям нитрато-лигандов: 1550 (ν<sub>4</sub>, деформации в плоскости), 1260 (ν<sub>1</sub>, валентные симметричные), 930 (ν<sub>2</sub>, ножничные) см<sup>-1</sup> [131]. Низкое значение частоты ножничных колебаний ν<sub>2</sub> для комплексов платины(IV) по сравнению с таковым для нитратокомплексов палладия(II) и родия(III), говорит о наиболее высокой доле ковалентности связи Pt-ONO<sub>2</sub>.

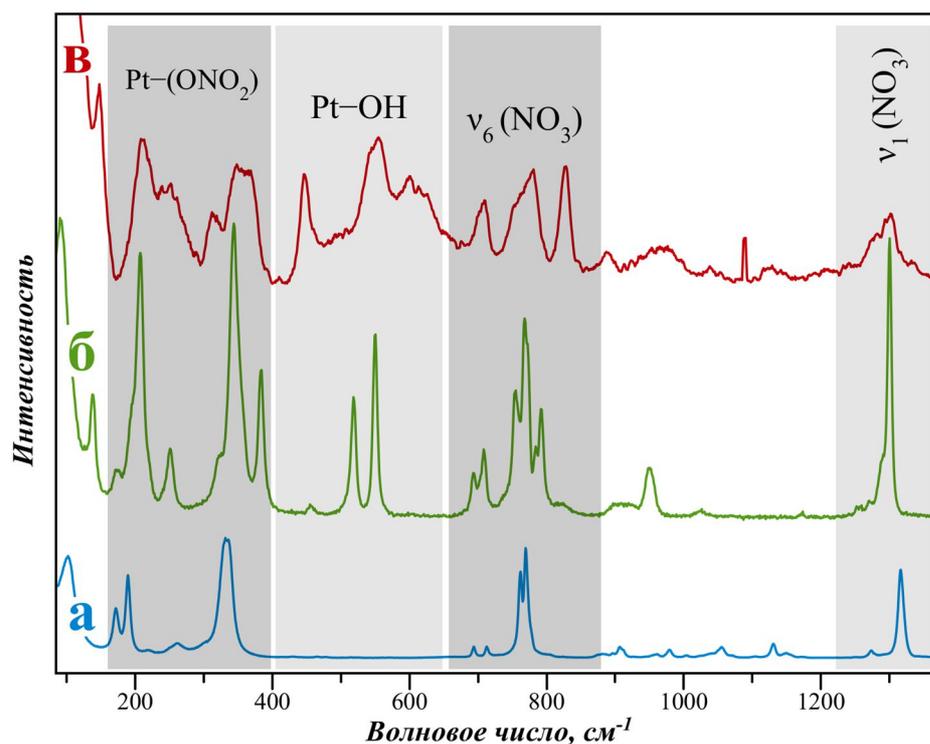
Характерным отличием спектров полиядерных нитратокомплексов платины(IV) является наличие заметных полос, относящихся к колебаниям фрагментов мостиковых структур Pt-(OH)-Pt. Например, в ИК-спектрах солей димерного аниона наблюдается средней интенсивности полоса при 525 см<sup>-1</sup>, соответствующая согласно данным расчетов (ТФП) пульсационным колебаниям цикла Pt-(OH)<sub>2</sub>-Pt.



**Рисунок 126.** (А) Положение полос колебаний координированного нитрата в комплексах платины(IV), родия, и палладия. (Б) ИК-спектры солей  $\text{Cu}_4\text{NBr}$  (а),  $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (б)  $\text{Me}_4\text{NBr}$  (в) и  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  (г)

Колебания, связанные с координационным узлом  $\text{PtO}_6$ , лежащие в области  $800\text{-}100\text{ см}^{-1}$ , удобно наблюдать, используя спектроскопию КР, поскольку в случае ИК-спектроскопии область с волновыми числами меньше  $500\text{ см}^{-1}$  закрыта интенсивным поглощением воды. Кроме того, как было показано ранее, метод спектроскопии КР позволяет изучать непосредственно азотнокислые растворы. Важно также отметить, что в диапазоне  $150\text{-}900\text{ см}^{-1}$  полосы, связанные с колебаниями органических компонент соединений (катионы  $\text{R}_4\text{N}^+$ , СВ[6]), имеют низкую интенсивность и практически не вносят вклада в спектры.

В диапазоне  $150\text{-}900\text{ см}^{-1}$  в спектрах КР нитратокомплексов можно выделить три основные области (**Рисунок 127**), связанные, соответственно, с веерными колебаниями нитратных лигандов ( $800\pm 100\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_6(\text{NO}_3)$ ), валентными и деформационными колебаниями фрагментов  $\text{Pt}(\text{OH})\text{-Pt}$  ( $500\pm 100\text{ см}^{-1}$ ) и совокупностью валентных и деформационных колебаний группировок  $\text{Pt-ONO}_2$  ( $300\pm 100\text{ см}^{-1}$ ).



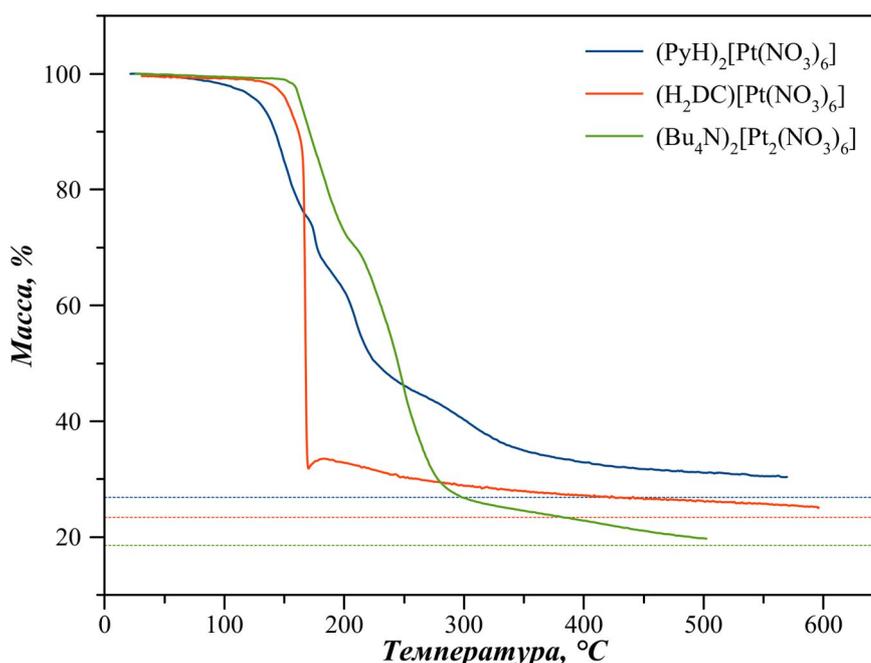
**Рисунок 127.** Спектры КР солей  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (а) и  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  (б), а также аддукта  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}] \cdot \text{CB}[6] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (в). Серыми прямоугольникам отмечены области, где локализируются сигналы, относящиеся к определенным группам колебаний

Как видно переход от гомолептического аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  к биядерному комплексу  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  закономерно сопровождается появлением колебаний каркаса  $\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2$  около  $500 \text{ см}^{-1}$ , а также расщеплением полос в двух других областях вследствие проявления неэквивалентности нитратолигандов в комплексе. В случае четырехядерного комплекса  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  профиль спектра еще более усложняется, при этом колебания указанных групп начинают частично перекрываться. Кроме того, наблюдается заметное уширение полос, что может быть вызвано частичным гидролизом поверхностного слоя кристаллитов.

#### 5.4.2.2. Термическая устойчивость

Одним из преимуществ «нитратов платины» как предшественников для приготовления катализаторов является их термическая лабильность. Действительно, твердые вещества, полученные высушиванием до стеклообразного состояния азотнокислых растворов гидроксида платины – условно, «нитраты платины», начинают терять массу еще при комнатной температуре, однако полностью разлагаются только при температуре около  $400^\circ\text{C}$ . Образующийся в результате это превращения оксид платины  $\text{PtO}_2$  разлагается до металлической платины в интервале температуре  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ .

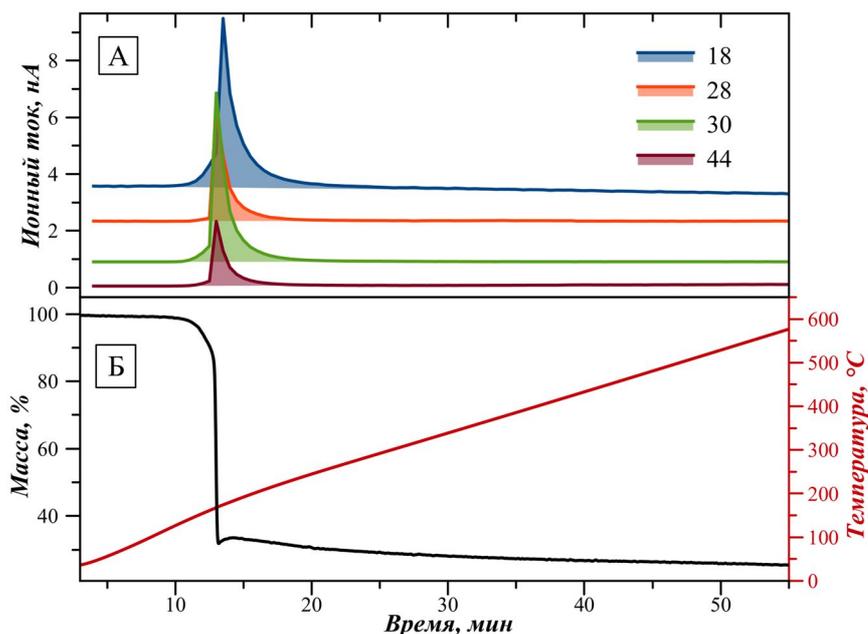
Ход термического разложения полученных соединений индивидуальных нитратокомплексов платины(IV) во многом определяется входящими в их состав органическими составляющими (цезиевые соли не рассматриваются в этом разделе ввиду малых количеств, в которых они были получены). Наличие органических молекул в составе соединений приводит к тому, что конечным продуктом их термолиты как в инертной, так и в восстановительной атмосфере становится металлическая платина. Термическое разложение солей гексанитратоплатинат-аниона в зависимости от катиона начинается при температуре 100-200 °С (**Рисунок 128**).



**Рисунок 128.** Термограммы гексанитратоплатинатов(IV)  $(\text{PyH})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $\text{H}_2\text{DC}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{NO}_3)_6]$  в инертной атмосфере (He), скорость нагрева – 10 град/мин. Пунктирными линиями соответствующего цвета указаны теоретические потери массы, соответствующие полному разложению солей до металлической платины согласно их стехиометрии

Наименьшей стабильностью обладает соль с катионом пиридиния  $(\text{PyH})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ , которая, судя по анализу потери массы, на первых ступенях разложения претерпевает андерсоновскую прергруппировку с замещением пиридином части нитратных лигандов и образованием молекулярного комплекса  $[\text{Pt}(\text{Py})_2(\text{NO}_3)_4]$ . Фактически, термическое разложение солей  $\text{X}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  завершается при температуре до 300°C, после чего происходит медленное выгорание продуктов пиролиза органической части соединений (аморфный углерод).

Термическое разложение соли, содержащей в качестве катиона протонированный диазакраун-эфир, происходит взрывообразно (**Рисунок 129**). В ходе этого процесса интенсивно выделяются газообразные продукты –  $N_2$ ,  $NO$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ , детектируемые методом масс-спектрометрии [334]. Было обнаружено, что эта соль также чувствительна к высокому давлению: при попытке спрессовать таблетки из порошка соли (давление около  $1000 \text{ кг/см}^2$ ) она разлагалась со взрывом. Такое поведение естественно для материала, содержащего органическую часть и мощный окислитель, однако только в случае соли  $H_2DC[Pt(NO_3)_6]$  свойства гексанитратокомплекса платины проявляются таким образом.



**Рисунок 129.** Синхронный термический анализ соли  $H_2DC[Pt(NO_3)_6]$  (10 град/мин, He) с масс-спектрометрическим детектированием газообразных продуктов термолитиза. На рисунке **Б** представлены кривые потери массы и температуры (в зависимости от времени), а рисунок **А** содержит кривые интенсивности ионного тока частиц с величинами  $m/z$  18, 28, 30, и 44

Соли  $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$  и  $[H_3OC-18-C-6]_2[Pt_2(\mu_2-OH)_2(NO_3)_8][Pt_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_4(NO_3)_{10}]$ , содержащие олигодерные комплексы, при термолитизе также демонстрируют взрывное разложение. При этом, в процессе проведения термогравиметрического эксперимента наблюдается выброс веществ из тигля. Наиболее энергично протекает разложение аддукта с 18-краун-6, которое инициируется уже при  $100^\circ\text{C}$ .

Учитывая низкие температуры разложения солей  $X[Pt(NO_3)_6]$ ,  $(R_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ ,  $[H_3OC-18-C-6]_2[Pt_2(\mu_2-OH)_2(NO_3)_8][Pt_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_4(NO_3)_{10}]$  и легкость их получения, они могут выступать как удобные прекурсоры для нанесения платины на различные носители. Разложение аддуктов полиядерных комплексов с кукурбит[ $n$ ]урилами

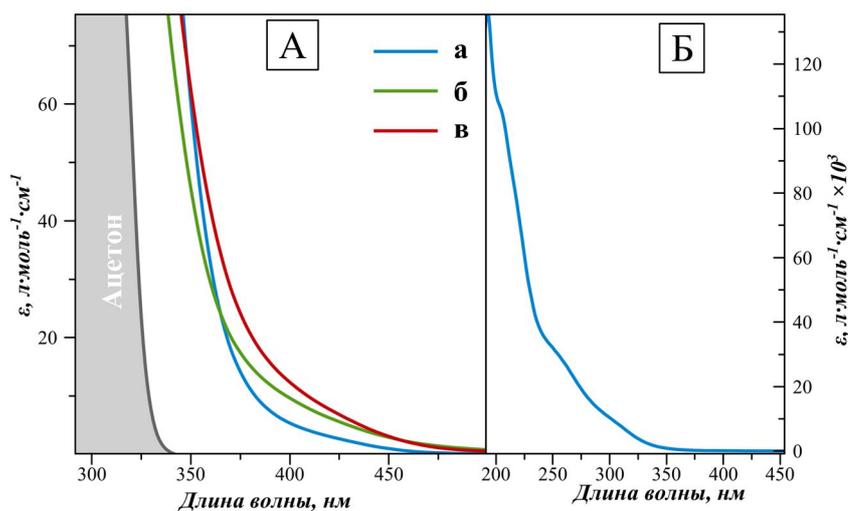
начинается уже при комнатной температуре и связано с потерей молекул растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) из каналов, образованных упаковкой молекул макроциклических кавитандов и молекул полиядерных комплексов. Этот процесс продолжается вплоть до температур около  $200^\circ\text{C}$  и плавно перетекает в разложение аддуктов с образованием аморфного углеродного остатка и металлической платины.

## 5.5. Спектральные исследования индивидуальных соединений нитратокомплексов платины в растворе

### 5.5.1. Электронная спектроскопия в растворе

Оптические спектры были зарегистрированы для растворов солей  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  и  $[\text{H}_3\text{O}^+\text{C-18-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  в ацетоне и ацетонитриле, поскольку только эти соединения обладают достаточной растворимостью. Олигодерные комплексы неустойчивы в таких средах и постепенно деградируют, поэтому для последних двух солей спектры записывали сразу после растворения и при охлаждении растворов ( $10^\circ\text{C}$ ).

В видимой области спектра как гомолептический анион  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , так и олигодерные комплексы не демонстрируют выраженных полос поглощения. Их желтая окраска обусловлена интенсивными полосами поглощения, расположенными в ближней УФ области и простирающимися в область 400-450 нм (**Рисунок 130А**). Край этой полосы поглощения для полиядерных комплексов заметно смещен в красную область, что обусловлено присутствием мостиковых структур  $\text{Pt}(\mu_2\text{-OH})_2\text{Pt}$ , полосы переноса заряда которых возбуждается светом с меньшей энергией.



**Рисунок 130.** (А) ЭСП растворов солей  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  (а),  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  (б) и  $[\text{H}_3\text{O}^+\text{C-18-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  (в) в ацетоне в видимой области. Серым цветом показан спектр ацетона (против воды). (Б) ЭСП раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в ацетонитриле

Наблюдения в УФ области ограничены ввиду сильного поглощения ацетона, а в ацетонитриле олигоядерные комплексы быстро разрушаются, что видно по быстрому изменению цвета, происходящему при растворении солей. В то же время исследование спектра раствора соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  в ацетонитриле показало (**Рисунок 136Б**), что в УФ области анион характеризуется целым рядом перекрывающихся полос переноса заряда с интенсивностью, нарастающей с увеличением энергии фотонов [331].

Расчеты в рамках теории функционала плотности (sTD-DFT) показали, что две более слабые полосы в диапазонах 310-360 нм и 300-250 нм связаны с переходами с  $\pi$ -орбиталей нитратного лиганда на  $\sigma^*$ -орбитали фрагмента  $PtO_4$  (перенос заряда лиганда на металл, LMCT), а интенсивные полосы при 220 нм и в более глубоком УФ соответствуют переходам между орбиталями, центрированными на лигандах. В случае биядерного комплекса расчет показал, что полосы в диапазоне 400-250 нм относятся к переходам электрона с  $\pi$ -орбиталей лиганда  $NO_3^-$  на  $\sigma^*$  орбитали фрагмента  $\{O_2Pt(\mu-OH)_2PtO_2\}$ .

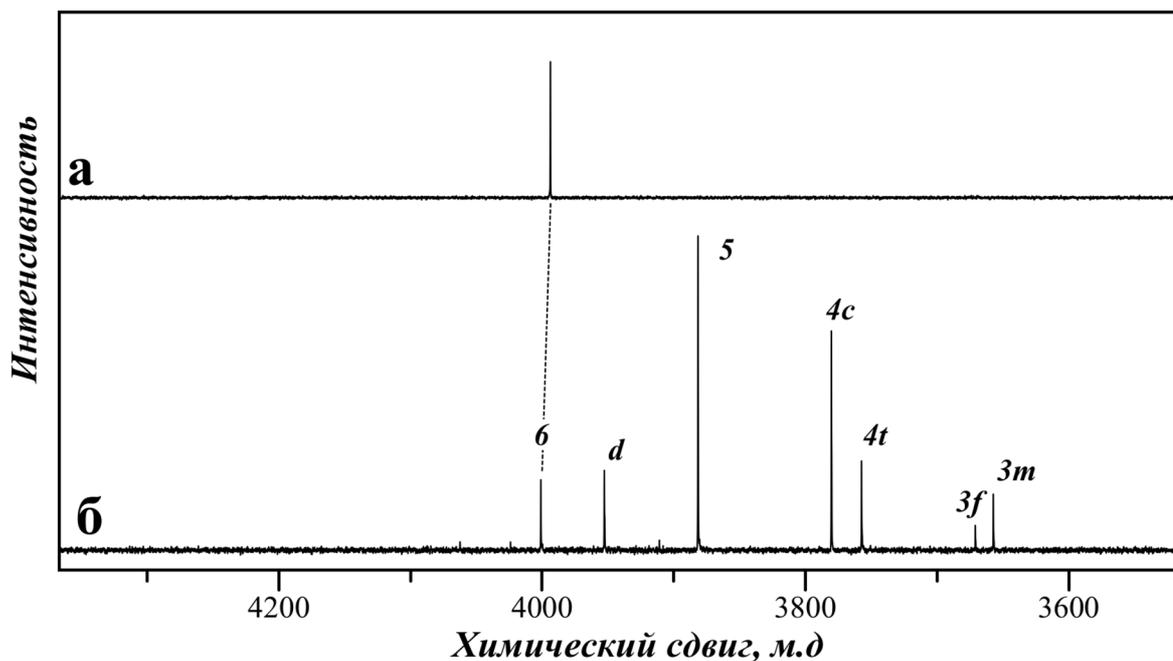
Несмотря на отсутствие каких-либо характеристичных полос поглощения в видимой области, спектрофотометрия растворов солей нитратокомплексов является удобным методом быстрого количественного определения содержания комплексов по поглощению на краях ППЗ около 345 нм, где поглощение растворителя еще незначительно.

### **5.5.2. Спектроскопия ЯМР индивидуальных соединений нитратокомплексов платины в растворе. Сольволиз нитратокомплексов платины(IV)**

Для окончательного подтверждения выдвинутых предположений о формах существования платины в азотнокислых растворах важной задачей является сопоставление сигналов в ЯМР спектрах конкретным выделенным в твердую фазу нитратокомплексам. Соли  $(R_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  и  $(R_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$  обладают растворимостью в азотной кислоте, достаточной для регистрации спектров, и как было отмечено выше, имеют высокую растворимость в ацетоне, ацетонитриле, нитрометане и других полярных органических растворителях.

В спектре раствора соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  в ацетоне наблюдается единственный сигнал при 3990 м.д. (**Рисунок 131а**), а в спектре раствора соли в нитрометане и ацетонитриле резонансный сигнал располагается при 3973 и 3979 м.д. соответственно. Последние два значения заметно смещены от положения сигнала  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  в спектре азотнокислого раствора гидроксида платины (3994 м.д.), что очевидно обусловлено эффектом растворителя. Спектр раствора соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  в ацетоне не изменяется во времени и даже добавление воды (10%) к ацетоновому раствору не вызывает гидролиза  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  [331].

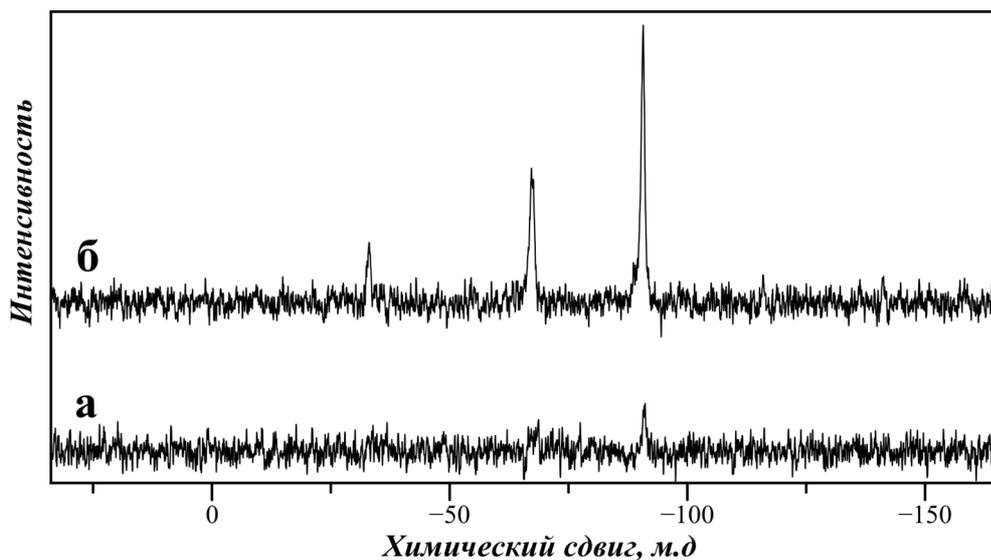
В то же время, растворение солей комплексного аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  в азотной кислоте приводит к его разрушению и образованию серии мооядерных комплексов  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ) с  $n = 3-6$  а также димера  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  (**Рисунок 131б**). Легкость замещения нитратных лигандов в комплексном анионе  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  в среде крепкой азотной кислоты может быть обусловлена их протонированием и удалением в виде нейтральной молекулы  $\text{HNO}_3$ . Позднее мы вернемся к этому вопросу при рассмотрении сульфатных комплексов платины.



**Рисунок 131.** Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (а) раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в ацетоне и (б) раствора соли  $\text{H}_2\text{DC}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в азотной кислоте. Обозначения форм платины соответствуют принятым ранее, d - анион  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$

Как видно, превращение нитратокомплексов в продукты замещения и фрагментации затрудняет анализ их спектров в азотной кислоте. Аналогично ситуации с гексанитратоплатинатом, растворение  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в азотной кислоте приводит к разрушению аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$ , и в спектре ЯМР наблюдаются сигналы мооядерных комплексов, а также несимметричных димеров с характерной формой сигналов. В то же время, свежеприготовленный раствор соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в ацетоне обнаруживает в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  одиночный сигнал около 3978 м.д., что хорошо согласуется с расположением сигнала аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  в спектре выдержанного азотнокислого раствора платины (3970 м.д.) – в более сильном поле относительно  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ . Это дополнительно подтверждает спектр смеси солей

$(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в ацетоне, для которой сигналы анионов  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  и  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  располагаются при 3991 и 3975 м.д., соответственно.

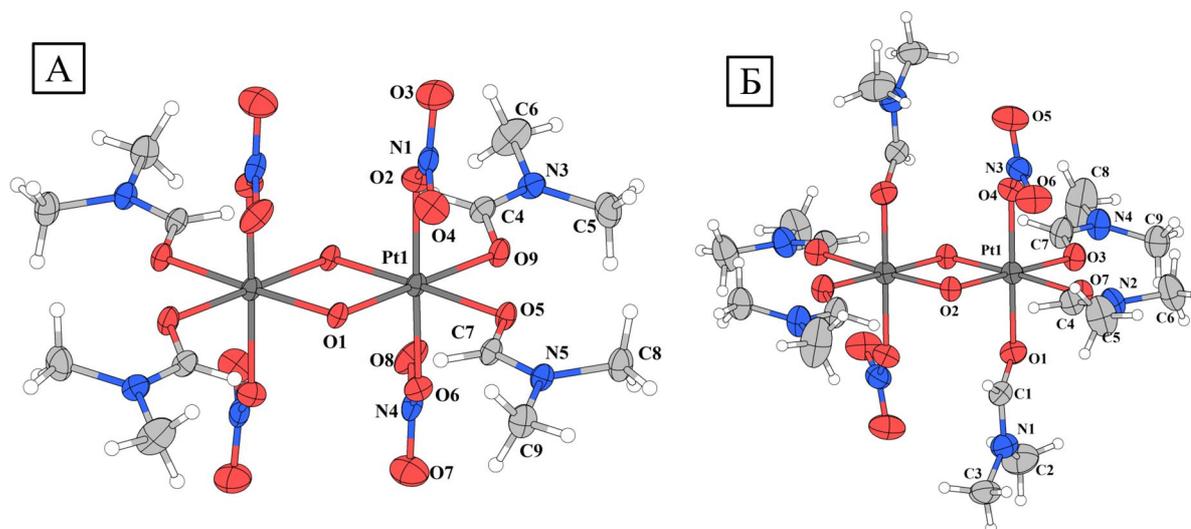


**Рисунок 132.** Спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  раствора соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в ацетоне (диапазон х.с. оксоанионных комплексов платины(II)) через 1 (а) и 6 (б) часов с момента приготовления. Раствор находился при температуре  $25^\circ\text{C}$

При выдерживании ацетонового раствора соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  сигнал  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  постепенно теряет интенсивность и полностью исчезает, а новые сигналы обнаруживаются в диапазоне 0-100 м.д. (**Рисунок 132**), характерном для аква-нитратокомплексов Pt(II) (см. **Главу 4**). Желтый цвет раствора со временем хранения меняется на темно-красный, а в его масс-спектре обнаруживается сложная суперпозиция сигналов, из которых однозначно можно идентифицировать анионные частицы  $\{\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\}^-$  ( $m/z = 381$ ). Восстановление платины(IV) происходит за счет окисления молекул растворителя. Основным продуктом такого процесса в ацетоне является гидроксиацетон (ацетол), сигналы которого были обнаружены в спектрах ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  выдержанного раствора соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  [331].

И все же, первичным процессом, который ожидается в растворах для биядерного комплекса, является замещение терминальных нитрато-лигандов молекулами растворителя. Действительно, при растворении соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в более устойчивом к окислению диметилформамиде (ДМФА), в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  наблюдается появление серии сигналов (в диапазоне 3900-4000 м.д.), среди которых имеются триплетные группы, характерные для несимметричных биядерных комплексов – надежное свидетельство протекания замещения в комплексе  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$ . Удалось также

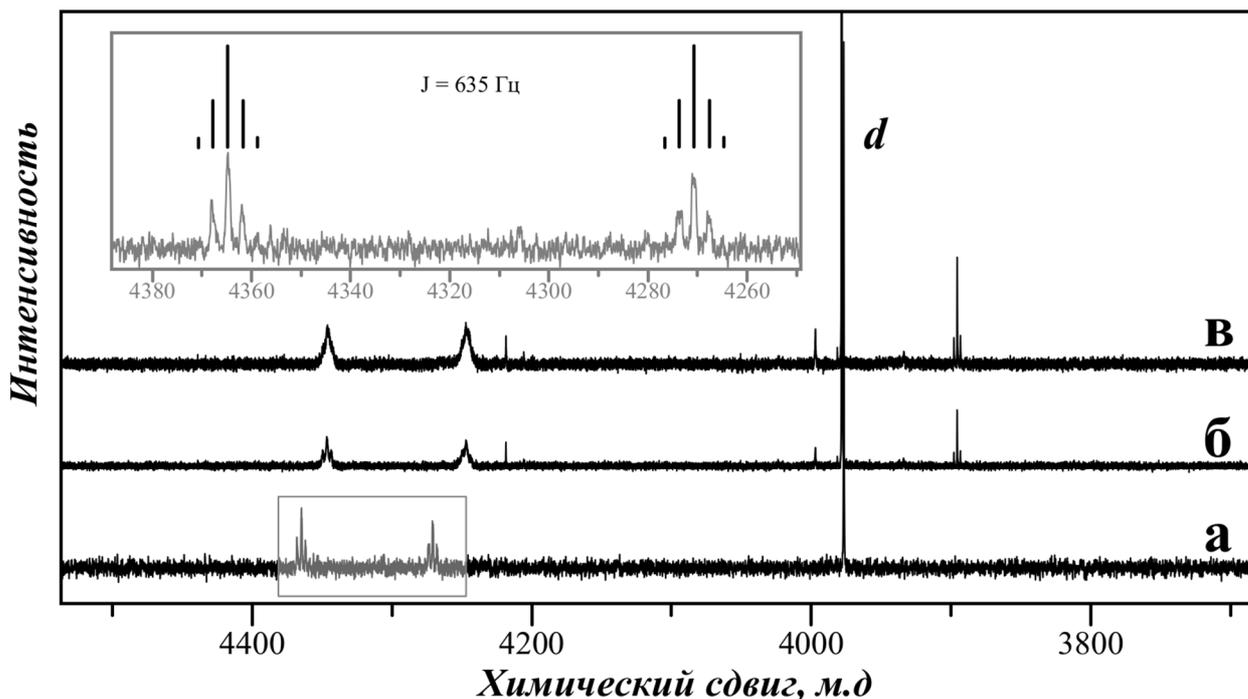
выделить в состав кристаллических твердых фаз продукты замещения нитратных лигандов на молекулы ДФМА.



**Рисунок 133.** Строение комплексных частиц  $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-O})_2(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_4]$  (А) и  $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-O})_2(\text{DMF})_6(\text{NO}_3)_2]^{2+}$  (Б), выделенных в составе соединений  $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-O})_2(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_4]$  и  $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-O})_2(\text{DMF})_6(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  из раствора в диметилформамиде

Полученные соединения по данным РСА имеют симметричное строение, и их структура описывается формулами  $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-O})_2(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_4]$  и  $[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-O})_2(\text{DMF})_6(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ , с нитратными лигандами, располагающимися в апикальных позициях относительно плоскости  $\text{Pt}(\mu\text{-O})_2\text{Pt}$  (**Рисунок 133**). Интересным моментом является то, что в структурах этих димерных комплексов атомы платины соединяются именно мостиковыми оксо-группами ( $\mu^2\text{-O}$ ). Депротонирование гидроксогрупп в данном случае, скорее всего, вызвано действием ДМФА как основного растворителя – достаточно сильного акцептора протонов.

Среди выделенных соединений четырехядерного нитратокомплекса платины  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  только соли с краун-эфиром растворимы в органических растворителях, при этом, как было отмечено ранее, соль  $[\text{H}_3\text{O}^+\text{C}18\text{-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  образуется из азотнокислого раствора селективно и с высоким выходом. В спектре раствора этой соли в ацетоне наблюдается три сигнала, один из которых является синглетным сигналом димера  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  (4000 м.д.), а два других (4250 и 4340 м.д.) соответствуют двум типам атомов платины в тетрамерном комплексе (**Рисунок 134**) [326].



**Рисунок 134.** Спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  свежеприготовленного раствора соли  $[\text{H}_3\text{O}\subset 18\text{-C-}6]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  в ацетоне (а) и этого же раствора через 1 (б) и 6 (в) часов с момента приготовления. Раствор находился при температуре  $25^\circ\text{C}$

Полагая (основываясь на аналогии с димерным комплексом), что образование каждого нового фрагмента  $\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{Pt}$  приводит к смещению сигналов соответствующих ядер Pt на  $\sim 260$  ppm в область слабого поля по сравнению с моноядерными формами  $[\text{Pt}(\text{L})_6\text{-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ), можно отнести сигналы при 4250 и 4340 м.д. к центрам  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_3(\text{NO}_3)_3\}$  и  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_2\}$  соответственно. Наблюдаемое соотношение интенсивностей компонент (8,5:17,4:8,1 для  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_3(\text{NO}_3)_3\}$  и 8,3:17,4:7,8 для  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_2\}$ ) находится в хорошем согласии со статистически ожидаемыми значениями. Со временем выдерживания раствора профиль сигналов сильно уширяется (**Рисунок 134 б,в**) и через 12 часов они практически не поддаются регистрации. Этот эффект является следствием высокой лабильности терминальных лигандов, приводящей к сольволизу четырехядерного комплекса и участия его в процессах быстрого обмена лигандов и восстановления.

Сравнивая значение химического сдвига для биядерного  $[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  и моноядерного комплексов *цис*- $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_4]$ , можно заметить, что замена лигандов L ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ) в координационном окружении платины на мостиковый фрагмент  $\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2$  приводит к смещению химического сдвига этого атома на величину  $\Delta(\text{L}_2 \rightarrow (\mu_2\text{-OH})_2) = 170$  м.д. Анализ химических сдвигов для центров  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_3(\text{NO}_3)_3\}$  и  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_2\}$  в комплексе  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  и соответствующих моноядерных аналогов – *гран-*

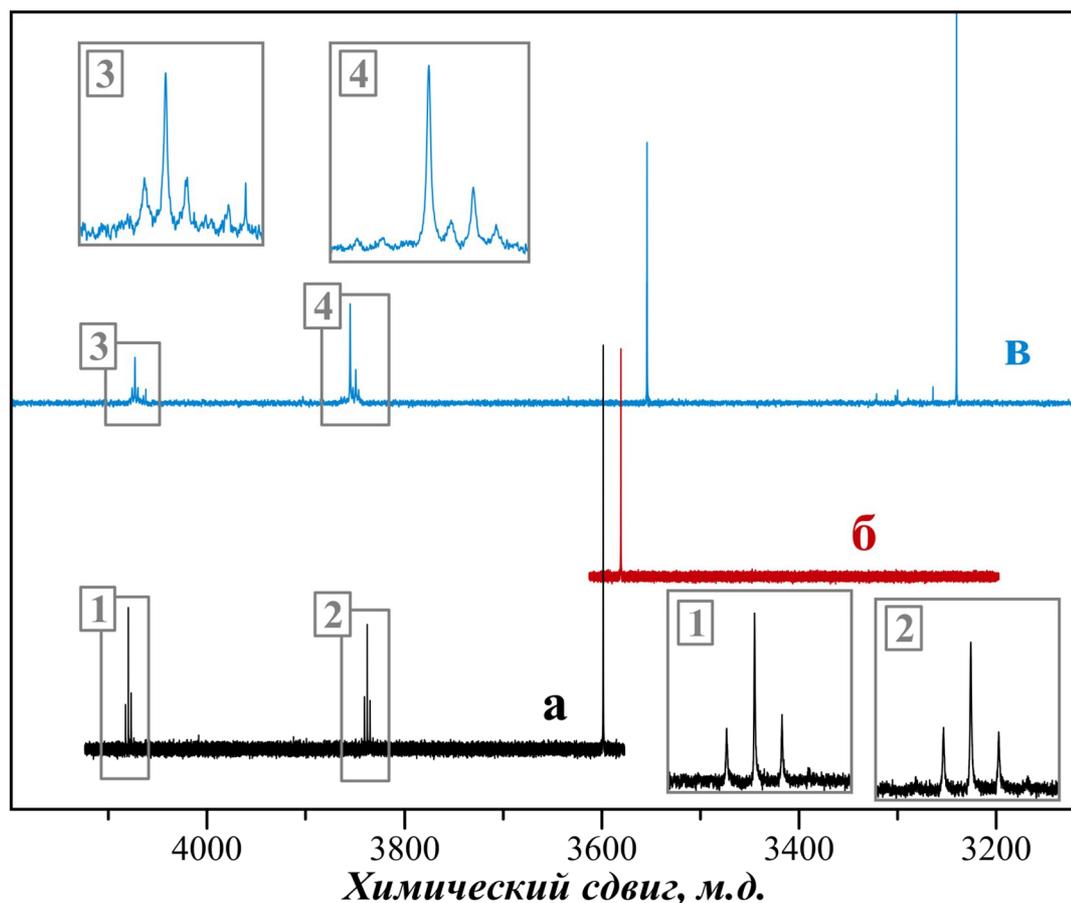
$[\text{PtL}_3(\text{NO}_3)_3]$  и *цис*- $[\text{PtL}_4(\text{NO}_3)_2]$ , приводит к значениям  $\Delta(\text{L}_2 \rightarrow (\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-OH}))$  и  $\Delta(\text{L}_2 \rightarrow (\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OH}))$  около 290 и 210 м.д. Параметры  $\Delta$ , конечно, являются ориентировочными и могут варьироваться в зависимости от конкретного окружения платины на 10-20%, однако они представляются удобным ориентиром для оценки положения сигналов. Максимальное количество колец  $\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{Pt}$  для октаэдрического комплекса равно шести (например, в случае центрального атома в семиядерном комплексном катионе), а химические сдвиги моноядерных аквагидроксидонитратокомплексов варьируются от 3350 ( $[\text{Pt}(\text{L})_6]$ ) до 4000 ( $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ) м.д., что при учете всех возможных комбинаций дает максимальное значение химического сдвига около 4950 м.д [326].

В экспериментах наиболее удаленные в слабое поле сигналы в спектрах ЯМР азотнокислых растворов платины наблюдались при 4415 м.д. Эти и подобные им сигналы в диапазоне 4300-4500 м.д. представляют собой плохо разрешенные наборы линий и могут принадлежать атомам платины в шестиядерном комплексе с окружением  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_5(\text{NO}_3)\}$  или  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_2\}$ , для которых оценочное значение  $\delta(^{195}\text{Pt})$  составляет 4484 и 4329 м.д. Другие возможные варианты могут не наблюдаться в спектре ввиду низкого содержания соответствующих форм, а также значительного падения относительной интенсивности таких сигналов вследствие многократного расщепления.

Данные ЯМР для индивидуальных нитратокомплексов платины логично дополняют картину, наблюдаемую для исходных азотнокислых растворов гидроксида платины(IV). Обнаруженные в спектрах полиядерных соединений характерные спектральные профили, возникающие как результат комбинации спин-спинового взаимодействия неэквивалентных ядер платины и изотопомерии, полностью подтверждают существование таких структур в азотнокислых растворах. Независимо от растворителя, сигналы полиядерных форм за счет сильного дезэкранирующего действия мостиковых гидроксогрупп располагаются в области слабого поля относительно сигналов моноядерных нитратокомплексов, при этом установленная эмпирическая закономерность позволяет оценить величины химических сдвигов для ядер платины в конкретных полиядерных комплексах.

Растворение солей полиядерных нитратокомплексов в воде приводит к быстрому гидролизу и поликонденсации с образованием осадка  $\text{PtO}_2$ . Таким образом, не удастся получить соответствующие биядерные или полиядерные акваионы платины(IV). Однако, процесс поликонденсации может быть подавлен в сильнощелочной среде, как это было отмечено в разделе о гидроксокомплексах родия(III). Действительно, в крепких растворах щелочей (KOH, 2M) соль  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  полностью растворяется с образованием раствора, в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  которого наблюдается только один сигнал при 3600 м.д (**Рисунок 135б**). Положение сигнала согласуется со значением найденным ранее

Т. Appleton с коллегами для биядерного аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{2-}$  (3586 м.д.) полученного из продукта окисления  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$  пероксидом водорода [227].



**Рисунок 135.** Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  растворов солей  $[\text{H}_3\text{OC-18-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  (а) и  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  (б) в 2,0 М КОН, а также азотнокислого раствора платины(IV) после его испарения и растворения полученного продукта в 2,0 М КОН (в)

Растворение в аналогичной среде (2М КОН) аддукта  $[\text{H}_3\text{OC-18-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  приводит к раствору, в спектре которого (**Рисунок 135а**), наряду с синглетным сигналом аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{2-}$  (3600 м.д.), наблюдаются два сигнала при 3837 и 4080 с типичной «квази-триплетной» тонкой структурой (соотношение компонент около 8:17:8). Эти сигналы однозначно соответствуют двум неэквивалентным центрам платины  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_3\}$  и  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_4(\text{OH})_2\}$  в комплексе  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{OH})_{10}]$ . Сильнощелочные растворы полиядерных комплексов стабильны по крайней мере в течение нескольких дней и их спектры не демонстрируют тенденции к деградации полиядерных гидроксокомплексов.

Еще более интересный результат наблюдался при введении выдержанного в течение 24 часов азотнокислого раствора платины в избыток щелочи. В спектре образующегося

раствора (**Рисунок 135в**) регистрируются сигналы анионов  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  и  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{2-}$  (сигналы анионных комплексов несколько сдвинуты относительно приведенных выше вследствие высокого ионного фона возникающего при нейтрализации азотной кислоты), четырёхъядерного комплекса  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{OH})_{10}]$ , а также синглетный при 3855 м.д [326].

Наиболее вероятной симметричной формой, отвечающей последнему сигналу, является трёхъядерный анион  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})_3(\text{OH})_9]^-$ , поскольку положение этого сигнала практически совпадает с таковым для центров  $\{\text{Pt}(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_3\}$  в четырёхъядерном комплексе). Этот эксперимент доказывает, что моноядерные нитратокомплексы платины, а также олигоядерные комплексы с числом ядер платины от 2 до 4, являются доминирующими формами существования платины в свежеприготовленных азотнокислых растворах гидроксида платины.

В ходе описанных выше экспериментов явно обозначилась разница в химическом поведении гомолептического аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  и полиядерных комплексов. В то время как растворы соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в различных органических растворителях устойчивы, полиядерные комплексы быстро разрушаются. Несмотря на эти различия, хорошая растворимость солей  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+\text{C-18-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  в органических растворителях в сочетании с обсужденной выше невысокой термической стабильностью делают их удобной альтернативой коммерческим препаратам «нитрата платины» в качестве предшественников для нанесения платины и приготовления гетерогенных катализаторов. Следующий раздел посвящен описанию разработки методов нанесения платины на поверхность различных носителей, в чем немаловажную роль играет различие в реакционной способности  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  и полиядерных комплексов.

### **5.5.3. Хемосорбция нитратокомплексов платины на различные носители.**

Для нанесения активного компонента катализаторов, в частности платины, применяется три четко разделимых растворных метода: а) пропитка раствором активного компонента (по влагоемкости) с последующим испарением растворителя, б) сорбция активного компонента из раствора, в) осаждение (с участием вспомогательного реагента или высаливателя) активного компонента на носитель. В отличие от методов б) и в), пропиточный подход подразумевает удаление избыточного растворителя из композита, что является энергозатратной процедурой, а кроме того, поскольку активный компонент не зафиксирован на поверхности носителя, он может образовывать частицы собственных фаз, не связанных с носителем. Серьезным преимуществом «нитрата платины» как реагента для

нанесения является его высокое сродство к различным носителям, которое, судя по всему, обусловлено хемосорбцией комплексных форм на поверхность.

Для индивидуальных нитратокомплексов  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  или  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  можно ожидать аналогичного поведения, поскольку за счет лабильности нитратолигандов они теоретически могут взаимодействовать с реакционноспособными группами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности оксидного носителя с закреплением платинового комплекса на поверхности, согласно следующими уравнениями (125, 126).

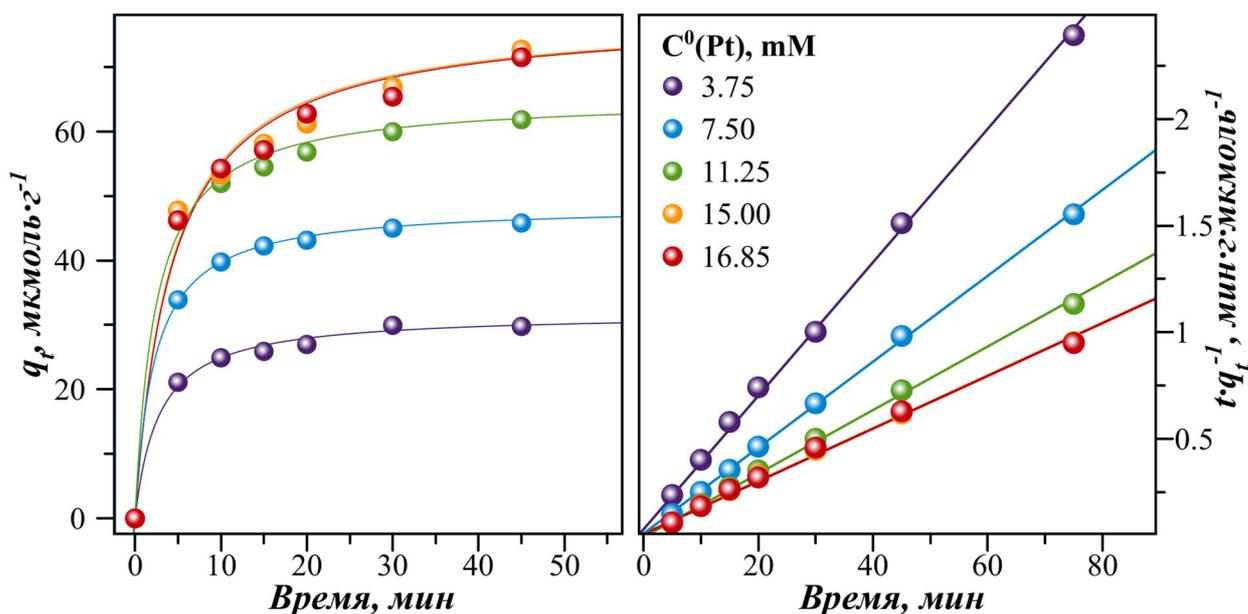


Для исследования сорбции нитратокомплексов платины (IV) использовали высокодисперсные (80-300 м<sup>2</sup>/г) порошки оксидов, которые традиционно нашли применение в катализе в качестве материалов носителей:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . Процесс сорбции комплексов платины из ацетоновых растворов солей  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  и  $[\text{H}_3\text{O}^+\text{C-18-C-6}]_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  контролировали с помощью ЭСП по уменьшению интенсивности поглощения на длине волны 345 нм [331], где расположен край ППЗ нитратокомплексов, а поглощением ацетона можно пренебречь (см. **Рисунок 130**).

Гомолептический нитратокомплекс  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  не сорбируется на выбранные материалы в течение разумного времени наблюдения (12 часов). Исследование раствора после такого взаимодействия методом ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  выявило в спектре только сигнал исходного комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ . Этот результат понятен с учетом упомянутой выше инертности  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  комплекса. Поскольку замещение нитратолигандов в  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  происходит медленно, сорбция этого вещества может происходить только путем простого электростатического связывания с положительно заряженной поверхностью  $\text{CeO}_2$ . Однако электростатическая сорбция анионных комплексов платины из ацетоновых растворов их солей должна быть затруднена из-за апротонной природы этого растворителя (отсутствие достаточной поверхностной зарядки) и сильной ассоциации ионов (образование прочных ионных пар) в таких средах. Например, при взаимодействии ацетонового раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$  с тем же носителем сорбции платины также не наблюдается.

С другой стороны, эффективная сорбция платины на оксидные носители наблюдалась для ацетонового раствора соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ , содержащего димерный анион  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  (**Рисунок 136**). Чтобы исключить какие-либо побочные процессы, происходящие в растворе (как упоминалось выше), все эксперименты проводились со свежеприготовленным раствором, и данные собирались только в течение 60 мин после

приготовления раствора. Во всех случаях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) наблюдалась быстрая адсорбция платины в течение первых 30 мин, после чего кривая сорбции выходит на плато. При использовании ацетона в качестве элюента десорбция платины не была обнаружена, однако, при обработке полученных композитов комплексообразователями ( $\text{KI}$ ,  $\text{HCl}$ ) платина переходит в раствор.



**Рисунок 136.** Кривые сорбции  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  на  $\text{CeO}_2$  и их анаморфные представления в координатах реакции псевдо-второго порядка (127). Цветами обозначены кривые для различных стартовых концентраций комплекса (ммоль/л), обозначенных в легенде

Обработка кривых сорбции (**Рисунок 136**)  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  показала, что кинетика данного процесса из всех опробованных моделей (псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, диффузии внутри частиц и модели Еловича) наиболее точно описывается моделью псевдо-второго порядка (127),

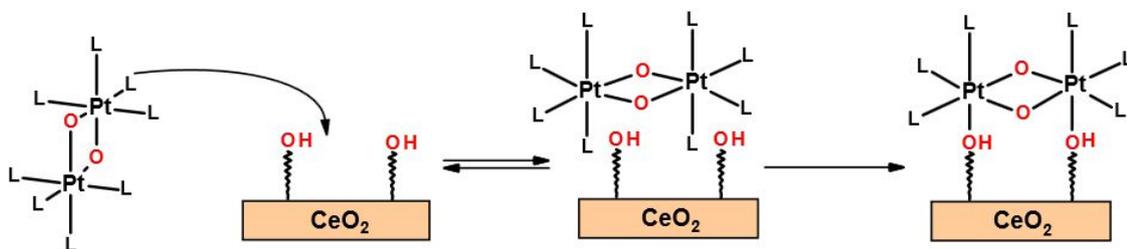
$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (127)$$

где  $k_2$  константа скорости ( $\text{г} \cdot \text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ),  $q_e$  максимальная сорбция при данной концентрации ( $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ),  $q_t$  ( $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) - количество сорбированного комплекса в момент  $t$  (**Таблица 25**). Такое поведение говорит о том, что каждый димерный комплекс участвует во взаимодействии с двумя сорбционными центрами на поверхности оксида [340]. Следовательно, адсорбция димерного аниона  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  на оксидах может быть интерпретирована как процесс химической сорбции, включающий присоединение комплексов платины посредством образования связей  $\text{M-O-Pt}$  с реакционноспособными группами  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности носителя (125, 126).

**Таблица 25.** Параметры модели псевдо-второго порядка (127) для сорбции платины на  $\text{CeO}_2$  из растворов соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в ацетоне

Стартовая концентрация (мМ)	$k_2 \times 10^{-3}$ (г·мкмоль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> )	$q_e$ (г·мкмоль <sup>-1</sup> )	$R^2$
3,75	11,0±2,0	32±1	0,998
7,50	53,1±2,4	48±1	1,000
11,25	108,5±10,8	65±1	1,000
15,00	104,1±18,7	79±2	0,997
16,85	105,0±16,8	77±1	0,995

В отличие от инертного гомолептического комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , мостиковые гидроксолиганды в  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  лабилизируют терминальные  $\text{NO}_3^-$  группы в отношении замещения и обеспечивают сорбцию этого комплекса на поверхности оксидов по механизму, показанному на **Рисунке 137**.

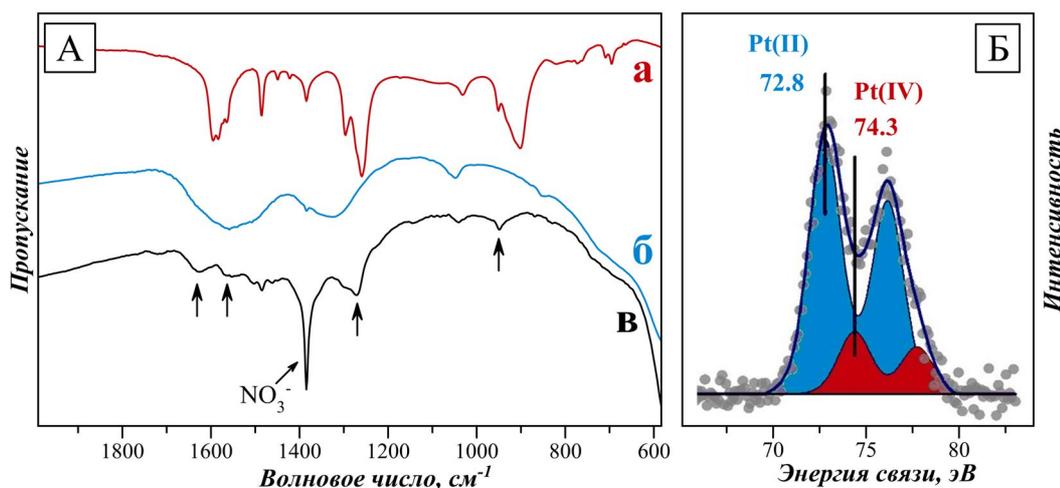


**Рисунок 137.** Предполагаемый механизм сорбции  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  на поверхности  $\text{CeO}_2$ . Нитратолиганды обозначены как L, а заряды опущены

При большом избытке комплексных частиц в растворе, максимальное количество сорбируемой платины ( $q_e$ ), а также максимальная скорость сорбции зависят от выбранного материала носителя и его метода приготовления, поскольку процесс сорбции определяется концентрацией активных групп, которые могут связывать комплексы платины. Например, для оксида церия, приготовленного термоллизом нитрата церия, максимальные значения достигаются для образцов, полученных при 350-450°C и составляет около 80 мкмоль/г, что соответствует 2,7 мас.%. Образцы  $\text{CeO}_2$  приготовленные при более высокой и более низкой температуре, имеют меньшую емкость, что с одной стороны связано с уменьшением удельной поверхности, а с другой – с блокированием поверхности неразложившимися нитратными группами.

В ИК-спектрах оксидных материалов после сорбции нитратокомплексов обнаруживаются сигналы, соответствующие валентным колебаниям  $\nu(\text{N}=\text{O})$  свободного нитрат-иона (1380  $\text{cm}^{-1}$ ), координированным нитратолигандам при 1550, 1300 и 950  $\text{cm}^{-1}$ , а также деформационные колебания  $\delta(\text{CH}_3)$  катионов  $\text{Me}_4\text{N}^+$  при 1487 и 1385  $\text{cm}^{-1}$  (**Рисунок 138А**). По данным рентгенофотозлектронной спектроскопии (**Рисунок 138Б**),

сорбированные частицы содержат платину в двух состояниях: 2+ и 4+, что связано с частичным восстановлением осажденных форм платины(IV) органическим растворителем.



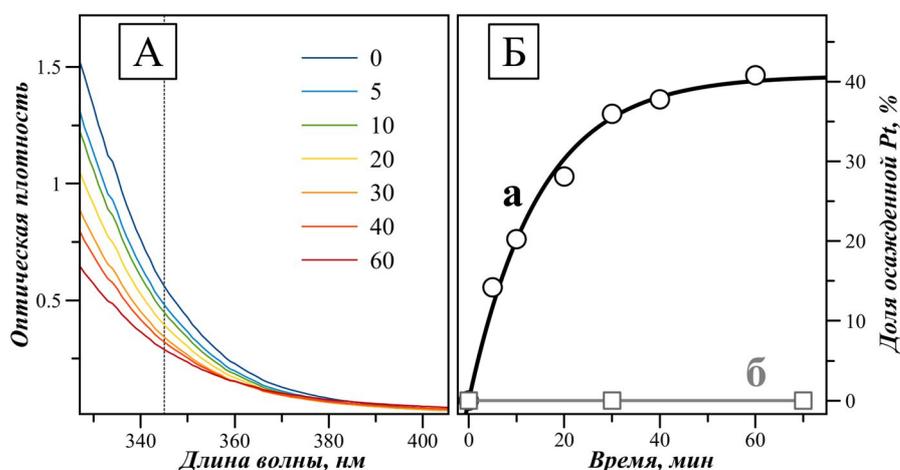
**Рисунок 138.** (А) Сравнение ИК-спектров соли  $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$  (а), диоксида церия (б) и продукта сорбции димерного комплекса на него (в). (Б) РФЭС спектр в области Pt(4f), материала, полученного сорбцией димерного комплекса на диоксид церия  $SeO_2$  (2 мас.% Pt)

Сорбция четырёхъядерного комплекса  $[Pt_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_4(NO_3)_{10}]$  протекает с более высокой скоростью, чем сорбция димера. При добавлении оксидного носителя в раствор соли  $(18-crown-6 \cdot H_3O)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8][Pt_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_4(NO_3)_{10}]$  ( $Pt_2 \cdot Pt_4$ ) наблюдалось резкое снижение поглощения с последующим более пологим спадом, соответствующим сорбции димерного комплекса [341]. Таким образом, вследствие более высокой лабильности, тетрамер сорбируется значительно быстрее димера, и поверхность оксида церия будет обогащена тетрамером. Более того, если количество тетрамера в стартовом растворе соли превышает сорбционную емкость носителя, то полученный материал преимущественно содержит продукты сорбции тетрамера, в то время как димерный комплекс и продукты его сольволиза остаются в растворе.

Хемосорбция полиядерных нитратокомплексов платины, как и в случае нитратокомплексов палладия, не протекает на диоксиде кремния, что предположительно связано с отсутствием групп подходящей кислотности. В то же время, димерный комплекс может быть сорбирован другими неоксидными носителями. Например, эксперименты с графитоподобным нитридом углерода ( $g-C_3N_4$ ) показали, что этот материал может сорбировать вплоть до 2 вес. % платины из ацетонового раствора  $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ . Кинетика процесса сорбции хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка (22) с величиной  $q_e = 20,6$  мкмоль/г [342].

### 5.5.3.1. Фотоактивация $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$

Как было указано во вступительной части предыдущего раздела, анион  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  обладает высокой стабильностью в органических растворителях, и попытки закрепить его на поверхности оксидных носителей с помощью хемосорбции не увенчались успехом. Мы предположили, что активация аниона  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  может происходить при облучении видимым светом - ведь фоточувствительность комплексов Pt(IV) широко известна [317,343]. Действительно, эксперименты показали (**Рисунок 139**), что при облучении светодиодным источником (455 нм) суспензии оксидных носителей ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ) в растворе соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  в ацетоне приводит к необратимому осаждению платины на поверхности, обнаруживаемому по уменьшению поглощения раствора при 345 нм [344].

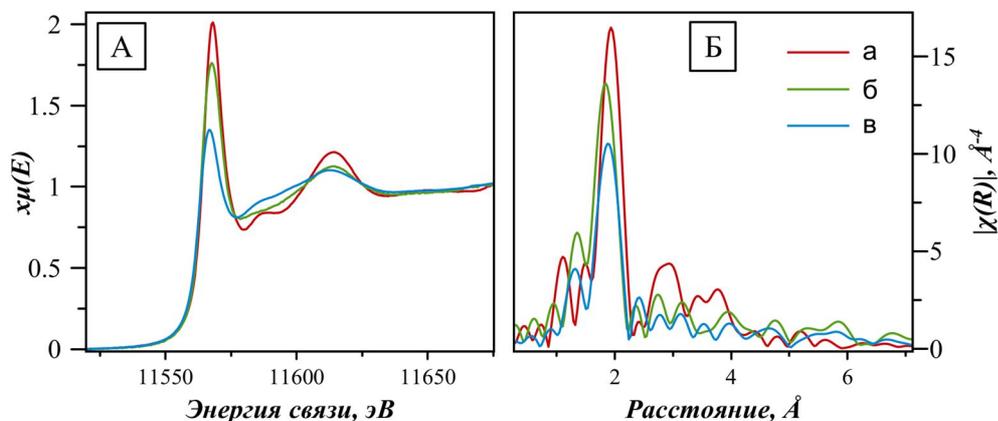


**Рисунок 139.** (А) Спектры надосадочной жидкости, отобранной из суспензии  $TiO_2$  (P25) в ацетоновом растворе соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  в процессе облучения суспензии синей светодиодной лампой (455 нм);  $C^0(Pt) = 6,8$  mM (5 мл, 250 мг  $TiO_2$ ), указано время отбора пробы в минутах. (Б) Доля платины, осажденная на  $TiO_2$  из указанного раствора (а) при облучении светодиодной лампой (условия соответствуют рисунку А) и (б) без облучения

Спектр диффузного отражения оксидных материалов после процесса обнаруживает дополнительную полосу поглощения около 400 нм, что свидетельствует в пользу осаждения платины в ионном состоянии, подобном исходному нитратокомплексу, а не в виде металлических наночастиц. Согласно данным XANES спектроскопии (интенсивность белой линии, **Рисунок 140А**) эффективная степень окисления платины в полученных композитах составляет около +3 (ниже +4 и выше 2+).

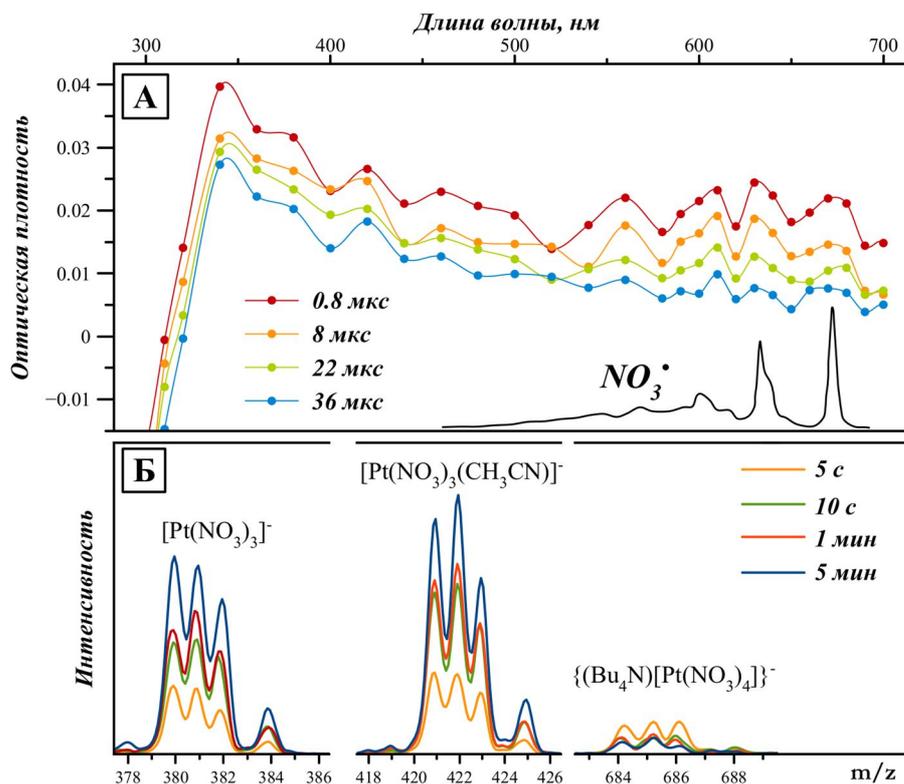
Анализ спектров EXAFS (**Рисунок 140Б**) полученных материалов показал, что локальное атомное окружение платины в осажденных формах платины в среднем состоит из 5 атомов кислорода, расположенных на расстоянии 2,0 Å. Такое значение координационного числа согласуется с частичным восстановлением платины при

фотоосаждении. Количество платины, осаждаемой в ходе фотоиницируемого нанесения, растет со временем облучения и выходит на плато. Например, по данным ААС, с помощью предлагаемого подхода на диоксид титана (TiO<sub>2</sub> P25) удастся нанести максимум около 1,4 мас.% платины после 1 часа облучения суспензии.



**Рисунок 140.** (А) Спектры XANES и (Б) спектры EXAFS (взвешенные по  $k^3$  Фурье-преобразования) на краю PtL<sub>3</sub> полученные для соли (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (а), катализатора 1PtO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (б) и Pt(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (в)

Фотосенсибилизирующие свойства оксида (например TiO<sub>2</sub> или CeO<sub>2</sub>) не играют жизненно важной роли в процессе осаждения, как следует из успешного осаждения платины из раствора (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] в ацетоне на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под действием света. Таким образом, осаждение платины на оксидные материалы из растворов, содержащих [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> происходит посредством перехода этого иона в активное состояние. Для выяснения природы этого активного состояния совместно с коллегами из Института химической кинетики и горения была предпринята серия экспериментов по исследованию фотолиза комплекса методами сверхбыстрой спектроскопии (флеш-фотолиза) в пикосекундном и микросекундном диапазонах времен [345,346]. Было обнаружено, что при облучении [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> ультрафиолетовым излучением в ацетонитрильном растворе образуется радикал NO<sub>3</sub><sup>•</sup>, надежно детектируемый по характерному спектру поглощения при 570–700 нм (**Рисунок 150А**), а также неизвестные формы платины, поглощающие в диапазоне 350–500 нм.



**Рисунок 141.** (А) Разностный спектр для частиц, возникающих при флеш-фотолизе ( $\lambda = 3220$  нм) раствора соли в ацетонитриле, для сопоставления показан спектр радикала  $\text{NO}_3^\bullet$  в газовой фазе, по данным [347]. (Б) Фрагменты электроспрей масс-спектра (отрицательная мода) раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в ацетонитриле после облучения светодиодным источником света ( $\lambda_{\text{макс}} = 420$  нм) в течении 5, 10, 60 и 300 с

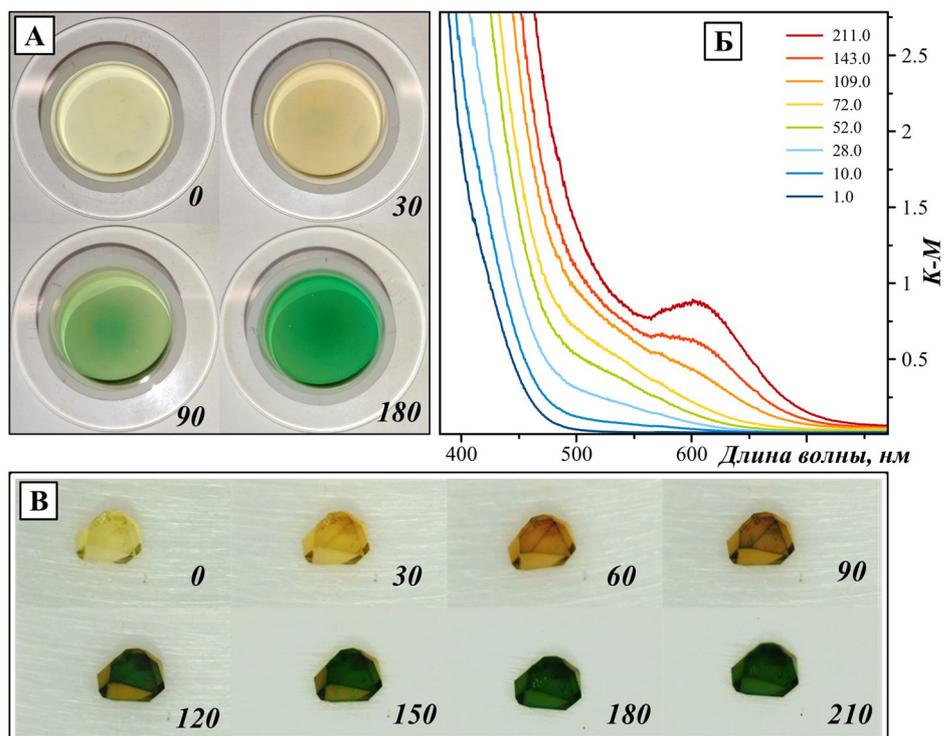
Учитывая образование нитратного радикала, можно прийти к выводу, что под действием света происходит гомолитический разрыв связи Pt-O в анионе  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  с образованием комплекса платины(III) (128).



Исходя из полученных кинетических данных, было установлено, что образующийся анион  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  в микросекундном диапазоне времен претерпевает ряд превращений, включающих его восстановление с образованием комплексов платины(II). Такие продукты ( $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_3]^-$  и  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO}_3)_3]^-$ ) были зарегистрированы в масс-спектрах раствора  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  после стационарного фотолиза (Рисунок 141Б).

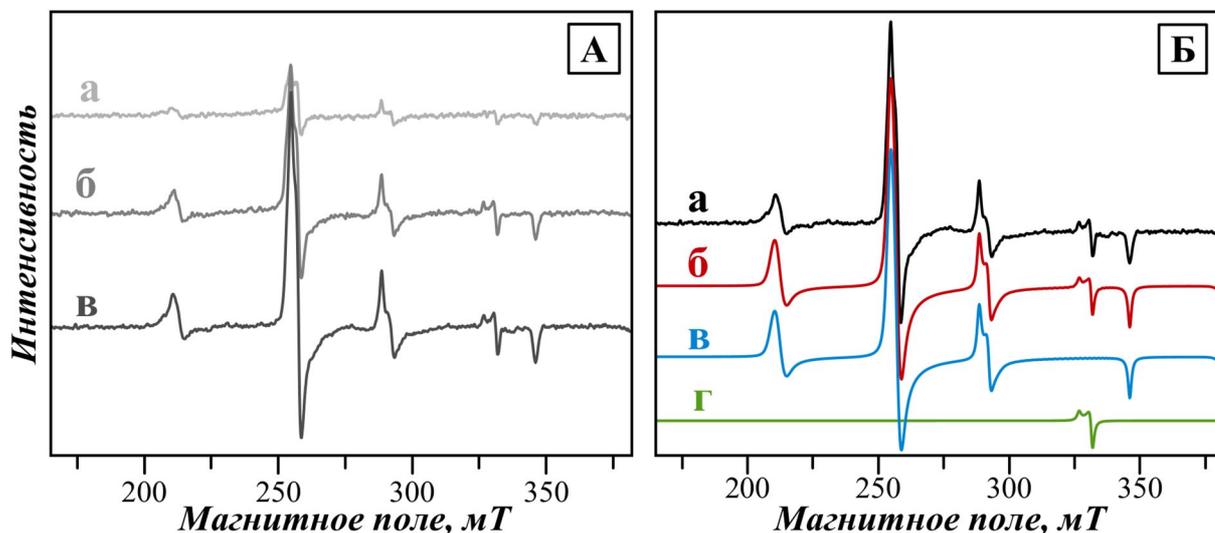
При облучении порошка или крупных кристаллов соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  мощным источником света, с длиной волны 455 нм (полупроводниковый лазер или мощный светодиод) и меньше, первоначально происходит их потемнение с постепенным переходом окраски в светло-коричневую (Рисунок 142А, В) [348]. В спектре диффузного отражения

соли растёт поглощение в области 350-500 нм, что согласуется со спектром промежуточных платиновых форм, образующихся при флеш-фотолизе раствора соли (**Рисунок 142Б**).



**Рисунок 142.** Изменение цвета порошка (**А**) и монокристалла (**В**) соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  при облучении их светодиодным источником света ( $\lambda_{\text{макс}} = 455 \text{ нм}$ ). (**Б**) Изменение спектра диффузного отражения порошка соли при облучении указанным источником света. На всех рисунках время облучения указано в минутах

Непосредственно после облучения порошков  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  их спектр ЭПР включает два сигнала (**Рисунок 143**). Наиболее интенсивный из них относится к иону  $\text{Pt}^{3+}$  ( $5d^7$ ,  $S=1/2$ ) и сопровождается характерными сателлитами, возникающими из-за взаимодействия с ядерным спином  $^{195}\text{Pt}$  ( $I=1/2$ , естественное содержание 33,8%).



**Рисунок 143.** (А) Спектры ЭПР комплексной соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  после облучения светодиодным источником с длиной волны 455 нм в течение (а) 30 мин, (б) 80 мин и (в) 120 мин. (Б) спектр ЭПР комплексной соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  после облучения в течение 40 мин (а), симуляция спектра (б), представляющая собой сумму компонентов, которые соответствуют частицам  $\text{Pt}^{3+}$  (в) и органическому радикалу (г)

Профиль сигналов идентичен таковому в спектре парамагнитных частиц  $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5]^{2-}$ , образующихся при механохимической обработке соли  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  [319]. Спектр частиц  $\text{Pt}^{3+}$ , образующихся при фотолизе соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ , описывается спин-гамильтонианом (129) со значениями g-тензора  $g_{xx}=2,58(1)$ ,  $g_{yy}=2,61(1)$ ,  $g_{zz}=1,92(1)$ , и А-тензора  $A_{xx}=2835(15)$  МГц,  $A_{yy}=2790(15)$  МГц,  $A_{zz}=2270(15)$  МГц, ( $\beta$  - Магнетон Бора,  $H$  - магнитное поле, g- и А-тензоры параллельны друг другу). Форма спектра указывает на квадратно-пирамидальную геометрию частиц  $\text{Pt}^{3+}$ .

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \mathbf{g} \mathbf{H} + \hat{S} \mathbf{A} \hat{I} \quad (129)$$

Простейшей моделью для объяснения этого сигнала является образование аниона  $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  посредством реакции (128). Теоретический расчет ЭПР спектра в рамках ТФП (неограниченный метод Кона-Шэма в приближении ZORA с учетом спин-орбитального взаимодействия) для предварительно оптимизированной геометрии молекулы  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  дает достаточно близкие к наблюдаемым значения параметров для тензоров спин-спинового взаимодействия ( $g_{xx}=2,53$ ,  $g_{yy}=2,59$ ,  $g_{zz}=1,92$ ,  $A_{xx}=2501$  МГц,  $A_{yy}=2528$  МГц,  $A_{zz}=2077$  МГц). Собственные векторы g- и А-тензоров почти коллинеарны с углами разориентации менее  $7^\circ$  и примерно соответствуют направлениям Pt-O искаженной квадратной пирамиды. Как и ожидалось для иона  $d^7$  с квадратно-пирамидальной конфигурацией, наблюдается основное состояние  $d_{z^2}$  со  $S=1/2$ , при этом ось z лежит приблизительно вдоль оси пирамиды.

В то же время, второй компонент спектра соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  после облучения относится к радикалу со  $S=1/2$  (спин-гамильтониан  $\hat{H} = \beta \hat{S} \mathbf{g} \mathbf{H}$ , с  $g_{xx} = g_{yy} = 2,00(1)$ ,  $g_{zz}=2,03(1)$ ) без сверхтонкой структуры, характерной для атома азота, и, таким образом, не может принадлежать радикалу  $\text{NO}_3^\bullet$ . Анализ совокупности спектральных данных (ЭПР, КР, ИК) позволил определить, что этот сигнал относится к углерод-центрированному радикалу, образующемуся в результате взаимодействия радикала  $\text{NO}_3^\bullet$  с катионами тетрабутиламмония. Таким образом, кристаллическая структура выступает в качестве матрицы, стабилизирующей анионы  $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ , одновременно поглощая активные радикалы  $\text{NO}_3^\bullet$ . Аналогично, спектр аниона  $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ , был зарегистрирован при облучении солей  $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $(\text{PipH}_2)[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $(\text{H}_2\text{DC})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ .

Продолжительное облучение  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  приводит к переходу окраски образцов из коричневой в зеленую (**Рисунок 142**), что в спектрах поглощения выражается в появлении полосы поглощения при 620 нм. По данным спектроскопии ЭПР и теоретического моделирования, этот процесс обусловлен образованием димерных комплексов платины со смешанной валентностью Pt(III)-Pt(IV).

Таким образом, полученная совокупность данных о фотохимии  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , свидетельствует о том, что наиболее вероятный механизм, ответственный за его фотоактивацию, включает разрыв связи Pt-ONO<sub>2</sub> с образованием реакционноспособного 5-координированного промежуточного соединения  $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  и радикала NO<sub>3</sub><sup>•</sup>.

## 5.6. Применение нитратокомплексов платины

### 5.6.1. Приготовление гетерогенных катализаторов с использованием нитратокомплексов платины(IV) и их исследование

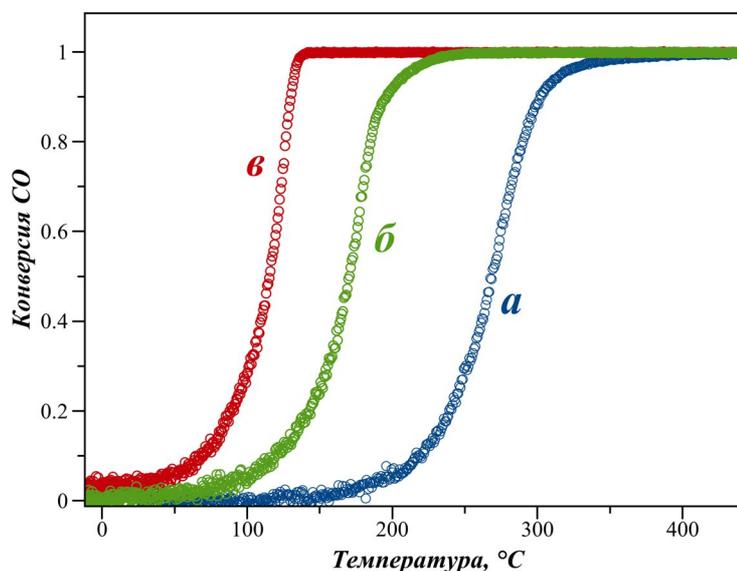
#### 5.6.1.1. Окисление угарного газа на катализаторах PtO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>

Поскольку наиболее востребованным применением коммерческих азотнокислых растворов платины(IV) является приготовление катализаторов для нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, оценка применимости индивидуальных нитратокомплексов в этом качестве имеет важное практическое значение. Одним из факторов обуславливающих высокую токсичность выхлопных газов является наличие в них монооксида углерода, который даже в очень низких концентрациях CO (30–50 ppm) во вдыхаемом воздухе может привести к серьезным нарушениям работы организма, вплоть до смертельной опасности, возникающей при его содержании выше 0,1%. Особый интерес вызывают материалы обеспечивающие каталитическое окисление монооксида углерода при комнатной и более низких температурах, но сохраняющие активность после высокотемпературной обработки. В ранее опубликованных исследованиях [349–353] для диспергированной в ионной (окисленной MO<sub>x</sub>) форме платины на поверхности оксида церия обнаружена низкотемпературная активность в реакции окисления угарного газа с температурой полуконверсии (T<sub>50%</sub>) около 100–150°C [349,353] в условиях приближенных к реальному функционированию ТМК (GHSV>150 000 ч<sup>-1</sup>). В связи с этим, мы сосредоточились на изучении возможности приготовления катализаторов из семейства Pt-CeO<sub>2</sub> с возможно более низкой температурой зажигания и полуконверсии.

Хемосорбцией на CeO<sub>2</sub> (получен термоллизом нитрата церия при 450°C) из раствора соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в ацетоне с последующим прокаливанием на воздухе был приготовлен катализатор содержащий 2 вес.% платины и обозначенный далее как PtO<sub>x</sub>(Pt<sub>2</sub>)/CeO<sub>2</sub>. Для сравнения, в аналогичных условиях были приготовлены катализаторы

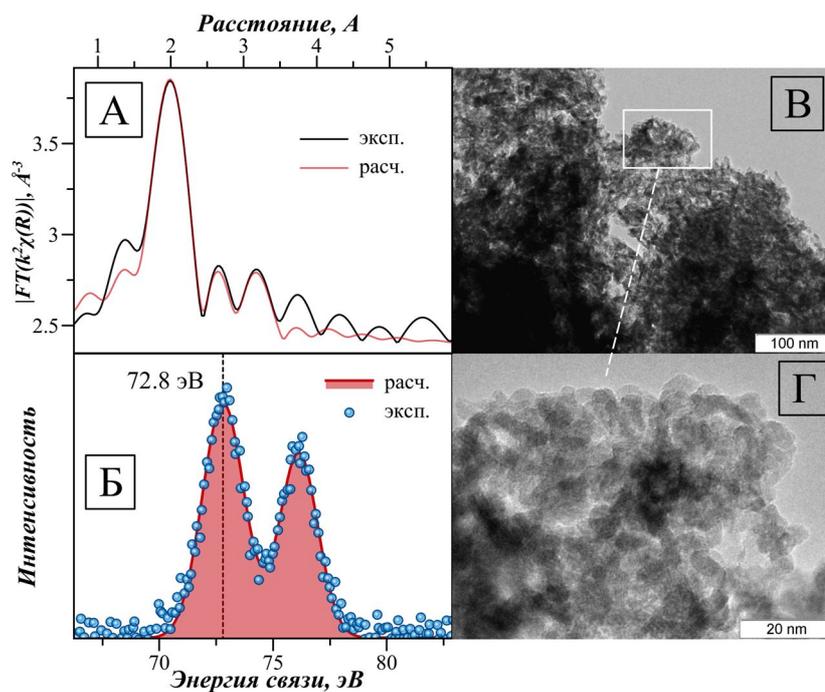
$\text{PtO}_x(\text{NO}_3)/\text{CeO}_2$  и  $\text{PtO}_x(\text{Cl})/\text{CeO}_2$  с использованием азотнокислого раствора платины (коммерческий нитрат платины) и гексахлороплатиновой кислоты соответственно, в качестве стартового реагента [331].

В реакции окисления CO (0,2 об.% CO, 1,0 об. %  $\text{O}_2$ ) при высокой объемной скорости потока реакционной смеси ( $240000 \text{ ч}^{-1}$ ) 50%-ная конверсия CO достигается уже при температуре около  $110^\circ\text{C}$  ( $T_{50\%} = 110^\circ\text{C}$ ) при использовании катализатора  $\text{PtO}_x(\text{Pt}_2)/\text{CeO}_2$  (Рисунок 144). Это существенно ниже значений полученных для катализаторов  $\text{PtO}_x(\text{NO}_3)/\text{CeO}_2$ , ( $T_{50\%} = 160^\circ\text{C}$ ) и  $\text{PtO}_x(\text{Cl})/\text{CeO}_2$  ( $T_{50\%} = 275^\circ\text{C}$ ), что в последнем случае связано, конечно, с отравляющим действием галогенид-ионов.



**Рисунок 144.** Температурные зависимости конверсии CO для катализаторов  $\text{PtO}_x(\text{Pt}_2)/\text{CeO}_2$  (а),  $\text{PtO}_x(\text{NO}_3)/\text{CeO}_2$  (б) и  $\text{PtO}_x(\text{Cl})/\text{CeO}_2$  (в)

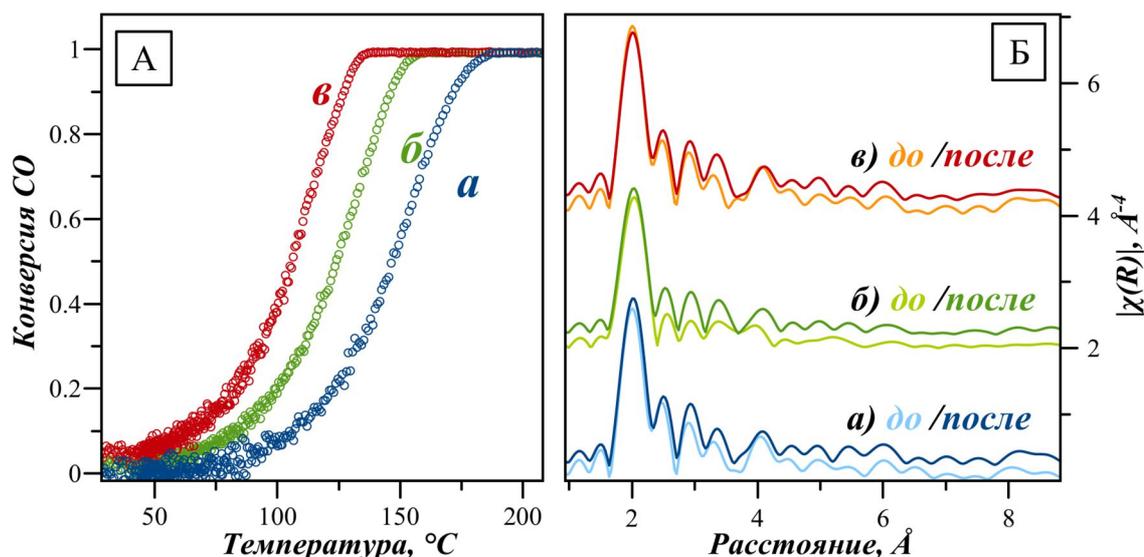
Сравнение активности в реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  катализаторов, полученных из «нитратных» предшественников, показывает заметное снижение энергии активации ( $E_a$ ), для  $\text{PtO}_x(\text{Pt}_2)/\text{CeO}_2$ , (6,8 ккал/моль) по сравнению с  $\text{PtO}_x(\text{NO}_3)/\text{CeO}_2$  (9,1 и 14,3 ккал/моль). Изучение катализатора  $\text{PtO}_x(\text{Pt}_2)/\text{CeO}_2$  после реакции методом РФЭС (Рисунке 145Б) показало, что платина находится в степени окисления +2, однако, наблюдаемое значение  $E_b(\text{Pt}_{4f_{7/2}})$  (72,8 эВ) несколько сдвинуто относительно этой величины для оксида PtO. Сопоставление данных XANES для  $\text{PtO}_x(\text{Pt}_2)/\text{CeO}_2$  с образцами сравнения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  указывает на то, что степень окисления платины находится между +2 и +4.



**Рисунок 145.** Спектр EXAFS (взвешенные по  $k^2$  Фурье-преобразования) на краю PtL<sub>3</sub> (А), РФЭС спектр в области уровня Pt(4f) (Б) и микрофотографии ПЭМ (В, Г) катализатора PtO<sub>x</sub>(Pt<sub>2</sub>)/CeO<sub>2</sub> после функционирования в условиях реакции окисления СО

Наличие на кривых радиального распределения, полученных методом EXAFS для атомов платины в образце PtO<sub>x</sub>(Pt<sub>2</sub>)/CeO<sub>2</sub>, пиков в диапазоне 3-3,5 Å (Рисунке 145А), соответствующих контактам Pt...Pt, вызвано сохранением биядерной структуры платиновых частиц и/или их дальнейшей агрегацией. По данным РФА и электронной микроскопии, платина не образует на поверхности носителя выраженных фаз. В совокупности, все это приводит к выводу, что в составе катализатора PtO<sub>x</sub>(Pt<sub>2</sub>)/CeO<sub>2</sub> платина существует в виде субнанометровых частиц, в которых имеет степень окисления от +4 до +2. Эти частицы (вероятно с олигодерной структурой) включены в поверхностный слой носителя CeO<sub>2</sub>.

Сопоставление активности катализаторов PtO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> приготовленных из моноядерного [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, биядерного [Pt<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> и четырехядерного [Pt<sub>4</sub>(μ<sup>3</sup>-OH)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>] нитратных комплексов выявило монотонное снижение величины T<sub>50%</sub> с увеличением размера комплекса (Рисунок 146А). Несмотря, однако, на заметные отличия в активности, локальная атомная структура платины в этих катализаторах по данным метода EXAFS отличается слабо (Рисунок 146Б). Фиксируются лишь небольшие отличия в функции радиального распределения в области расстояний от 3 до 4 Å.



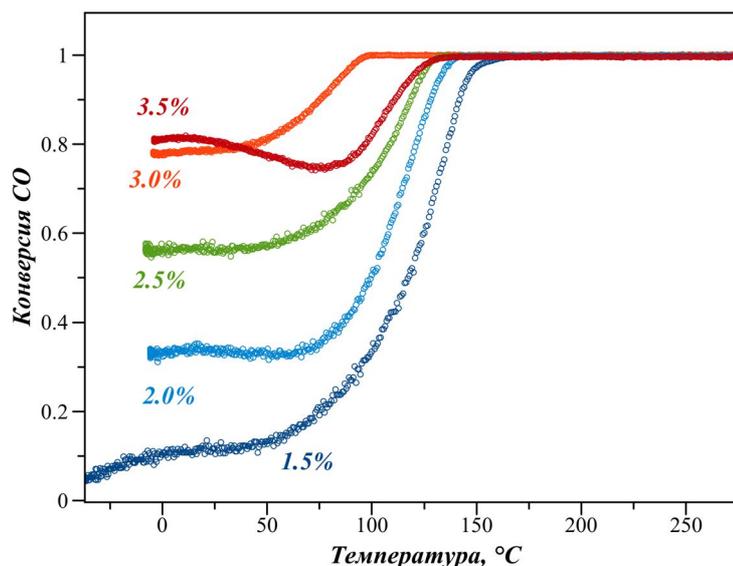
**Рисунок 146.** (А) Температурная зависимость конверсии СО катализаторами Pt/CeO<sub>2</sub>, полученными хемосорбцией платины на CeO<sub>2</sub> из растворов солей (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (а), (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] (б) и (18-crown-6·H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>][Pt<sub>4</sub>(μ<sup>3</sup>-OH)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>] (в); содержание платины во всех случаях составляет 0,5% масс. (Б) Спектры EXAFS (взвешенные по k<sup>3</sup> Фурье-преобразования) на краю PtL<sub>3</sub>, зарегистрированные для катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub> до и после функционирования в условиях каталитического процесса

Независимо от использованного прекурсора (моноядерного или олигоядерного), структура платиновых форм в образующихся катализаторах очень близкая и определенно представляет собой полиатомные агломераты с ориентировочным числом атомов платины 4-6. Исходя из данных EXAFS, спектроскопии КР и РФЭС можно утверждать, что платина в полученных катализаторах находится в форме оксо-кластеров Pt<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, связанных поверхностью носителя посредством связей Pt-O-Ce. В данном случае под обозначением “O” подразумеваются O-донорные мостиковые лиганды μ-O и μ-OH, а терминальные же лиганды в частицах Pt<sub>n</sub>O<sub>m</sub> могут включать -OH, -OH<sub>2</sub> и -ONO<sub>2</sub> группы. Степень окисления платины в указанных частицах находится между 2+ и 4+. Вполне обоснованным выглядит предположение о частичном наследовании каркаса Pt<sub>n</sub>O<sub>m</sub> из структуры полиядерных соединений предшественников – по крайней мере в случае тетрамерного комплекса. Все это говорит о том, что ключевую роль в образовании тех или иных активных платиновых центров играет поверхность носителя.

Для того чтобы снизить влияние носителя на этапе нанесения активного компонента, был приготовлен оксид церия с поверхностью, обогащенной нитрат-ионами [341]. Он образуется при термолитзе нитрата церия (III) при относительно низкой температуре 220°C, поэтому далее обозначен как “CeO<sub>2</sub>\_220”. Хемосорбция нитратокомплексов на таком

оксиде практически не идет, поскольку нитратные анионы на поверхности оксида блокируют ее, а сами являются неэффективными в функции мостикового лиганда. Это, например, подтверждается появлением сорбционной способности у этого оксида после его промывки смесью воды и ацетона. С другой стороны,  $\text{CeO}_2$ , полученный термолизом  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при более высоких температурах ( $350^\circ\text{C}$ , “ $\text{CeO}_2_{350}$ ”), хемосорбирует платиновые комплексы без какой-либо предварительной обработки.

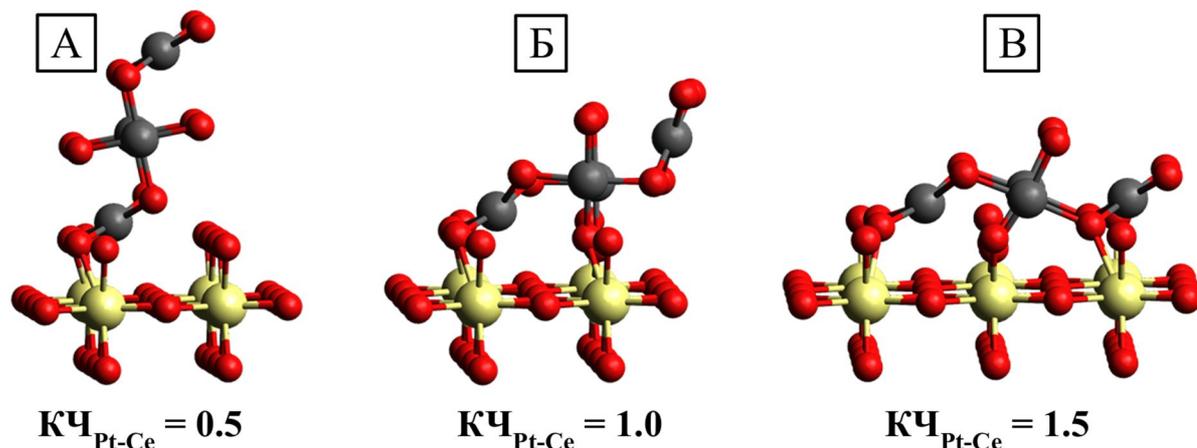
Обнаружилось, что катализаторы, полученные методом пропитки по влагоемкости оксида церия  $\text{CeO}_2_{220}$  раствором соли  $(18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  в ацетоне после их активации (нагревание в реакционной среде до  $300^\circ\text{C}$ ) демонстрируют на кривых конверсии CO плато в диапазоне от 0 до  $50^\circ\text{C}$  с заметной активностью (**Рисунок 147**). Такая низкотемпературная активность обнаруживается у образцов с концентрацией платины выше 1% и при повышении содержания платины величина конверсии растёт, достигая максимального значения около 80% при содержании платины около 3 вес. %.



**Рисунок 147.** Температурная зависимость конверсии CO для катализаторов  $\text{Pt}_4/\text{CeO}_2_{220}$  с содержанием платины 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 и 3,5 вес. %, полученных методом пропитки по влагоемкости носителя  $\text{CeO}_2_{220}$  раствором соли  $(18\text{-crown-6} \cdot \text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8][\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$

Как показало сравнительное исследование с привлечением методов EXAFS и спектроскопии КР, различие в процессах приготовления приводит к тому, что в случае катализаторов, полученных методом хемосорбции, частицы  $\text{Pt}_n\text{O}_m$  оказываются прочно внедрены в поверхностный слой оксида церия (англ. embedded structures; **Рисунок 148В**), а при нанесении нитратокомплексов методом пропитки богатого нитрат-ионами носителя

данные оксо-кластеры имеют значительно более свободное связывание (англ. anchored structures; **Рисунок 148А,Б**).



**Рисунок 148.** Модели различных вариантов закрепления кластеров  $Pt_4O_{12}$  на поверхности  $CeO_2$ . Указаны координационные числа Pt-Ce ( $KЧ_{Pt-Pt} = 2,5$ )

Причина большей реакционной способности слабозакрепленных форм  $Pt_nO_m$  в процессе окисления CO, по всей видимости, кроется в наличии в них группировок Pt-O-Pt, не вовлеченных в связывание с носителем. Как было недавно показано, кислород в таких группировках обладает высокой подвижностью, позволяющей организовать цикл окисления CO исключительно на атомах платины [352]. Тесный контакт структур  $Pt_nO_m$  с оксидом церия все же является необходимым фактором для успешного функционирования данных систем, поскольку позволяет стабилизировать данные оксо-кластеры и способствует их быстрому ре-окислению в каталитическом цикле.

#### 5.6.1.2. Фотокатализаторы для получения водорода

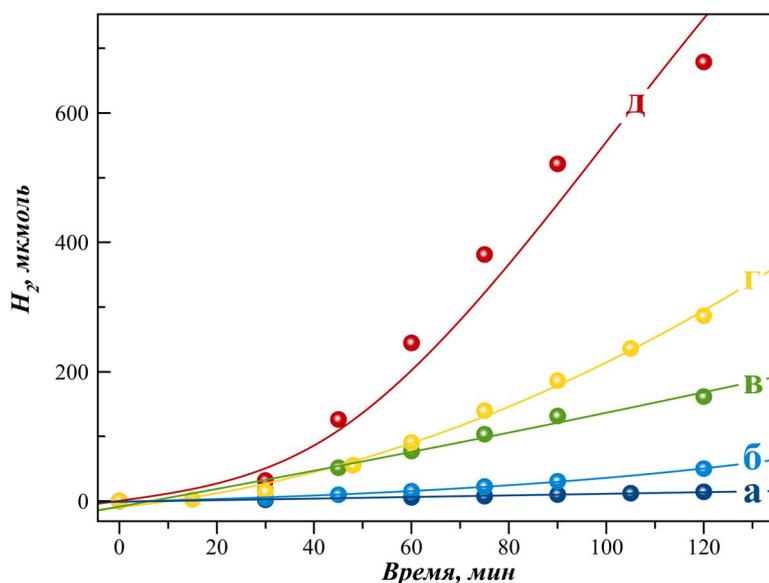
##### 1) Серия фотокатализаторов Pt/TiO<sub>2</sub>

Как уже обсуждалось ранее, обладая высокой устойчивостью в растворах (в органических растворителях), комплекс  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  может быть активирован облучением видимым светом с образованием высокоактивного комплекса  $[Pt(NO_3)_5]^{2-}$ , трансформирующегося в лабильные комплексы платины(II), которые могут быть хемосорбированы на поверхности носителя. Такая комбинация свойств солей  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  позволяет наносить частицы платины на полупроводниковые носители управляемо, постепенно генерируя активные формы платины под действием света.

С использованием метода фотоосаждения из растворов соли  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  в ацетоне была приготовлена серия материалов  $PtO_x/TiO_2$  с различными концентрациями платины (а именно,  $1PtO_x/TiO_2$ ,  $0,5PtO_x/TiO_2$ ,  $0,1PtO_x/TiO_2$ ,  $0,04PtO_x/TiO_2$  и  $0,01PtO_x/TiO_2$ , содержащих от 1 до 0,01 вес.% платины соответственно) [344].

Фотонанесение из растворов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  приводит к осаждению платины в ионном (окисленном) состоянии в форме ассоциатов  $\text{PtO}_x$  (частично имеющих олигодерное строение), в которых платина имеет среднюю степень окисления около 3+. Частицы  $\text{PtO}_x$  прочно связаны с поверхностью  $\text{TiO}_2$  посредством связей Pt-O-Ti, о чем свидетельствует значительное уширение полос в спектре комбинационного рассеяния и синему смещению полосы  $E_g$  по сравнению с чистым оксидом. При исследовании образцов методом ЭМВР и РФА не было обнаружено массивных платиносодержащих частиц, однако, микроанализ (ЭДС), проведенный для различных участков образца, показал равномерное распределение платины по подложке из  $\text{TiO}_2$ .

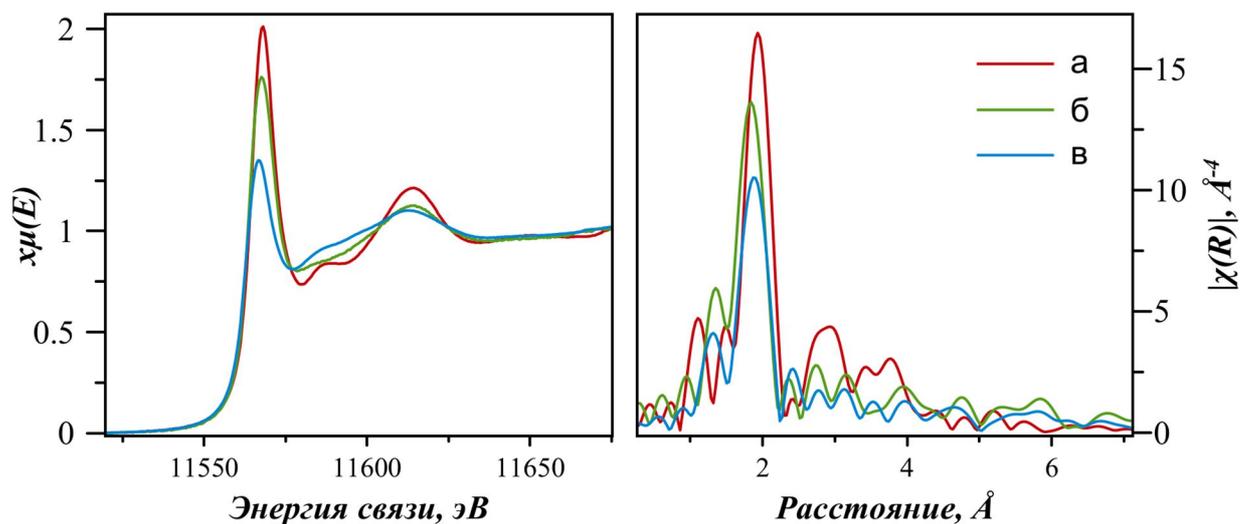
Нанесение таким методом даже 0,01 мас. % платины на поверхность диоксида титана увеличивает скорость образования водорода из водного раствора этанола при облучении ультрафиолетовым светом ( $\lambda = 380$  нм) в 3,6 раза (**Рисунок 149**). Наибольшая активность в реакции выделения водорода (HER) наблюдается у образца 0,1PtO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, а дальнейшее увеличение содержания платины до 1,0% снижает фотокаталитическую активность, что обусловлено усилением рекомбинации носителей заряда [354].



**Рисунок 149.** Кинетические кривые образования водорода из водного раствора этанола (10 об. %) при облучении ультрафиолетовым светом ( $\lambda = 380$  нм) с фотокатализаторами  $\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{PtO}_x/\text{TiO}_2$  содержащими 0,01 (б), 0,05 (в), 0,1 (г) и 0,5 (д) вес.%

Исходные светло-желтые композиты  $\text{PtO}_x/\text{TiO}_2$  в ходе работы катализатора становятся серыми. По данным методов XANES/EXAFS, в ходе этой активации ионные частицы платины, первоначально нанесенные на поверхность  $\text{TiO}_2$ , трансформируются в наночастицы Pt, связанные с поверхностью оксида связями Pt-O-Ti: в спектрах EXAFS наблюдается не только пик Pt-Pt при 2,5 Å (расстояние указано без фазовой поправки),

характерный для ГЦК структуры металлической Pt, но также пик около 1,6 Å, соответствующий связям Pt-O (**Рисунок 150**). Соотношение ионной и металлической платины, полученное по данным XPS и XANES, соответствует частицам платины размером 1-2 нм, с расположенными на поверхности центрами Pt<sup>2+</sup>, которые могут обеспечивать связь частиц с поверхностью диоксида титана посредством связей Ti-O-Pt.



**Рисунок 150.** (А) Спектры XANES и (Б) спектры EXAFS (взвешенные по  $k^3$  Фурье-преобразованием) для Pt(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (а), отработанного катализатора PtO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (1 вес.% Pt) после 250-минутной обработки в условиях реакции фотокаталитического выделения водорода (б) и платиновой фольги (в)

Полученные катализаторы Pt/TiO<sub>2</sub> стабильны и обеспечивают генерацию водорода при продолжительной эксплуатации (**Таблица 26**). В присутствии катализатора с содержанием платины 0,1 % удалось достичь скорости выделения водорода 11 ммоль/ч на грамм катализатора (AQE = 5,9 %,  $\lambda = 380$  нм), что является довольно средним показателем среди аналогичных материалов. Однако, в расчете на грамм платины, активность многообещающе высока (11 моль/ч) и существенно выше значений, зафиксированных в настоящее время. Это, несомненно, важный результат, поскольку снижение содержания дорогостоящих металлов платиновой группы в катализаторах без ухудшения эксплуатационных характеристик открывает путь к получению более дешевых функциональных материалов. Высокая активность полученных материалов обусловлена равномерным распределением прочно связанных с поверхностью наночастиц платины, образующихся in-situ из сформированных при фотонанесении диспергированных оксокластеров PtO<sub>x</sub>.

**Таблица 26.** Сравнение фотокаталитической активности катализаторов Pt/TiO<sub>2</sub>, приготовленных по протоколу фотоосаждения и стандартного химического восстановления

Образец	Pt, %	W (H <sub>2</sub> ), мкмоль/мин	Удельная скорость выделения H <sub>2</sub>	
			ммоль·ч <sup>-1</sup> ·г <sup>-1</sup> (кат.)	ммоль·ч <sup>-1</sup> ·г <sup>-1</sup> (Pt)
1Pt/TiO <sub>2</sub> *	1,0	6,8 ± 0,7	1,0	100
0.5Pt/TiO <sub>2</sub>	0,45	2,0 ± 0,2	2,4	530
0.1Pt/TiO <sub>2</sub> ,	0,10	9,2 ± 0,9	11	11000
0.04Pt/TiO <sub>2</sub>	0,038	1,8 ± 0,2	2,2	5800
0.01Pt/TiO <sub>2</sub>	0,011	0,54 ± 0,05	0,65	5900
TiO <sub>2</sub> P25	0,00	0,15 ± 0,02	0,18	-
1% Pt XB	1,0	4,4 ± 0,2	5,3	530
0,5% Pt XB	0,5	7,5 ± 0,4	9,0	1800
0,1 % Pt XB	0,1	5,7 ± 0,3	6,8	6800

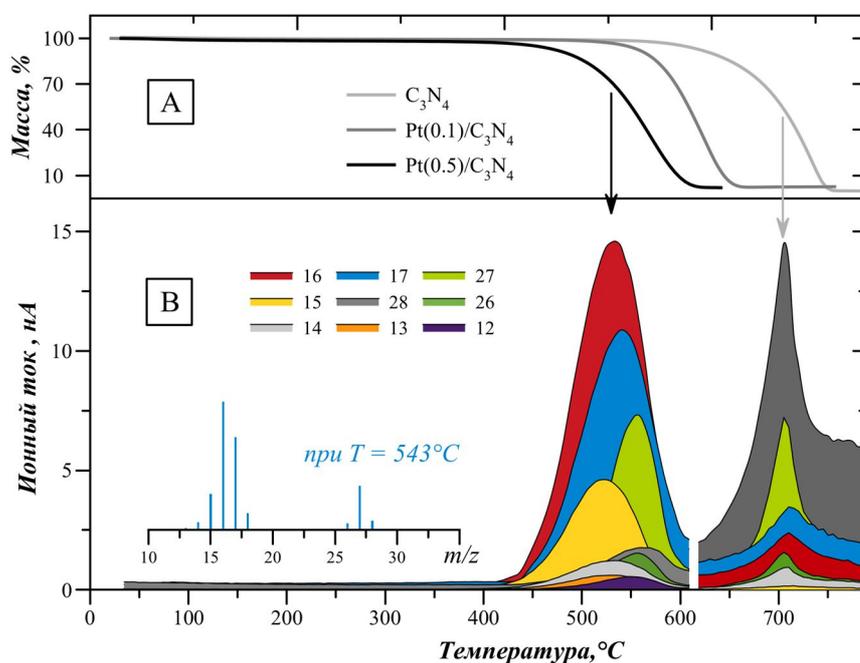
Важно отметить, что полученный результат является следствием применения разработанного подхода нанесения платины, фотоосаждением из раствора (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Действительно, катализаторы с аналогичным содержанием платины, но полученные методом восстановления ионов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> борогидридом натрия в суспензии TiO<sub>2</sub> (традиционный подход в данной области), существенно уступают в скорости выделения водорода (Таблица 26, образцы, обозначенные индексом XB). Это обусловлено образованием в таких условиях достаточно крупных по размеру частиц платины (3-8 нм), слабо связанных с поверхностью TiO<sub>2</sub>, которые обладают более низкой активностью в выделении водорода [355].

## 2) Серия фотокатализаторов Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Обнаруженный нами процесс хемосорбции биядерного нитратного комплекса [Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> оказался удобным методом для нанесения платины, а в ходе экспериментов с полученными композитами нами был обнаружен интересный эффект, который позволяет существенно увеличить активность фотокатализаторов Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [356].

Согласно данным РФЭС (Pt4f), платина, сорбированная на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, представлена только частицами с энергией связи Pt4f<sub>7/2</sub> равной 72,8 эВ, что соответствует степени окисления 2+, поэтому далее эти материалы обозначены как Pt<sup>2+</sup>(X)/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (где X содержание платины в масс. %). Композиты Pt<sup>2+</sup>(X)/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> проявляют лишь слабую активность в реакции выделения водорода из щелочного (0,11 М NaOH) водного раствора триэаноламина (ТЕОА), при облучении видимым светом (420 нм). Скорость выделения водорода растет с содержанием платины и достигает 1350 мкмоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> для образца Pt<sup>2+</sup>(0,5)/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что существенно выше чистого нитрида углерода (v(H<sub>2</sub>) = 25 мкмоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>), но, все же, является достаточно низким показателем для систем этого типа. Как и для систем PtO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> в данном случае наблюдается заметный период активации, который мы связали с восстановлением

ионных форм платины. В предположении, что предварительный перевод платины в металлическое состояние приведет к исчезновению индукционного периода и увеличит общую производительность системы, была проведена серия экспериментов по восстановлению образцов в токе водорода. По данным РФЭС было показано, что полное восстановление платины в  $Pt^{2+}(X)/C_3N_4$  протекает при температуре  $400^\circ C$ . Однако, при нагревании образцов в таких условиях, они заметно теряют массу, при этом, с увеличением содержания платины, убыль массы при идентичных условиях растет. Комбинированное ТГ-МС исследование исходного материала  $g-C_3N_4$  и композитов  $Pt^{2+}/C_3N_4$  показало, что присутствие платины значительно понижает температуру начала термического разложения  $g-C_3N_4$  (Рисунок 151).



**Рисунок 151.** Термический анализ образцов  $g-C_3N_4$  и  $Pt^{2+}(0,1)/C_3N_4$  и  $Pt^{2+}(0,5)/C_3N_4$  в атмосфере водорода, с синхронным МС-анализом продуктов разложения: (А) термограммы и (Б) масс-спектрометрические данные

Так образцы  $Pt^{2+}/C_3N_4$  с содержанием Pt 0,1 и 0,5 вес.% начинают разлагаться примерно при 500 и  $400^\circ C$  соответственно, в то время как в тех же условиях начало разложения исходного нитрида углерода приходится на температуру около  $600^\circ C$ . Более того, присутствие платины кардинально изменяет и газообразные продукты термолиты  $g-C_3N_4$ . Если чистый нитрид углерода разлагается в восстановительной атмосфере преимущественно на HCN и  $N_2$ , то в присутствии платины разложение приводит к образованию метана и аммиака в качестве основных продуктов. Таким образом, влияние

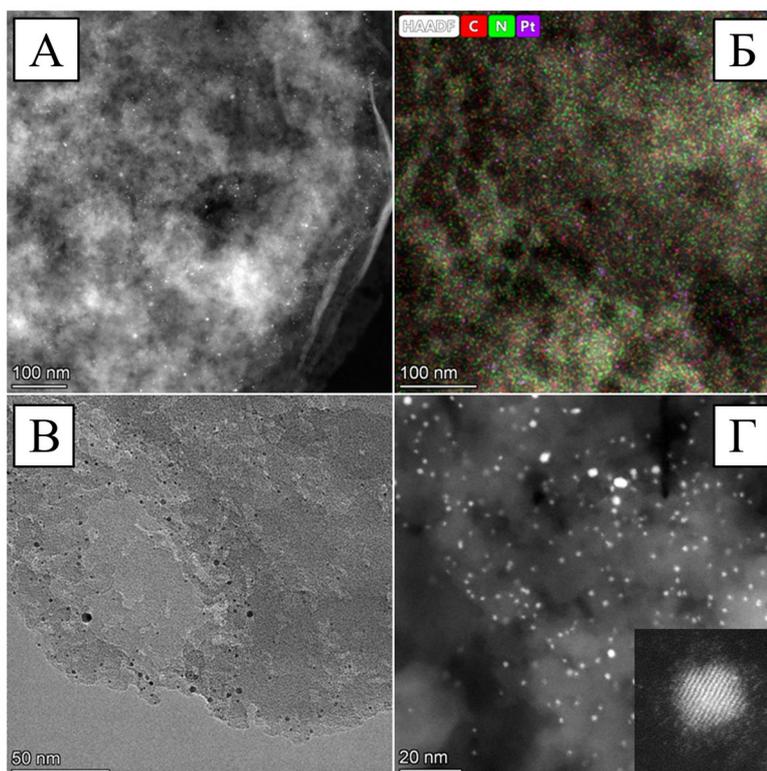
платины на разложение  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  можно объяснить процессом каталитического гидрирования на наночастицах Pt.

Положительным эффектом гидрирования нитрида углерода при термоллизе композитов  $\text{Pt}^{2+}(\text{X})/\text{C}_3\text{N}_4$  является значительное увеличение удельной площади поверхности материалов. Так удельные площади поверхности (ВЕТ) фотокатализаторов  $\text{Pt}(0,1)/\text{C}_3\text{N}_4$  и  $\text{Pt}(0,5)/\text{C}_3\text{N}_4$  составляют 90 и 289  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно, что в 1,5 и 5 раз больше, чем удельная поверхность исходного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  или предшественников  $\text{Pt}^{2+}(\text{X})/\text{C}_3\text{N}_4$  (60  $\text{м}^2/\text{г}$ ). На микрофотографиях катализаторов  $\text{Pt}(0,1)/\text{C}_3\text{N}_4$  и  $\text{Pt}(0,5)/\text{C}_3\text{N}_4$  видно заметное разрушение частиц  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с образованием пор или каверн в результате гидрирования.

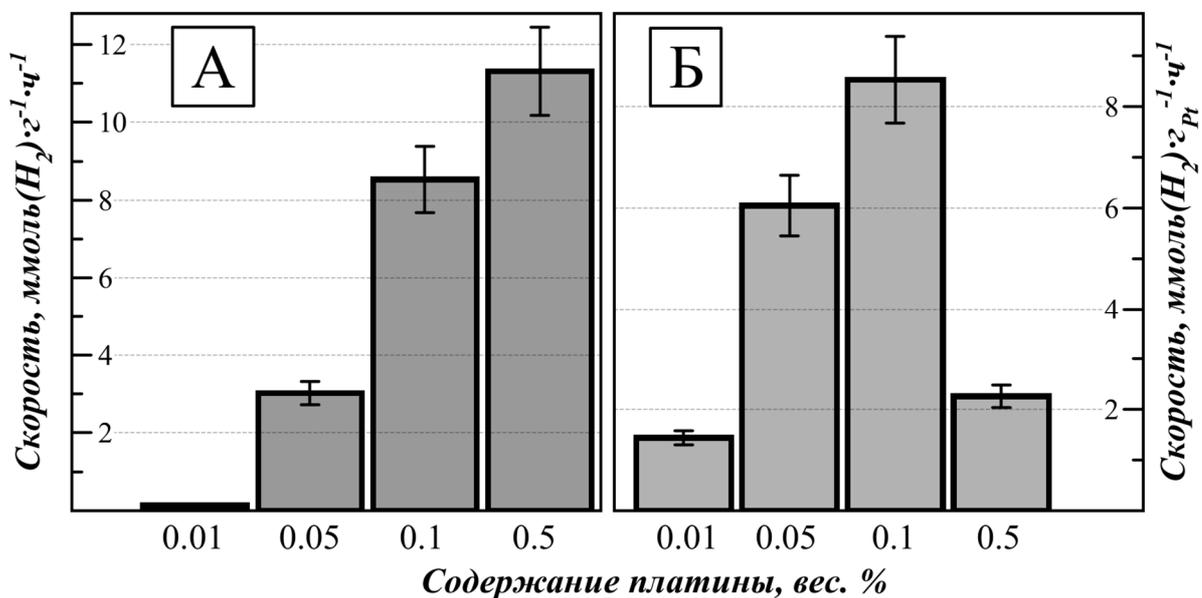
Рассматривая распределение платины в полученных материалах  $\text{Pt}(\text{X})/\text{C}_3\text{N}_4$ , следует отметить, что наиболее крупные наночастицы с размером около 1 нм расположены на краях слоев  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , в то время как мелкие частицы («субнанокластеры»), обнаруженные по изображениям HAADF-STEM, распределены относительно равномерно по образцу (**Рисунок 152**). Это является следствием преимущественной хемосорбции  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  на периферии частиц  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , где концентрация реакционноспособных групп максимальна. Таким образом, после восстановления наночастицы Pt формируются на краю блоков  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  или на изначально существующих дефектах, и каталитическое гидрирование протекает преимущественно в этих позициях, сохраняя целостность структуры.

Фотокатализаторы  $\text{Pt}(\text{X})/\text{C}_3\text{N}_4$  с восстановленной до металлического состояния платиной демонстрируют высокую скорость выделения водорода, которая на порядок и более превышает значение для предшественников  $\text{Pt}^{2+}(\text{X})/\text{C}_3\text{N}_4$  (**Рисунок 153**). Скорость выделения водорода растет с увеличением концентрации платины в диапазоне 0...0,1 мас.%, а далее остается практически на том же уровне, достигая значения  $\text{H}_2$  вплоть до 11000  $\text{мкмоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$  для катализатора  $\text{Pt}(0,5)/\text{C}_3\text{N}_4$ .

В пересчете на 1 г платины максимальное значение скорости наблюдается для  $\text{Pt}(0,1)/\text{C}_3\text{N}_4$  (**Рисунок 153Б**), генерирующего 8,5 моль  $\text{H}_2$  в час, что соответствует примерно 1650 молекулам, генерируемым на атом Pt в час (значение TOF). Этот впечатляющий результат является самым высоким значением для подобных систем, о котором сообщалось на сегодняшний день, и имеет неоспоримое практическое значение с точки зрения снижения расхода драгоценных металлов и стоимости фотокатализатора.



**Рисунок 152.** Изображения HAADF STEM (А, Г) картирование по элементам (Б) и микрофотография ПЭМ (В), демонстрирующие распределение частиц платины в катализаторе Pt(0,5)/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



**Рисунок 153.** Удельная скорость выделения водорода из водного раствора триэтаноламина на катализаторах Pt(X)/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при облучении видимым светом (420 нм) в пересчете на массу катализатора (А) и массу платины (Б)

Чтобы сравнить наш подход к получению катализаторов Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с традиционными методами, мы протестировали образцы с содержанием 0,1 – 1,0 мас. % платины,

полученными из  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  путем фотовосстановления и химического восстановления боргидридом натрия. Максимальные значения скорости выделения водорода, рассчитанные как на грамм фотокатализатора (5 и 4,8 ммоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>), так и на грамм платины (2,5 и 1,8 ммоль·г(Pt)<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>), значительно уступают таковым для образцов, полученных хемосорбцией нитратокомплексов платины.

\* \* \* \* \*

Приведенные в этом разделе примеры наглядно демонстрируют, что нитратокомплексы платины(IV) являются чрезвычайно удобными предшественниками для приготовления гетерогенных катализаторов, по эффективности полученных материалов не уступающими родительскому для них азотнокислому раствору («нитрату платины»). В отличие от этого коммерческого реагента, соединения индивидуальных нитратокомплексов имеют четкую стехиометрию, стабильную при хранении, не содержат свободной азотной кислоты, а многие из них имеют высокую растворимость в органических растворителях. Простота получения нитратокомплексов и высокий выход, достигаемый при их выделении из азотнокислого раствора, позволяет легко масштабировать их производство, что дает основания надеяться на возможность внедрения этих соединений в индустрию.

Несомненно, что лабильность нитратокомплексов, представляет интерес не только для приготовления катализаторов, но и как движущая сила для синтеза разнообразных комплексов платины. Это будет проиллюстрировано в следующем разделе.

### 5.6.2. Синтез солей $[\text{PtL}_4](\text{NO}_3)_2$

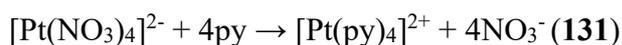
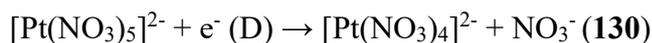
Начиная с пионерских работ В. Rosenberg и L.VanCamp [357], открывших противоопухолевый эффект цисплатина ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ), разработка новых препаратов платины на базе соединений  $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$  (L = N-донорные лиганды) с повышенной эффективностью и сниженным общим токсическим эффектом стала одним из основных направлений в координационной химии платины. Получение комплексов с подходящей геометрией обычно достигается за счет концепции *транс*-эффекта в предшественниках Pt(II) с использованием йодидных лигандов, обладающих сильным транс-эффектом (метод Дхары) [358,359]. Йодидные лиганды впоследствии замещают на требуемый анион X посредством индуцированной Ag акватации. Разработка новых подходов синтеза препаратов существенно расширяет возможности терапевтических методов за счет повышения доступности препаратов и расширения их ассортимента. Кроме того, традиционный подход не всегда приемлем, например, при получении комплексов с азид-анионом, ввиду образования взрывоопасного  $\text{AgN}_3$ . Альтернативным способом получения разнообразных комплексов платины  $[\text{PtL}_2\text{X}_2]$  может быть прямое замещение лигандов L в

предшественниках  $[\text{PtL}_4]^{2+}$  на требуемый анион X. В этом случае необходимы эффективные методы синтеза стартовых солей с противоионом, обладающим слабой донорной способностью, например, нитратом ( $[\text{PtL}_4](\text{NO}_3)_2$ ).

Ввиду кинетической инертности аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  интерес представляет его фотоактивация с образованием активного промежуточного комплекса  $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ , трансформирующегося в лабильные нитратокомплексы платины(II). Вовлечение этих лабильных состояний в реакцию с подходящим лигандом должно приводить к частичному или полному замещению нитратных лигандов. Действительно, облучение раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в пиридине или в ацетоне с добавлением пиридина мощным источником света в диапазоне 400-450 нм (светодиод или лазер) приводит к быстрому помутнению, за которым следует осаждение осадка  $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{NO}_3)_2$ . Продукт образуется с высоким выходом (около 90-95%), который сохраняется при масштабировании синтеза с десятков миллиграмм вплоть до 10 грамм исходной соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  [360].

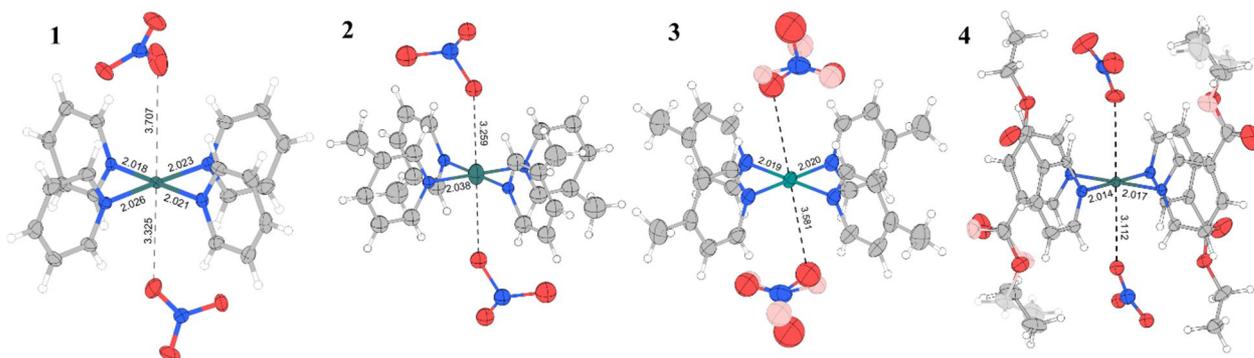
Выход  $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{NO}_3)_2$  увеличивается с увеличением времени облучения, достигая максимального значения приблизительно через 30 мин непрерывного облучения при постоянном перемешивании. Однако, при длительном облучении (2 ч) реакционный раствор темнеет, и кристаллы продукта загрязняются побочными продуктами глубокого фотолиза.

С учетом описанного ранее фотохимического превращения комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  в высокоактивную форму  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  (уравнение **128**), можно предположить следующую общую схему процессов, приводящую к образованию соли  $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{NO}_3)_2$ .



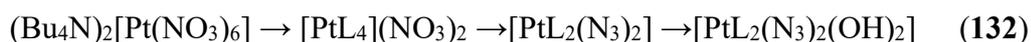
Описанный подход, был применен для синтеза целого ряда солей  $[\text{PtL}_4](\text{NO}_3)_2$  с производными пиридина (L): py, 2-Меру, 3-Меру, 4-Меру, 4-NH<sub>2</sub>py, 3-EtO<sub>2</sub>Cpy, 4-EtO<sub>2</sub>Cpy. Успешному выделению солей способствует их невысокая растворимость в ацетоне.

В структурах солей  $[\text{PtL}_4](\text{NO}_3)_2$  атомы платины(II) имеют типичное для электронной конфигурации  $d^8$  плоско-квадратное координационное окружение, сформированное атомами азота лигандов L (**Рисунок 154**). Длины связей Pt-N находятся в обычном диапазоне, составляющем около 2,02 Å. Интересно отметить, что во всех структурах нитрат-анионы занимают аксиальные позиции, условно дополняя координационную сферу Pt(II) до октаэдра  $\{\text{PtN}_4\text{O}_2\}$ , вытянутого вдоль этой оси. Аналогичное явление наблюдалось в структурах недавно описанных карбоксилатных солей  $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{OC}(\text{O})\text{R})_2$  [361] и в серии солей  $[\text{Pt}(4\text{-Xpy})_4]\text{Cl}_2$ , содержащих прочные ионные пары, стабилизированные взаимодействием  $\alpha$ -протонов ароматического кольца с хлорид-ионами [362].



**Рисунок 154.** Структуры ионных тройников  $\{[PtL_4](NO_3)_2\}$  в кристаллических структурах солей  $[PtL_4](NO_3)_2$ , где  $L = py$  (1), 3-Мепу (2), 4-Мепу (3), 3- $EtO_2Cpy$  (4). Пунктирными линиями обозначены кратчайшие контакты  $Pt \dots O$ . Для  $[Pt(3\text{-Мепу})_4](NO_3)_2$  (2) показано только одно из возможных атомных расположений структурных фрагментов, вследствие разупорядочения колец и анионов  $NO_3^-$

В контексте применения солей  $[PtL_4](NO_3)_2$  для синтеза гетеролептических комплексов  $Pt(II)$  – препаратов для противоопухолевой терапии, нами показано, что взаимодействие с азидом в растворе приводит к преимущественному образованию комплексов *транс*- $[PtL_2(N_3)_2]$ , которые при окислении пероксидом водорода образуют молекулярные комплексы  $[PtL_2(N_3)_2(OH)_2]$ , известные как перспективные препараты для фотодинамической терапии. Таким образом, цепочка превращений (132) обеспечивает безопасный способ синтеза азидных комплексов платины, позволяющий избежать стадий акватации, индуцированной солями серебра.



Использование фотоактивации молекул  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$  безусловно может найти применение для синтеза комплексов платины(II) с другими классами лигандов. Олигодерные нитратокомплексы также могут рассматриваться как возможные предшественники соединений платины(II), поскольку, как было показано ранее, они самопроизвольно переходят в формы  $Pt(II)$  в органических растворителях с восстановительными свойствами.

### 5.7. Азотнокислые растворы и нитратокомплексы платины(IV). Резюме и сравнительный анализ состояния МПГ в азотнокислых растворах

Сосуществующие подсистемы моноядерных и олигодерных нитратокомплексов составляют специфическую особенность комплексообразования платины(IV) в концентрированной азотной кислоте. В отличие от аналогичных растворов родия и палладия, где в разумное время (при нагревании в случае родия) достигаются равновесные

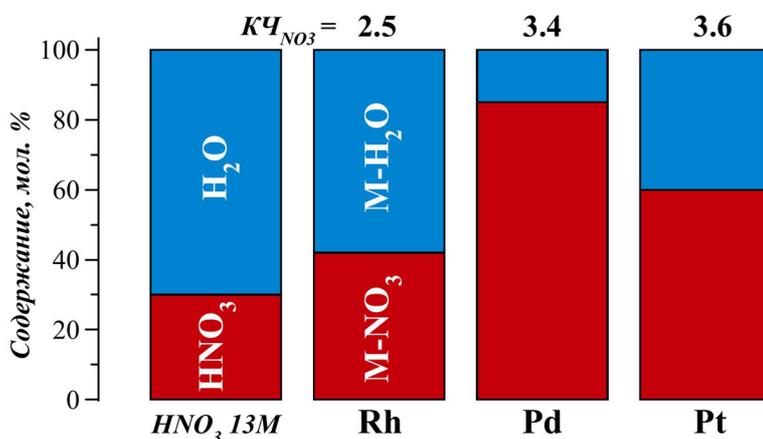
состояния, азотнокислые растворы гидроксида платины(IV) это «живые», динамические системы, которые постоянно претерпевают необратимые изменения.

Общая картина процессов, происходящих в таких растворах, может быть представлена следующим образом. При высокой концентрации азотной кислоты первоначально образуется серия моноядерных комплексов  $[PtL_{6-n}(NO_3)_n]$ , где  $L = H_2O$  или  $OH^-$ , которые далее вступают в серию реакций конденсации, постепенно приводящих к доминированию в растворе полиядерных комплексов с мостиковыми гидроксолигандами и терминальными нитратолигандами. При снижении концентрации кислоты в растворе, усиливается гидролиз моноядерных комплексов и процессы конденсации ускоряются. Это приводит к быстрому расходованию моно- и олигоядерных нитратокомплексов с образованием наночастиц со структурой  $PtO_2$ , терминированных нитратолигандами, прообразом которых являются обнаруженные в кристаллических твердых фазах частицы  $[Pt_6(\mu^3-OH)_4(\mu^2-OH)_6(NO_3)_{12}]^{2+}$  и  $[Pt_7(\mu_3-OH)_6(\mu_2-OH)_6(NO_3)_{12}]^{4+}$ . В разбавленной азотной кислоте эти процессы приводят к выпадению рентгеноаморфных осадков гидратированного оксида платины(IV), а в более концентрированной азотной кислоте наночастицы оксида образуют стабильные растворы, что обусловлено, по всей видимости, высоким отрицательным поверхностным зарядом, обеспечиваемым нитрато-группами.

Если рассматривать установление равновесия в азотнокислых растворах МПГ в части моноядерных комплексных форм, то характерные времена этого процесса при комнатной температуре для рассмотренных катионов располагаются в следующий ряд  $Pd(II)$  (миллисекунды)  $>$   $Pt(II)$  (часы)  $>$   $Rh(III)$  (дни)  $>$   $Pt(IV)$  (годы). Грубое сравнение скорости рассмотренных ионов МПГ к комплексообразованию с нитрат-ионом может быть проведено на основании оценочных величин констант образования моноядерных комплексов, полученных из данных ЯМР. В свете этих данных стабильность мононитратокомплексов нарастает в ряду  $Rh(III) < Pt(IV) < Pd(II) \approx Pt(II)$ . При учете концентрации воды величины кумулятивных констант ( $\beta_n$ ) существенно выше единицы, что указывает на отрицательный энергетический баланс ( $\Delta G_r < 0$ ) при образовании нитратокомплексов из аквакомплексов металлов. В то же время, экстраполяция полученных величин кумулятивных констант образования на разбавленные растворы дает значения много меньше 1, а для гомолептических нитратокомплексов величины констант образования (без учета концентрации воды) имеют порядок  $10^{-4} - 10^{-6}$ . Ввиду этого, комплексы с высокой долей нитрато-лигандов в координационной сфере образуются лишь в концентрированных растворах азотной кислоты.

Поскольку комплексообразование платины(IV) в азотнокислых растворах осложнено образованием полиядерных комплексов, более общее сравнение можно сделать, анализируя

среднее координационное число по нитрату в сопоставимых условиях. Эти величины, полученные из экспериментальных данных ЯМР  $^{15}\text{N}$  для растворов с концентрацией азотной кислоты около 13 М (Рисунок 155), согласуются с приведенным выше рядом стабильности, что свидетельствует о корректности проведенных оценок констант образования.



**Рисунок 155.** Содержание молекул  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и состав координационной сферы (процентное содержание нитратолигандов и молекул воды) родия(III), палладия(II) и платины(IV) в 13М растворе азотной кислоты. Над диаграммами указаны значения среднего координационного числа центрального атома по нитрату

Рассмотрение этих данных под другим углом – с точки зрения доли нитрата во внутренней сфере металла и в окружающем растворе (совокупность нитрат-ионов и молекул азотной кислоты), показывает, что нитрат-ион при прочих равных условиях вытесняет молекулы воды из внутренней сферы МПГ (Рисунок 155). Причем, наиболее эффективно это происходит в координационной сфере палладия(II), что закономерно, исходя из рассмотренных выше данных о константах образования нитратокомплексов.

Востребованность азотнокислых растворов платины, палладия и родия в каталитической промышленности, в совокупности со сложностью и непостоянством их состава, а также присутствием высокой концентрации свободной азотной кислоты совершенно логично приводит к поиску и исследованию индивидуальных соединений нитратокомплексов МПГ. В ходе этой работы получена целая серия нитратокомплексов МПГ. Индивидуальные нитратокомплексы, выделенные в состав кристаллических твёрдых фаз, стабильны при нормальных условиях на воздухе и по определению не содержат галогенид-ионов, а также свободной азотной кислоты. В случае платины и палладия полученные соединения по удобству применения, стабильности (а следовательно, и воспроизводимости) и спектру возможных приложений превосходят исходные

азотнокислые растворы, используемые в настоящее время для этой цели в промышленности.

Выдающиеся характеристики, обнаруженные у полученных с помощью нитратокомплексов материалов, включая низкотемпературное окисление CO на катализаторах  $PtO_x/CeO_2$ , а также 100% селективность по водороду и высокая скорость разложения гидразина катализаторами M-Ni/носитель (M = Pd, Pt), дают основания для более глубокого исследования комплексов МПГ с анионами других неорганических оксокислот. Развивая подходы, заложенные при систематическом исследовании азотнокислых растворов, мы рассмотрели еще две системы оксоксоанионных комплексов платины(IV) – сульфатных и карбонатных. Как было отмечено во введении, среди сульфатов МПГ, комплексы платины наименее исследованы, а карбонатные комплексы платины вообще не были известны (подразумеваются комплексы с полностью кислородным окружением центрального атома).

## ГЛАВА 6. Сернокислые растворы гидроксида платины(IV)

### 6.1. Общие замечания

В предыдущей главе были представлены результаты исследования комплексообразования платины(IV) в азотнокислых растворах ее гидроксида и практические аспекты применения образующихся в таких системах нитратокомплексов, как удобных прекурсоров для приготовления гетерогенных катализаторов. Помимо азотной кислоты, растворы гидроксида платины(IV) в других минеральных оксокислотах (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) и родственные комплексы платины с оксоанионами аналогично могут рассматриваться в качестве перспективных предшественников для разработки новых материалов, содержащих Pt. В качестве аналогии можно привести пример сернокислых растворов и сульфатов родия(III), которые имеют большое практическое значение в качестве электролитов родирования, в связи с чем растворная химия этих соединений была подробно изучена.

В свою очередь, сернокислые растворы платины(IV) также могли бы найти аналогичное или иное применение. Значительный практический интерес имеет, например, обнаружение высокой каталитической активности ( $\text{TOF} > 25\ 000\ \text{ч}^{-1}$ ) самых разных соединений платины (Pt(0), Pt(II), Pt(IV)) в процессе селективного образования метанола (сернокислого эфира метанола) из метана [253,254,363] в концентрированной серной кислоте и олеуме. На роль активных частиц, функционирующих в таких условиях, были предложены гомолептические сульфатокомплексы платины(IV) [363].

В то же время, сульфатокомплексы или аква-сульфатокомплексы Pt(IV) до настоящего времени не известны, и исследования соответствующих систем не проводились, с момента опубликования М. Blondel в 1905 г. его работы о растворении гидрата оксида платины  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в растворе серной кислоты [230]. Основной фокус в этой области, как указано в литературном обзоре, долгое время был смещен в сторону сульфатокомплексов платины(III).

Принимая во внимание вышеизложенное, основной целью данного раздела работы, стало изучение современными методами форм платины, образующихся в сернокислых растворах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ , которые являются наиболее подходящей средой для образования сульфатокомплексов Pt(IV).

Вторым направлением исследования было изучение частиц гидратированного  $\text{PtO}_2$  и процесса их образования при гидролизе аква-сульфатокомплексов Pt(IV) в разбавленных растворах серной кислоты. Как указывалось в предыдущей главе, гидролиз комплексных форм платины с образованием  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  является общим свойством растворов гидроксида платины(IV) в разбавленных минеральных оксокислотах. Поскольку такой процесс

неизбежен при разбавлении растворов, его исследование является необходимым для понимания химии оксоанионных комплексов платины и МПП в целом. Кроме того, он имеет большой практический потенциал как метод осаждения платины на различные носители. Оксид PtO<sub>2</sub>, изготавливаемый сплавлением гексахлороплатиновой кислоты с нитратами щелочных металлов, широко применяется для процессов гидрирования в органическом синтезе под названием катализатор Адамса [364–366]. Разработка удобных, управляемых методов приготовления частиц PtO<sub>2</sub> является востребованной задачей для создания каталитических, а также сенсорных материалов.

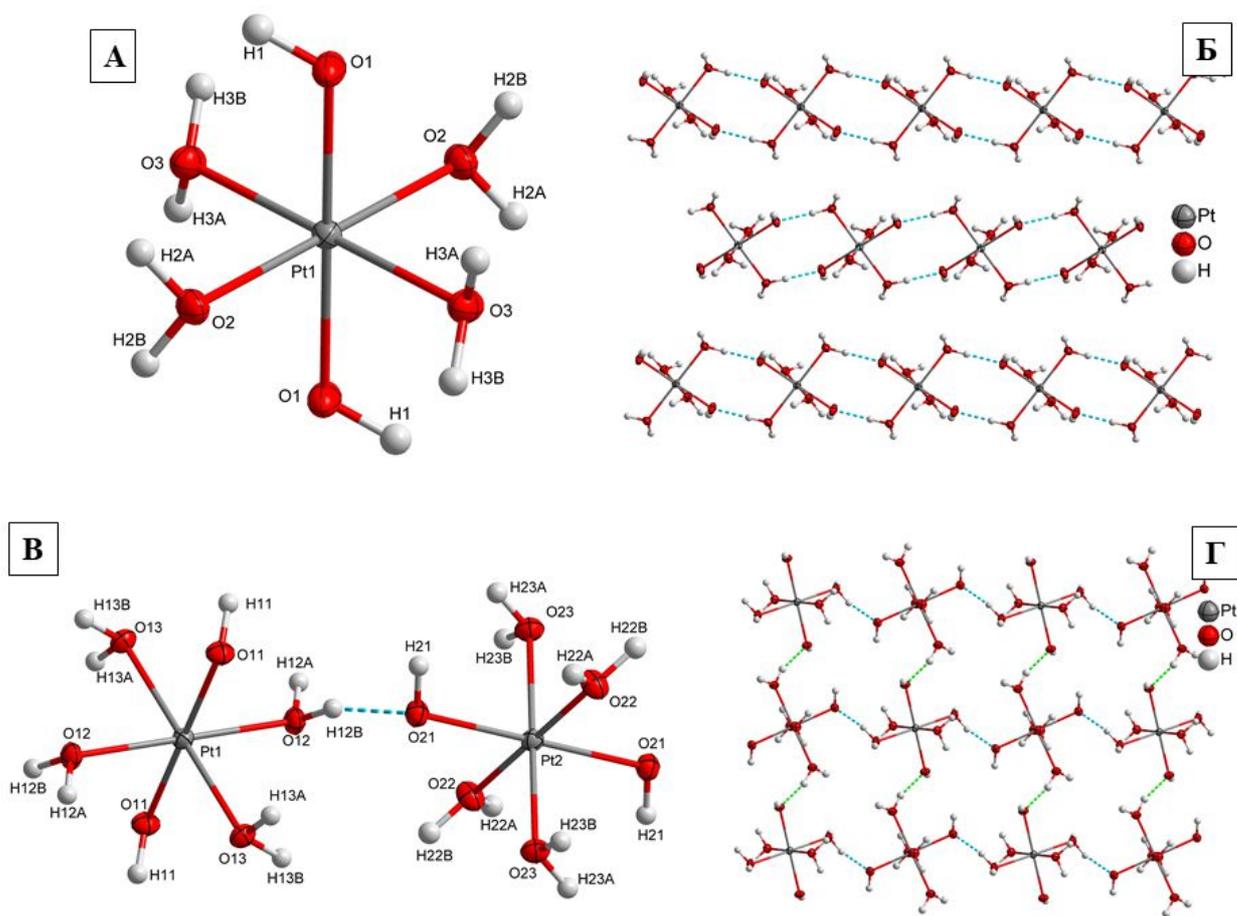
## 6.2. Приготовление сернокислых растворов гидроксида платины(IV) и их основные свойства. Соли [Pt(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>

При добавлении гидроксида платины ([Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]) в растворы серной кислоты полное растворение твердого вещества при комнатной температуре в течение 5–10 мин наблюдается для растворов с концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в диапазоне 1–7 М. При более высокой концентрации серной кислоты в растворах присутствует осадок желтого цвета, растворение которого в этих условиях происходит крайне медленно (несколько дней в 8 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Осадок, имеющий тот же состав (по данным РФА), образуется при добавлении концентрированной серной кислоты к раствору гидроксида платины(IV) в разбавленной серной кислоте. Такой подход позволил получить достаточно крупные кристаллы вещества для исследования методом РСА [367].

Было выявлено два типа образовавшихся кристаллов с одинаковым составом [Pt(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>: а) с моноклинной сингонией (P2/c, призматические), образующиеся при медленной кристаллизации с охлаждением раствора, и б) триклинной сингонией (P-1, деформированные октаэдры), образующиеся при быстром осаждении из раствора.

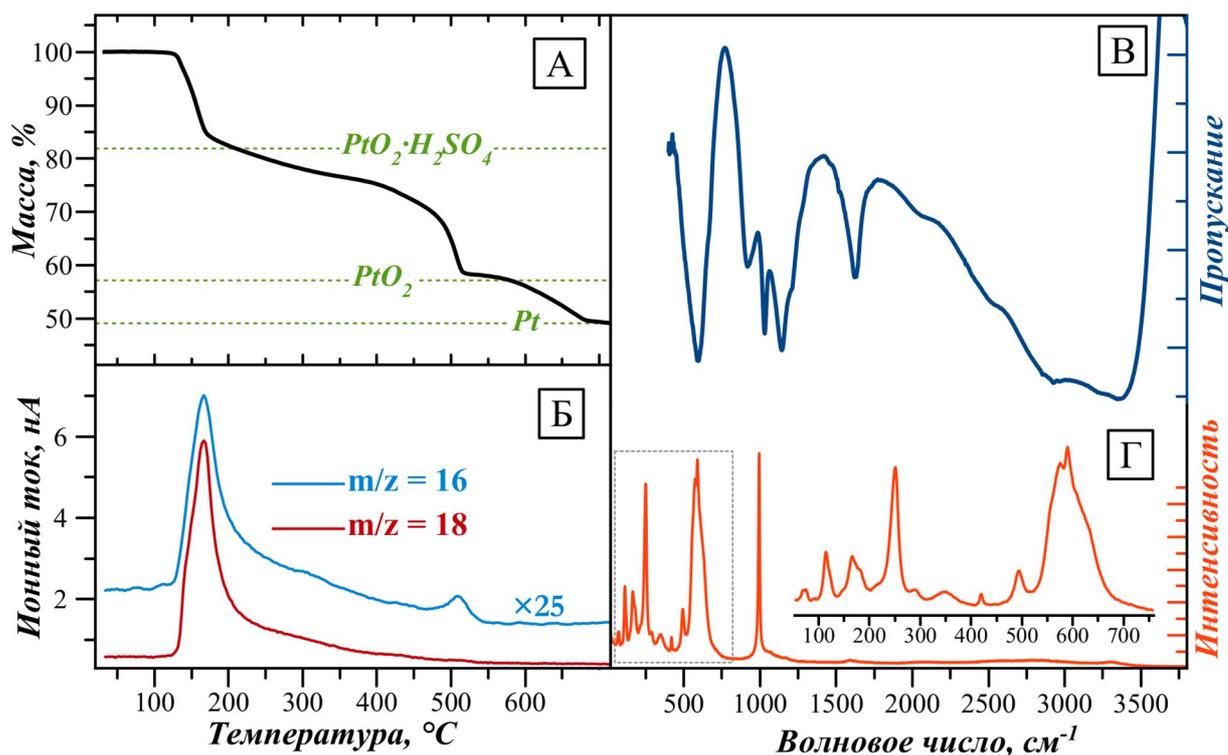
Обе структуры (**Рисунок 156**) построены из катионов *транс*-[Pt(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, имеющих слегка искаженную октаэдрическую геометрию, и анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которые образуют сеть водородных связей с катионами. Кроме того, в структурах наблюдаются чрезвычайно короткие водородные связи Pt–OH...H<sub>2</sub>O–Pt с расстояниями O...O около 2,42 Å, что близко к длине самой короткой из известных водородных связей, зафиксированных в кристаллической структуре (2,41 Å в CSD 117722 [368]). Это находит отражение в ИК-спектрах солей, где в диапазоне 3600–2200 см<sup>-1</sup> регистрируется интенсивная составная полоса, характерная для валентных колебаний связей O–H, участвующих в сильных водородных взаимодействиях (**Рисунок 157B**). Основной мотив структуры моноклинной фазы образуют цепочки катионов [Pt(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, связанные водородными связями. В триклинной фазе, катионы [Pt(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> образуют слои, идущие параллельно плоскости *ab* (**Рисунок 156**). Расстояния Pt–O в октаэдрах {PtO<sub>6</sub>}, наблюдаемые в

структурах солей  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ , лежат в узком диапазоне (1,986–1,990 Å для моноклинной и 1,987–1,999 Å для триклинной фазы), и не выдают заметного различия между лигандами OH и  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Рисунок 156.** Строение катионов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  в составе моноклинной (А) и триклинной (В) фаз соли  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ . Упаковка катионов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  в моноклинной (Б) и триклинной (Г) фазах соли  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$  [367]

В колебательных спектрах солей (КР и ИК, **Рисунок 157**) полосы валентных колебаний Pt-O ( $550\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ) явно являются составными, однако такое расщепление может быть обусловлено не только неэквивалентностью связей Pt-OH и Pt-OH<sub>2</sub>, но и образованием молекулами  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  в кристаллических структурах водородных связей с анионами и соседними катионами. Сравнение спектров КР для солей и раствора гидроксида платины в 8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  четко показывает, что в структуре твердых фаз присутствуют только анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (с валентными колебаниями  $A_1(\nu_1)$  при  $994\text{ см}^{-1}$  и  $F_2(\nu_4)$  при  $625\text{ см}^{-1}$ ), в то время как в растворе преобладают частицы  $\text{HSO}_4^-$  (характерные полосы КР лежат при  $1050$  и  $885\text{ см}^{-1}$ ) [369].



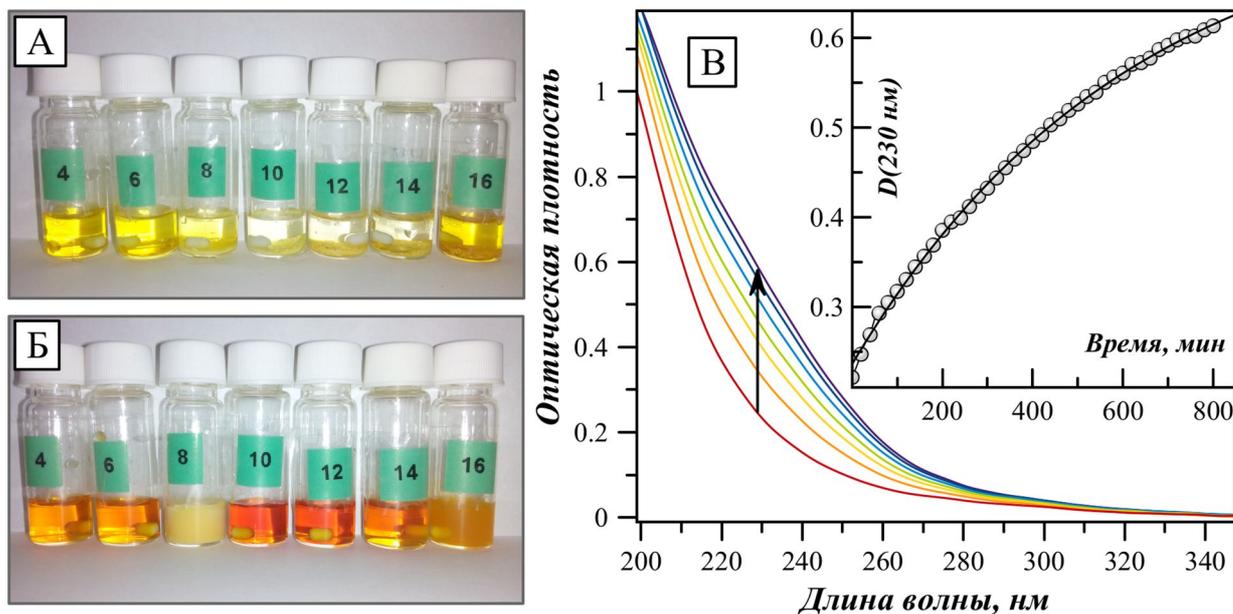
**Рисунок 157.** Термогравиметрический анализ (А) с синхронным МС-анализом (Б) газообразных продуктов термоллиза (показаны интенсивность ионного тока для сигналов с  $m/z = 16$  и  $18$ ), ИК-спектр (В) и спектр комбинационного рассеяния (Г) соли  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  (моноклинная фаза) [367]

Соли  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  нерастворимы в полярных органических растворителях (спиртах, простых эфирах, ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде), а при контакте с водой гидролизуются, с образованием гидроксида платины(IV). С другой стороны, они легко растворяются в разбавленных водных растворах сильных кислот, включая  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией до 5-6 М. Кристаллы, и в особенности порошки сульфатов  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  крайне гигроскопичны, однако, в целом стабильны при нормальных условиях. Разложение солей начинается выше  $120^\circ\text{C}$ , а при  $500^\circ\text{C}$  они превращаются в оксид платины  $\text{PtO}_2$  (**Рисунок 157А,Б**).

Принимая во внимание условия образования солей  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ , можно предположить, что именно смесь фаз этих солей и составляла вещество с формулой  $\text{PtO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученное M. Blondel [230] из раствора гидроксида платины(IV) в крепкой серной кислоте (60 вес.%, около 9 М).

Ранее, опираясь на результаты спектроскопии ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ , мы пришли к выводу, что катион  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ , является исключительно сильной кислотой, и в водном растворе не может существовать. Образование солей  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  наблюдается в диапазоне концентраций серной кислоты 5-10 М, где степень ее диссоциации максимальна. В этом

свете, катионы  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , наблюдаемые в структурах сульфатов, являются наиболее близким “приближением” к так и не обнаруженному акваиону Pt(IV).



**Рисунок 158.** Фотографии растворов (суспензий)  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  ( $C(\text{Pt}) = 0.25\text{M}$ ) в серной кислоте различной концентрации (обозначена на виалах) сразу после смешения компонентов (А) и спустя 24 ч (Б). На рисунке (В) показано изменение ЭСП раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  ( $C(\text{Pt}) = 0.25\text{M}$ ) в 5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  во времени (вставка: кинетическая кривая на длине волны 230 нм) [367]

Таким образом, в водных растворах из гидроксида платины(IV) при обработке кислотами прежде всего генерируются смешанные комплексы  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$ , в частности, катионы *транс*- $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , которые в крепкой серной кислоте образуют плохо растворимые фазы сульфатных солей. Продолжительное перемешивание приводит все же к растворению осадков  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  (**Рисунок 158**), и во всем исследованном диапазоне концентраций серной кислоты гидроксид платины(IV) через 12 ч образуются однородные растворы (исключение составляют растворы с концентрацией около 8M, растворение осадка в которых занимает несколько дней).

Изменение исходного цвета сернокислых растворов гидроксида платины(IV) с желтого на оранжевый происходит во всем диапазоне концентраций серной кислоты и обусловлено смещением края интенсивной полосы переноса заряда в видимую область. Это явление вызвано несколькими процессами в координационной сфере платины(IV). Во-первых, лабильность частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$  приводит к тому, что в разбавленных сернокислых растворах с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ниже 3M активно протекает их конденсация, которая, в конечном итоге, как и в случае с разбавленными азотнокислыми

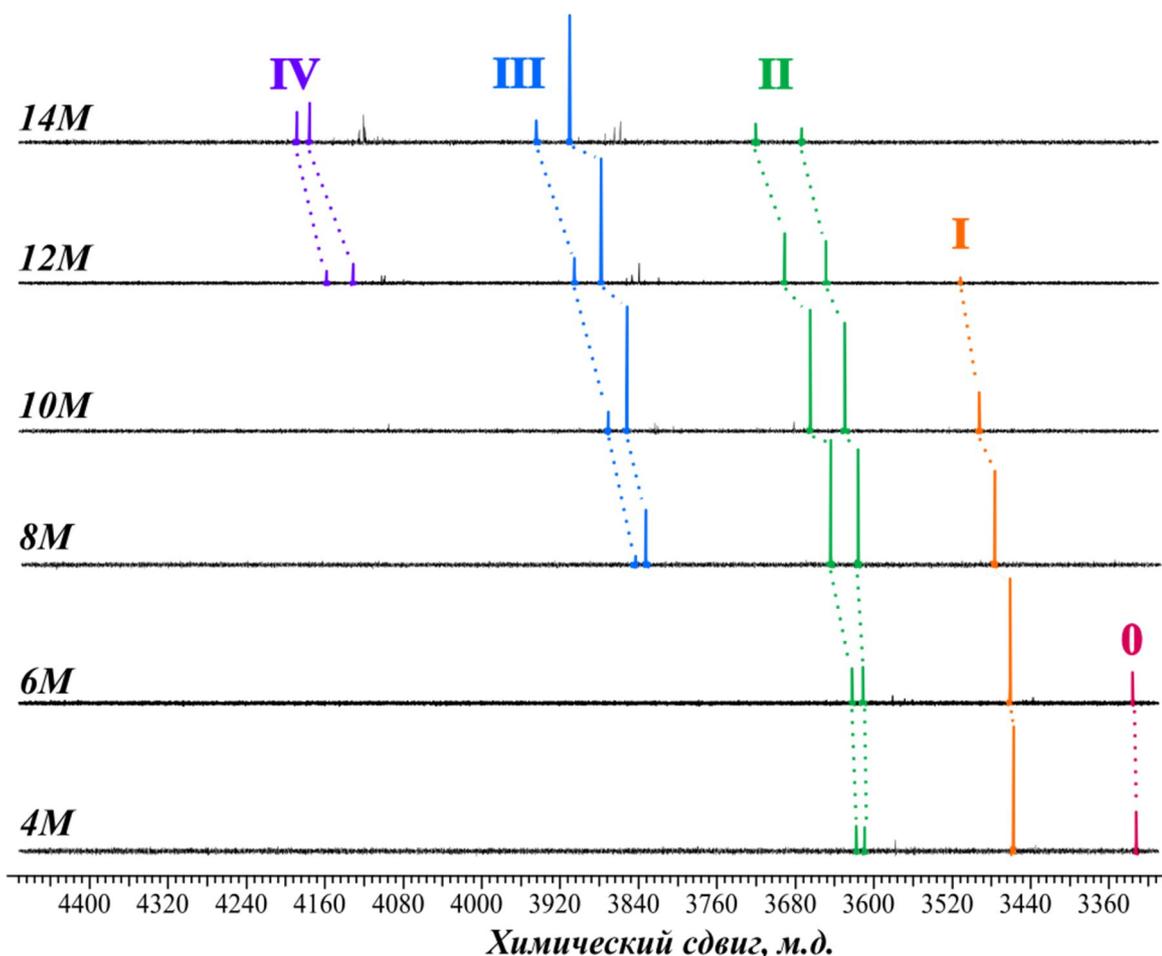
растворами, приводит к образованию осадков гидратированного оксида платины(IV). Эти процессы будут подробно обсуждены несколько позднее.

С другой стороны, растворы гидроксида платины(IV) в крепкой серной кислоте, с концентрацией 4 М и выше, устойчивы, и в течении продолжительного времени не наблюдается образование осадков оксида платины. Изменение их окраски при выдерживании вызвано образованием новых комплексных форм с сульфатным анионом. Исследованию форм существования платины в таких растворах посвящен следующий раздел.

### 6.3. Исследование форм существования платины в сернокислых растворах

В спектрах ЯМР на ядрах  $^{17}\text{O}$  сернокислых растворов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 4 М ( $C(\text{Pt}) = 0,1 \dots 0,5\text{M}$ ) наблюдаются сигналы, относящиеся к координированным молекулам воды и сульфато-группам, однако, большая ширина линий не позволяет провести отнесение их к индивидуальным формам платины [367]. Детальный анализ распределения платины по комплексным формам был проведен по данным ЯМР спектроскопии на ядрах центрального атома –  $^{195}\text{Pt}$ . Первоначальный анализ показал, что в спектрах сернокислых растворов гидроксида платины(IV) наблюдается появление серии сигналов, расположенных в диапазоне 3300-4400 м.д., причем интенсивность и положение сигналов зависят от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Изменения интенсивностей сигналов происходят в течение 2-3 дней с момента приготовления растворов, после чего растворы достигают равновесного состояния и могут быть использованы для анализа распределения платины по формам. Дальнейшее обсуждение относится к спектрам растворов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4–16 М ( $C(\text{Pt}) = 0,5\text{M}$ ), выдержанных 7 суток.

В спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (**Рисунок 159**) однозначно идентифицируется сигнал, соответствующий  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$ , расположенный около 3330 м.д., а остальные сигналы, относительно него, расположены в области слабого поля. При сопоставлении спектров растворов с различными концентрациями  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается четкая тенденция: сигналы или пары сигналов располагаются практически эквидистантно на расстояниях около 150-200 м.д., а центр масс спектра постепенно смещается в сторону больших величин х.с. с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Диапазон химических сдвигов, в котором располагаются сигналы, идентичен таковому для ранее обсуждавшихся аква-нитрато комплексов в азотнокислых растворах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ .



**Рисунок 159.** Спектры ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  сернокислых растворов гидроксида платины(IV) с различной концентрацией серной кислоты (4,0-14,0 М). Сигналы комплексов  $[\text{PtL}_6\text{-(HSO}_4)_n]$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ) отмечены цветом и римскими цифрами, указывающими количество сульфато-лигандов ( $n$ ) для соответствующей формы. ( $\text{C}(\text{Pt}) = 0,25 \text{ М}$ ) [367]

Наблюдаемые факты указывают на образование в растворах ряда аква-сульфатных ( $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{SO}_4)_n]_{4-2n}$ ) или аква-гидросульфатных ( $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{HSO}_4)_n]^{4-n}$ ) комплексов с числом сульфатолигандов в координационной сфере Pt ( $n$ ), закономерно возрастающим с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В этом случае пары близко расположенных сигналов относятся к парам геометрических изомеров комплексов с одинаковым числом сульфатолигандов, а регулярное расположение сигналов с ростом координированных сульфатолигандов объясняется аддитивностью химического сдвига  $^{195}\text{Pt}$ , наблюдаемой также и для серии нитратокомплексов платины(IV). Предполагаемое отнесение сигналов к формам представлено на **Рисунке 159** римскими цифрами.

Как отмечено в вышеприведенных формулах, гидросульфат- и сульфат-ион могут в равной степени рассматриваться как возможные формы лиганда и с трудом различимы методами ЯМР из-за быстрого протонного обмена в водном растворе. С этими особенностями (обратимое протонирование-депротонирование лигандов) связано

непостоянство положения сигналов каждой из комплексных форм при изменении концентрации серной кислоты. Поскольку, по крайней мере для свободного гидросульфат иона, диссоциация в крепких сернокислых растворах подавлена, то далее, для простоты обсуждения, *все сульфат-содержащие лиганды обозначены как  $HSO_4^-$* . Кроме того, аналогично рассмотрению при анализе химических сдвигов нитратокомплексов платины в азотнокислых растворах, учитывая возможное депротонирование координированных молекул воды, лиганды этой группы ( $L = H_2O/OH^-$ ) будут обозначены как L, а заряд комплексов не будет указываться.

Чтобы дать более убедительное подтверждение предложенной модели и провести отнесение сигналов в спектрах ЯМР ( $^{195}Pt$ ) к конкретным формам, был проведен анализ тонкой структуры сигналов, возникающей при обогащении изотопом  $^{18}O$ . Для этой цели были специально синтезированы образцы гидроксида платины(IV), обогащенные изотопом  $^{18}O$  до соотношения  $^{18}O:^{16}O = 41:59$ . Для исходной формы « $[PtL_6]^{4+}$ » ( $L = H_2O/OH^-$ ), образующейся при растворении гидроксида в кислоте, наблюдается набор из семи сигналов соответствующий семи изотопологам  $\{Pt^{16}O_n^{18}O_{6-n}\}$  ( $n = 0-6$ ), причем относительная интенсивность сигналов (I) в наборе пропорциональна вероятности появления соответствующего изотополога  $\{Pt^{18}O_n^{16}O_{6-n}\}$ , описываемой формулой (133), где  $C_n^6$  - соответствующие биномиальные коэффициенты, а  $\omega$  - атомная доля  $^{18}O$ .

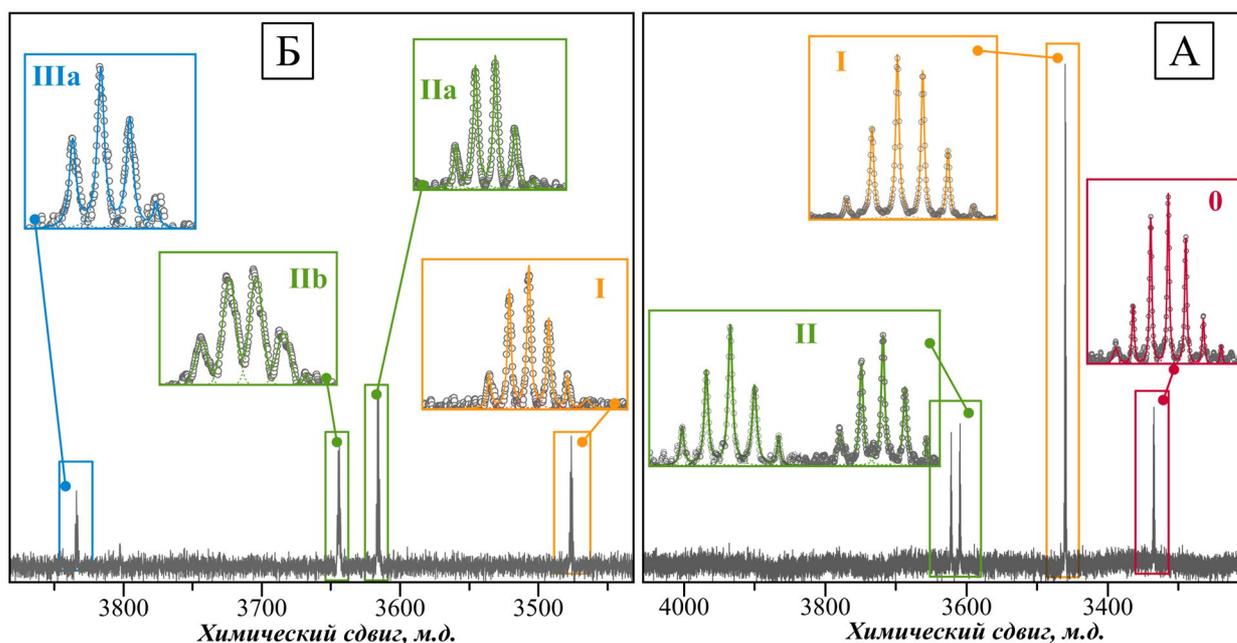
$$I = C_n^6 \times \omega^n \times (1 - \omega)^{6-n} \quad (n = 0-6) \quad (133)$$

До концентрации серной кислоты порядка 8 М обмен  $^{18}O \leftrightarrow ^{16}O$  между анионами  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и водой является медленным по сравнению со скоростью образования сульфатокомплексов платины [370], поэтому растворение образцов  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$ , обогащенных изотопом  $^{18}O$ , в  $^{16}O$ -серной кислоте (естественное содержание изотопов кислорода) позволяет отслеживать количество присоединившихся сульфато-групп для каждой конкретной формы по виду профиля сигнала в ЯМР спектре  $^{195}Pt$ . С увеличением количества сульфатно-групп для комплексных форм платины в спектре ЯМР  $^{195}Pt$  должно наблюдаться уменьшение количества сигналов в группах изотопологов, поскольку присоединяющийся сульфатолиганд привносит только атомы кислорода  $^{16}O$ , замещая молекулы воды, обогащенные изотопом  $^{18}O$ .

Действительно, при рассмотрении спектра ЯМР раствора гидроксида платины обогащенного  $^{18}O$ , в 5,0 М серной кислоте ( $H_2S^{16}O_4$ ,  $H_2^{18}O:H_2^{16}O = 0,59:0,41$ ), обнаруживается, что сигнал I при 3455 м.д., следующий в спектре ЯМР за сигналом  $[PtL_6]^{4+}$ , состоит из серии уже шести линий с относительными интенсивностями (45,5:188:326:283:132:25,5), описываемыми выражением (134) с  $\omega(^{18}O) = 0,40 \pm 0,02$  (Рисунок 160).

$$I = C_n^5 \times \omega^n \times (1 - \omega)^{5-n} \quad (n = 0-5) \quad (134)$$

Этот результат позволяет однозначно отнести эту группу сигналов к форме  $[\text{PtL}_5(\text{HSO}_4)]$  с монодентатной координацией сульфат-иона. Два сигнала, обозначенные как транс- и цис-дисульфатоккомплексы (II), в соответствии с предложенной моделью, в спектре раствора приготовленного из  $^{18}\text{O}$ -обогащенного гидроксида платины и серной кислоты  $\text{H}_2\text{S}^{16}\text{O}_4$ , преобразуются в характерные серии из пяти линий (Рисунок 160А), соответствующие двум возможным наборам изотопологов  $\{\text{Pt}^{18}\text{O}_n\text{O}_{4-n}\}(\text{S}^{16}\text{O}_4)_2$  с расчетными значениями  $\omega(^{18}\text{O}) = 0,41 \pm 0,04$  и  $0,37 \pm 0,05$ .



**Рисунок 160.** Спектры ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  раствора гидроксида платины(IV), обогащенного изотопом  $^{18}\text{O}$  (45%), в 5,0 М (А) и 8,0 М (Б) серной кислоте ( $C(\text{Pt}) = 0,5$  М). На выносках показана тонкая структура сигналов аквасульфатных комплексов  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{HSO}_4)_n]$ , возникающая в результате изотопного эффекта ( $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ ). Сигналы отмечены цветом и римскими цифрами, указывающими количество групп  $\text{HSO}_4$  ( $n$ ) для соответствующей формы

В аналогичном эксперименте с раствором в 8,0 М серной кислоте ( $\text{H}_2\text{S}^{16}\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}:\text{H}_2^{16}\text{O} = 0,59:041$ ), для одного из пары сигналов, отнесенных к трис-сульфатным комплексам (3840 м.д.) было обнаружено его «расщепление» в серию из четырех сигналов при использовании в качестве исходного материала обогащенного  $^{18}\text{O}$  гидроксида платины(IV) (Рисунок 160Б). Для оставшихся сигналов подобное сопоставление сделать не удалось ввиду следующих осложнений:

1) Соединения с тремя и четырьмя сульфатолигандами (сигналы обозначены как III и IV на рис. 4) образуются в значимых количествах лишь в растворах с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше

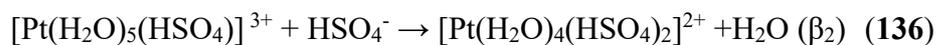
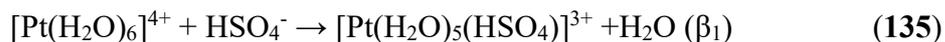
8 М, но скорость обмена  $^{16/18}\text{O}$  у атомов серы в таких концентрированных растворах серной кислоты значительно возрастает ( $t_{1/2} = 5,8 \cdot 10^4$  с при  $25^\circ\text{C}$  для 10 М раствора) [59,60], что приводит к вхождению изотопа  $^{18}\text{O}$  в состав групп  $\text{SO}_4$ .

2) Появление большого числа сигналов в спектрах растворов с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 8 М и выше приводит к резкому снижению отношения сигнал/шум.

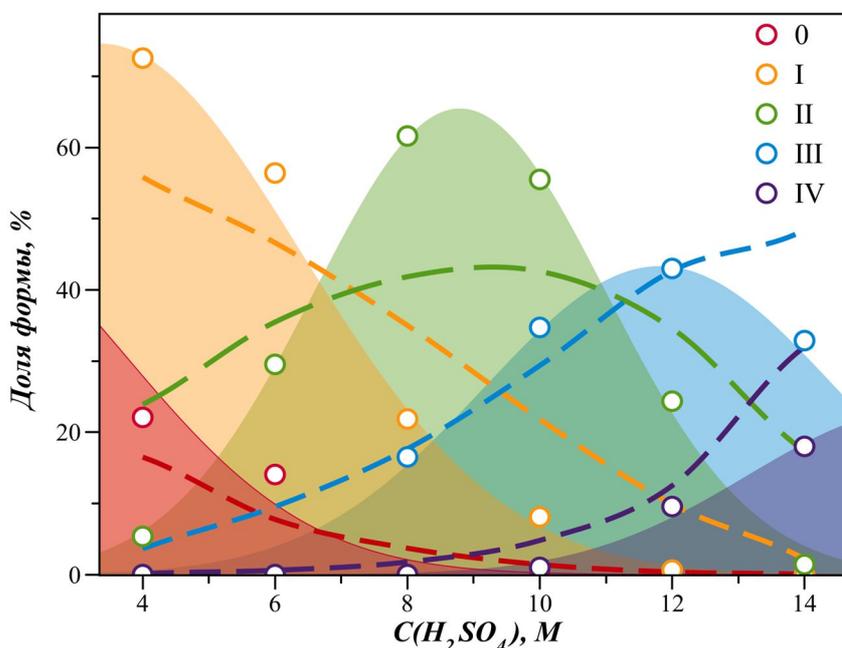
Тем не менее анализ, проведенный для четырех комплексных форм, убедительно доказывает правильность сделанного предположения касательно природы форм существования платины(IV) в сернокислых растворах и правильность первоначального отнесения сигналов, проведенного на основании предположения об аддитивности химического сдвига для комплексных форм.

Пары геометрических изомеров частиц  $[\text{PtL}_{6-n}(\text{HSO}_4)_n]$  ( $n = 2-4$ ) имеют идентичные профили распределения по изотопологам. Для отнесения сигналов к форме с определенной геометрией может быть полезно проявление эффекта изотопомерии (геометрическая изомерия определенного изотополога), однако, как видно из спектров, сигналы изотопологов во всех исследованных случаях не демонстрируют четкой структуры с точки зрения разрешения сигналов изотопомеров. Это наблюдение согласуется с результатами группы К. Koch, которые обнаружили, что в спектрах гидроксо-хлоро-аква комплексов Pt(IV), сигналы изотопомеров не разрешались в случае комплексов с чисто кислородным окружением у атомов платины [213,371]. Поэтому мы ограничились отнесением сигналов только по количеству сульфатогрупп. Среднее расстояние между сигналами частиц  $[\text{PtL}_{6-n}(\text{HSO}_4)_n]$  составляет 175 м.д., таким образом сульфатолиганд сильнее деэкранирует ядра платины-195 по сравнению с нитратолигандами в комплексах  $[\text{PtL}_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$ , для которых замена лиганда L нитратогруппой приводит к увеличению величины химического сдвига примерно на 110 м.д.

Суммируя полученные данные ЯМР, для сернокислых растворов гидроксида платины(IV), в интервале концентраций серной кислоты 4-16М, можно представить диаграмму распределения платины по моноядерным аквасульфатным формам (**Рисунок 161**). Аппроксимация этой диаграммы с помощью набора констант, отвечающим формальным уравнениям (135-138)



дает следующие значения концентрационных констант образования для форм  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6-n(\text{HSO}_4)_n]$  ( $n = 1 - 4$ ): (с учетом концентрации воды в растворах)  $\beta_1=4,2 \cdot 10^1$ ;  $\beta_2=2,2 \cdot 10^2$ ;  $\beta_3=4,4 \cdot 10^2$ ;  $\beta_4=2,0 \cdot 10^2$ .

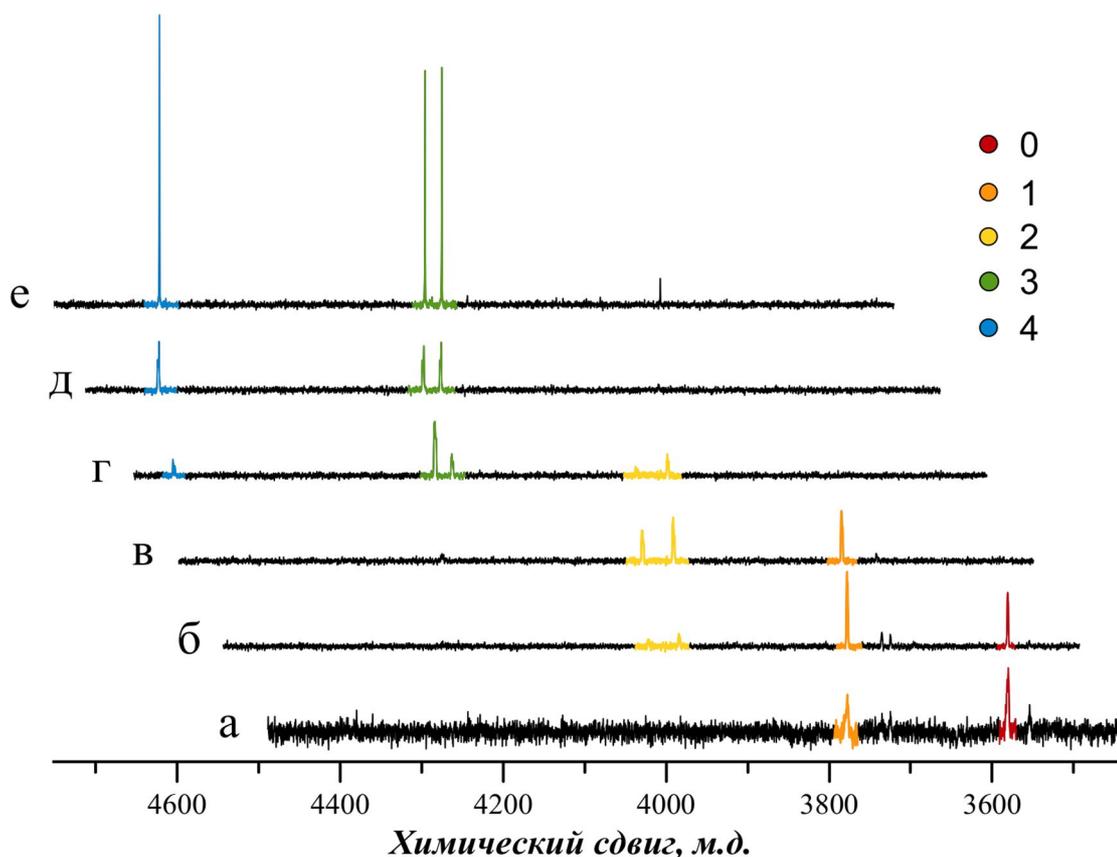


**Рисунок 161.** Долевое распределение платины по моноядерным аквасульфатным формам  $[\text{PtL}_{6-n}(\text{HSO}_4)_n]$ ; римские цифры, указывают количество сульфато-лигандов ( $n$ ) для соответствующей формы ( $[\text{Pt}] = 0,25\text{M}$ ). Точками показаны экспериментальные данные, дополненные для наглядности линиями тренда (кривые с заливкой); прерывистые линии соответствующего цвета представляют наилучшее описание экспериментальных данных системой формальных уравнений (135-138) с кумулятивными константами  $\beta_n$

Описание экспериментальных данных не вполне удовлетворительное, что обусловлено сложной системой кислотно-основных равновесий, в которой участвуют лиганды ( $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4$ ). Таким образом, представленные данные служат лишь оценкой порядка величин. Тем не менее из этой оценки можно отметить, что устойчивость сульфатоккомплексов платины(IV) ниже, чем описанных ранее моноядерных комплексов с нитратными лигандами. В силу этого свидетельствуют также то, что среднее КЧ ( $\text{Pt}-\text{SO}_4$ ) не превышает 3 даже для раствора в 14 М серной кислоте, а кроме того, в спектрах ЯМР не наблюдается свидетельств образования пента- и гексасульфатных комплексов.

С другой стороны, вытеснение нитратных лигандов сульфатами может происходить в крепких растворах серной кислоты. Действительно, при растворении соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в концентрированной серной кислоте (в водных растворах серной кислоты соль не растворяется) в спектрах ЯМР наблюдается типичная картина для последовательного замещения лигандов в октаэдрическом комплексе с возникновением

серии сигналов, которые могут быть отнесены к смешанным сульфатонитратным комплексам платины (**Рисунок 162**). Сигнал исходной формы  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  существенно смещен в сильное поле (на 400 м.д.) по сравнению с его положением в спектрах азотнокислых растворов, что обусловлено, скорее всего, сольватационными эффектами.



**Рисунок 162.** ЯМР спектры раствора соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  в концентрированной серной кислоте (96 вес.%, 18,0 М), записанные для свежеприготовленного раствора (а) и после его выдерживания в течение 1 (б), 2 (в), 3 (г), 6 (д) и 12 (е) часов ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Сигналы, обозначенные цветными маркерами, отнесены к формам  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_{6-n}(\text{HSO}_4)_n]^{2-}$  ( $n = 0-4$ )

Все вновь образующиеся сигналы сульфатонитратных комплексов лежат в области слабого поля относительно него. Процесс замещения протекает достаточно быстро, и учитывая кинетическую инертность  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , отмеченную ранее, можно предположить, что он, как и в случае разрушения аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  в азотной кислоте, протекает через протонирование нитратного лиганда и его удаление из координационной сферы в виде молекулы азотной кислоты. При высокой концентрации серной кислоты (12 М и выше) наряду с сигналами описанных выше моноядерных комплексных форм в спектрах ЯМР растворов гидроксида платины(IV) появляется ряд сигналов в диапазоне 3840-4120 м.д., доля которых непрерывно растет с увеличением концентрации серной кислоты [372].

Учитывая тот факт, что сигналы находятся в той же области, что и сигналы сульфатокомплексов, касательно строения соответствующих им форм уместными представляются две гипотезы: 1) образование полиядерных соединений Pt(IV), которые содержат OH<sup>-</sup> или SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-мостиковые группы, и 2) реализация бидентатной координации для сульфатолигандов. Часть сигналов уширена по сравнению с сигналами комплексов [PtL<sub>6-n</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>], а кроме того, некоторые из этих дополнительных сигналов имеют мультиплетную структуру, характерную для несимметричных биядерных комплексов со спин-спиновым взаимодействием <sup>195</sup>Pt-<sup>195</sup>Pt (триплеты с отношением интенсивностей сигналов около 1:4:1).

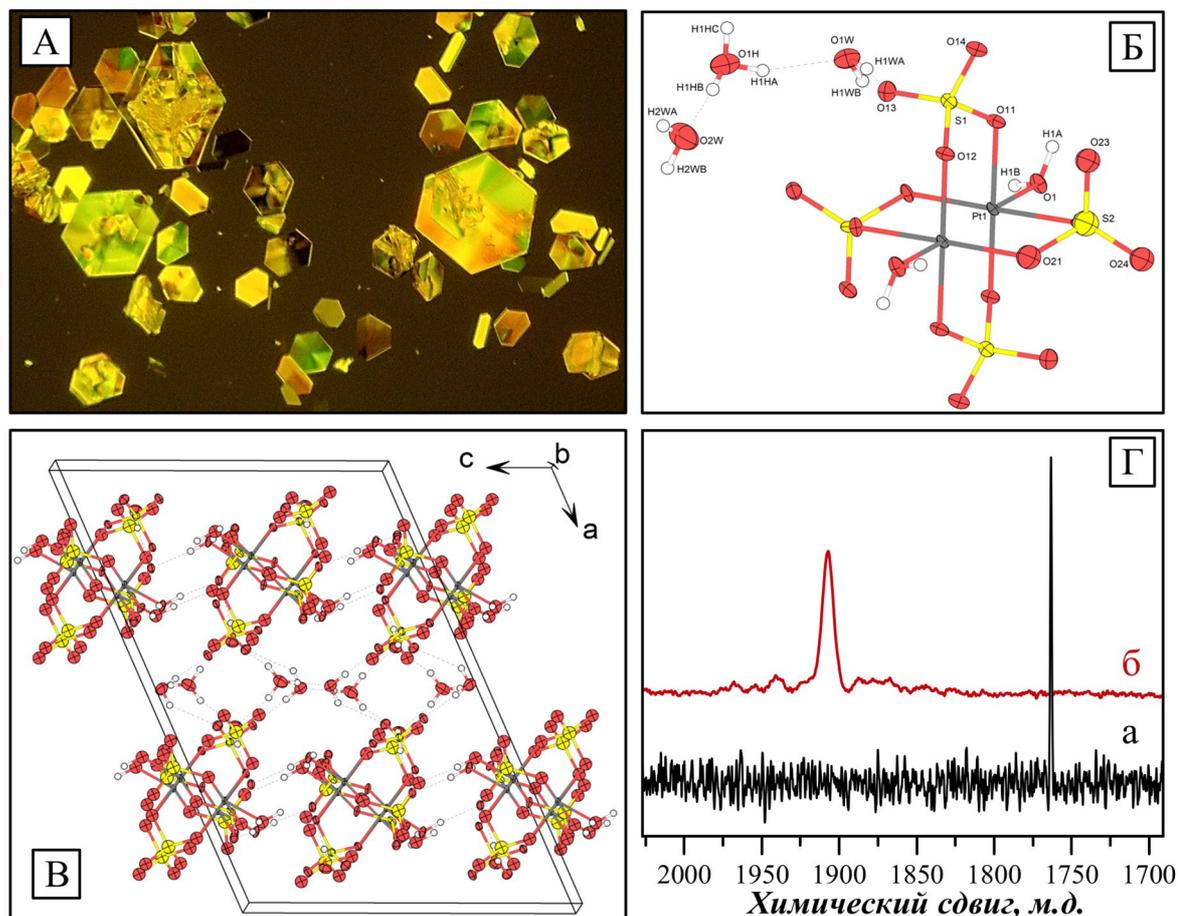
Согласно этим фактам, описываемую группу сигналов можно отнести к полиядерным комплексам Pt(IV). Учитывая достаточно низкую величину наблюдаемой константы ССВ ( $J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt}) = 300$  Гц), более вероятным выглядит связывание атомов платины через мостиковые группы  $\mu\text{-SO}_4^{2-}$ , поскольку для полиядерных нитратокомплексов Pt(IV) с фрагментами Pt( $\mu\text{-OH}$ )<sub>2</sub>Pt наблюдались вдвое большие значения  $J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt})$ . Длительное выдерживание растворов в серной кислоте с концентрацией 12 М и выше приводит к выпадению крайне гигроскопичного, рентгеноаморфного осадка. Попытки выделить сухой порошок вещества оказались безуспешными. Влажный осадок, собранный центрифугированием, легко повторно растворяется в 13 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, демонстрируя ту же картину в спектре ЯМР <sup>195</sup>Pt, что и исходный раствор. Поскольку скорость установления равновесия в таких системах не высока, можно предположить, что осадок представляет собой сложную смесь - продукт совместной кристаллизации множества форм платины, существующих в таких растворах.

Проведенный анализ показал, что в широком диапазоне концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4-12 М) платина преимущественно присутствует в виде моноядерных аква-сульфатокомплексов. Несмотря на разнообразие подходов, примененных для кристаллизации, выделить в твердую фазу сульфатокомплексы Pt(IV), обнаруженные методом ЯМР, не удалось. Однако, в ходе этих экспериментов было обнаружено, что из растворов с высокой концентрацией серной кислоты образуются соединения платины (III).

#### 6.4. Образование сульфатокомплексов платины(III) в сернокислых растворах

При выдерживании на воздухе сернокислого раствора (C(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 16 М) гидроксида платины(IV), содержащего 18-краун-6 эфир, были выделены единичные кристаллы комплексной кислоты (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. Это соединение содержит в своем составе биядерные анионные фрагменты {Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>} где платина находится в степени окисления +3. Такие фрагменты, соединенные в бесконечные цепи мостиковыми сульфатолигандами

составляют структуру бинарного сульфата платины(III), однако, в данном случае, по данным РСА соединение построено из дискретных молекул связанных водородными связями (**Рисунок 163Б, В**) [372].



**Рисунок 163.** (А) Фотография кристаллов кислоты  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , полученная с помощью поляризационного оптического микроскопа. (Б) Строение анионов  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  связанных водородной связью в цепочки в структуре кислоты  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . (В) Общий вид упаковки частиц в структуре  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . (Г) Спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  кислоты  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  в воде (а) и сернокислого раствора гидроксида платины(IV) после нагревания при  $200^\circ\text{C}$  (б)

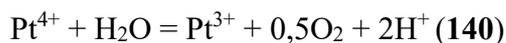
Присутствие в составе соли биядерного аниона  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  подтверждается также спектром ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  (**Рисунок 163Г**), в котором наблюдается единственный сигнал с величиной химического сдвига 1763 м.д. с полушириной 95 Гц, что практически идентично данным полученным Т. Appleton для соли  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1760 м.д.) [373].

Можно предположить, два механизма образования биядерных комплексов платины(III) в данных условиях:

1) восстановление сульфатоккомплексов платины(IV) за счет окисления органического компонента (D = 18-краун-6-эфир):



2) окисление воды катионами платины(IV) с выделением кислорода:



Соединения платины(IV) с кислородным окружением потенциально являются сильными окислителями, поэтому окисление ими воды с образованием кислорода и восстановленных форм платины (Pt(II), Pt(III)) вполне вероятно.

Действительно, при нагревании раствора гидроксида платины(IV) в крепкой серной кислоте в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  возникает один широкий сигнал (910 Гц) при 1910 м.д. (Рисунок 163Г), в то время как в диапазоне, характерном для сульфаток комплексов Pt(IV) ( $3700 \pm 600$  м.д.), никаких сигналов обнаружено не было. Сигналы в области  $1800 \pm 300$  м.д., характерны для комплексов платины(III) и не перекрываются с другими комплексами платины [373]. Уширение может объясняться обменными процессами с участием апикальных лигандов (L) в частицах  $[\text{Pt}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_4(\text{L})_2]$ . В отдельном эксперименте нагревание крепкого сернокислого раствора гидроксида платины(IV) проводили с добавкой избытка гидросульфата калия, что привело к образованию мелкокристаллического осадка соли  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_4]$ . Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют возможность образования соединений платины(III) в сернокислых растворах гидроксида Pt(IV) через протекание реакции (140).

Как было указано во введении, комплексные сульфаты платины(III) со связью Pt-Pt образуются также при взаимодействии металлической платины [247] или соединений платины(II) [237,238] с концентрированной серной кислотой. Кроме того, известно, что комплексы платины(II) склонны к диспропорционированию на Pt(0) и Pt(IV), в особенности при нагревании, в то время как сульфаток комплексы платины(IV), как показано в данной работе, являются сильными окислителями, способными окислять воду. Совокупность указанных фактов позволяет утверждать, что в отсутствие других лигандов сульфаток комплексы платины(III) являются термодинамически наиболее устойчивыми формами платины в крепких сернокислых растворах.

Такое предположение позволяет объяснить схожую активность совершенно разных форм платины в реакции окисления метана в концентрированной серной кислоте [253,254,363], о чем было упомянуто во введении. Действительно, в свете обнаруженных тенденций, при нагревании в концентрированной серной кислоте исходные соединения платины(II), платины(IV), или даже платиновая чернь, должны трансформироваться в комплексы платины(III). Учитывая лабильность аксиальных лигандов в биядерных комплексах платины(III), они представляются логичными кандидатами на роль каталитических центров при активации метана. Дополнительным подтверждением этого

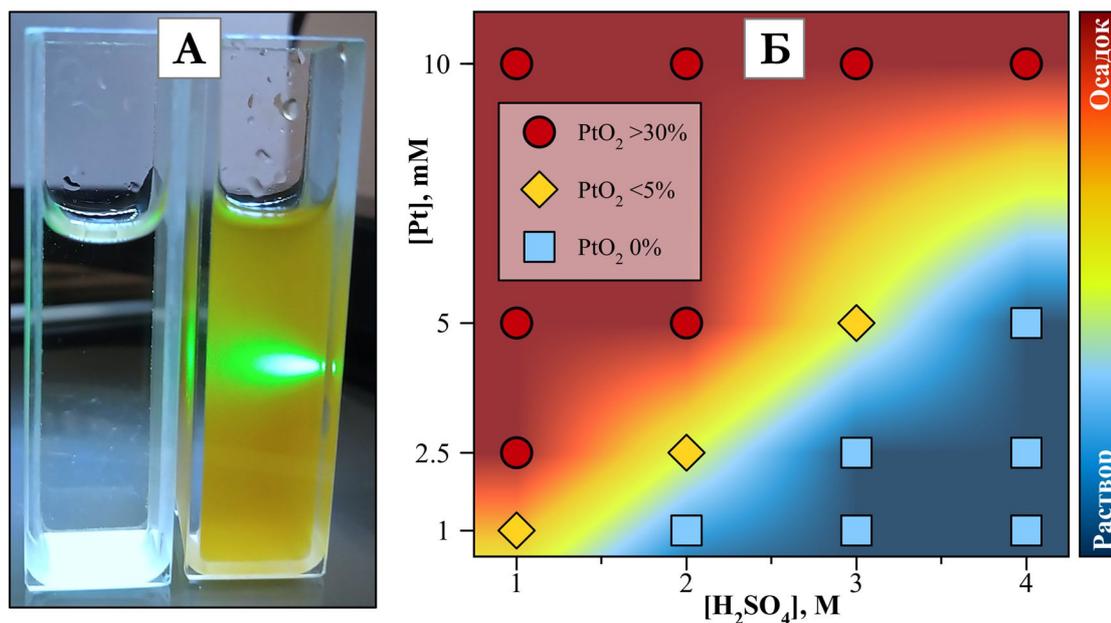
является обнаруженная недавно схожая активность нестабильных димерных сульфатокомплексов палладия(III), генерируемых *in-situ* в ходе электрохимического процесса в реакции сульфатации метана [159,163,374].

Переход Pt(IV) → Pt(III) в сернокислых растворах гидроксида наблюдается лишь в крепких растворах серной кислоты (10M), поскольку в более разбавленных растворах нагревание приводит к интенсификации процессов гидролиза, и образованию в конечном итоге осадков, относимых к гидратированному оксиду PtO<sub>2</sub>. Появление этого продукта при растворении гидроксида платины(IV) в разбавленной серной кислоте интенсивно происходит в процессе выдерживании растворов и без нагревания. Гидратированный оксид становится доминирующей формой платины в таких системах. Аналогичное поведение демонстрируют и растворы [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] в других минеральных кислотах с уменьшением концентрации последних. Поэтому, это явление и сам продукт гидролиза требуют отдельного рассмотрения.

#### **6.5. Образование гидратированного оксида платины(IV) в сернокислых растворах гидроксида платины(IV)**

При концентрации серной кислоты в растворе гидроксида платины(IV) ниже 4 M в нем происходит постепенное образование оранжево-желтого осадка, описанного как гидратированный оксид платины(IV) PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (**Рисунок 164А**). Полимерная природа продукта PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O подчеркивается его неспособностью растворяться в минеральных оксокислотах (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при комнатной температуре, в то время как при обработке концентрированной соляной кислотой он переходит в раствор с образованием [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Подобные по природе осадки образуются также в азотнокислых и хлорнокислых растворах гидроксида платины(IV) при низкой концентрации кислоты (ниже 4 M). Авторами работы [216] продукту, полученному при гидролизе азотнокислого раствора (коммерческий раствор нитрата платины), был приписан состав PtO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, однако глубокого анализа полученного вещества не было предпринято.

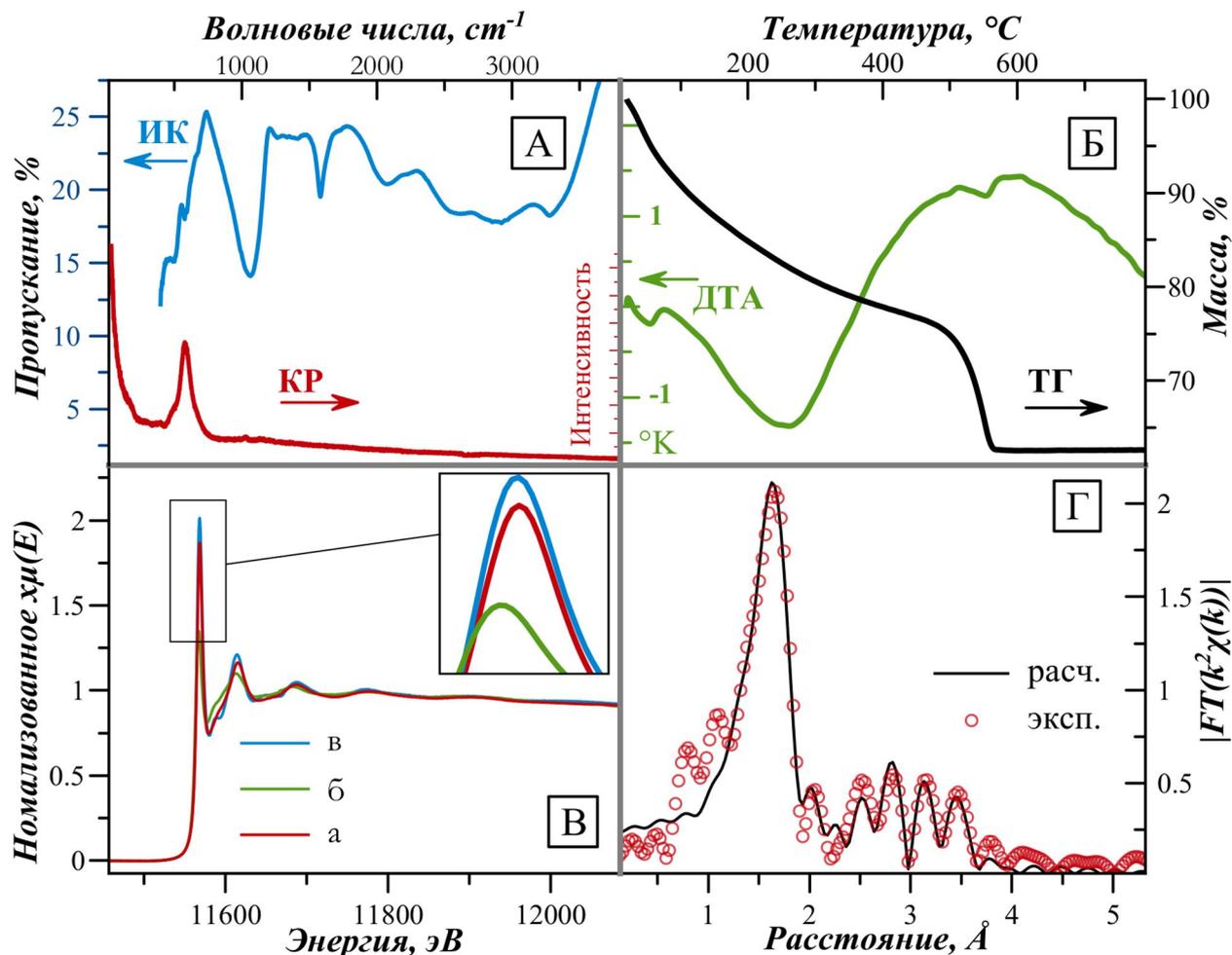
Для более детальной идентификации, образцы осадков, полученных из растворов в 0,5 M и 2,0 M серной кислоте, были изучены набором методов: КР и ИК спектроскопия, XANES и EXAFS, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия РФЭС, рентгенофазовый анализ [367]. Характеристики, полученные этими методами, практически идентичны для осадков, выделенных из растворов с разной концентрацией серной кислоты и поэтому далее не дифференцируются. Более того, исследование осадков, образующихся в хлорнокислых и азотнокислых растворах, также показало их идентичность с веществами, полученными из сернокислых растворов, таким образом, последующее обсуждение имеет общий характер.



**Рисунок 164.** (А) Фотография раствора гидроксида платины (0,01 М) в 1 М серной кислоте сразу после приготовления (слева) и после выдерживания в течение 1 часа при комнатной температуре (справа); для наглядности образования коллоида через растворы направлен луч зеленого лазера. (Б) Диаграмма, демонстрирующая распределение платины между твердой фазой и раствором для сернокислых растворов гидроксида платины после нагревания в течении 2 суток при 60°C.

На дифрактограммах порошков  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются широкие рефлексy при 21, 34,5 и 60°, положение которых согласуется с дифракционной картиной  $\alpha\text{-PtO}_2$  (структурный тип  $\text{CdI}_2$ ). Большая ширина рефлексов затрудняет однозначное отнесение, а нагревание вещества до 450 °С в инертной атмосфере или на воздухе не приводит к заметному сужению пиков на рентгенограмме. В исследованиях  $\alpha\text{-PtO}_2$  ранее также отмечались такие особенности дифракции порошков, что объяснялось не только малым размером кристаллитов, но и дефектностью структуры  $\alpha\text{-PtO}_2$  [67]. На основании данных РФА, величина области когерентного рассеяния (нижняя оценка размера кристаллитов) составляет  $5 \pm 2$  нм.

Сравнение интенсивности “белой линии” в спектрах Pt L<sup>3</sup>-edge XANES (**Рисунок 165В**) для  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и соответствующих стандартов показывает, что степень окисления платины в осадке составляет 4+. Спектр EXAFS хорошо согласуется со структурной моделью  $\text{PtO}_2$  в нем наблюдается интенсивный пик при 1,6 Å (расстояния указаны без коррекции на фазовую поправку), соответствующий координационной сфере Pt-O, и серию пиков при 3-5 Å, которые в основном приходятся на вторую сферу (Pt...Pt) с незначительным вкладом от более далеких контактов (Pt...O, Pt...Pt).

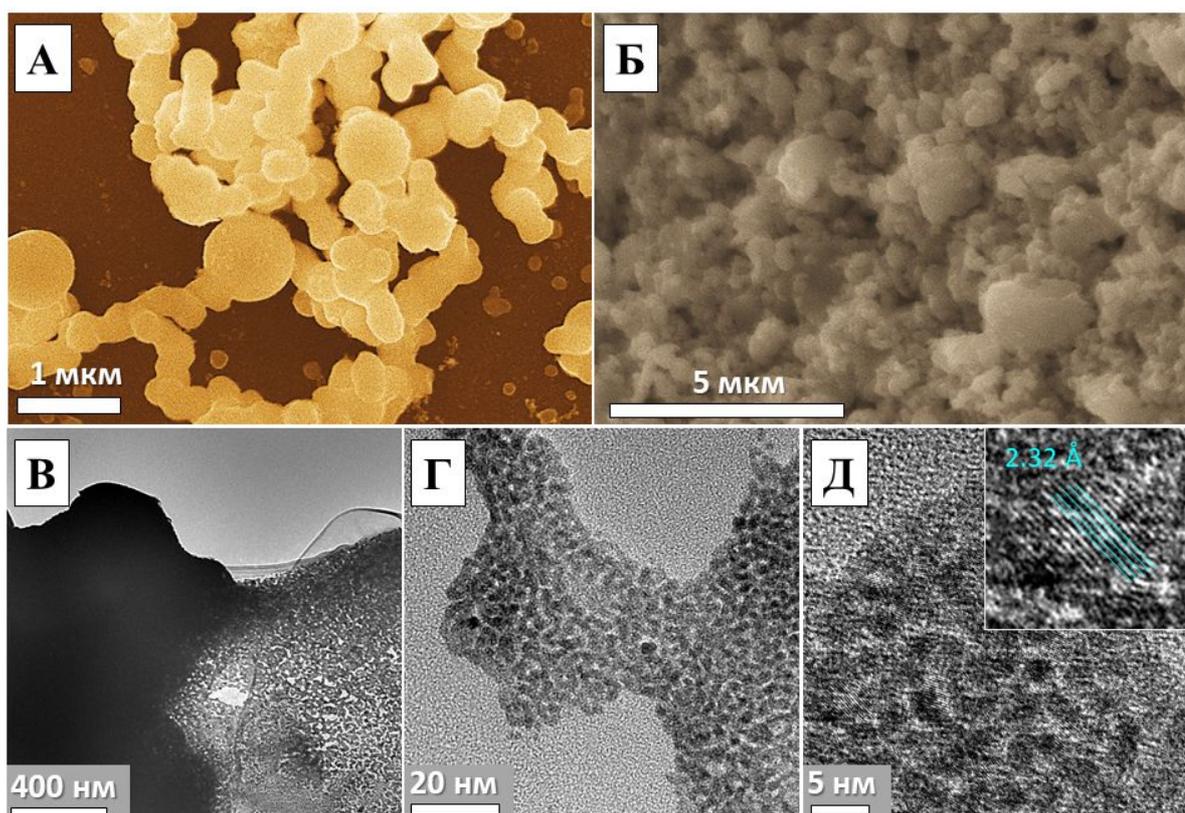


**Рисунок 165.** Совокупность результатов спектральных и других методов, характеризующих образец PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O полученный путем осаждения из сернокислого раствора гидроксида платины. (А) ИК-спектр и спектр КР; (Б) Кривая потери массы и ДТА при разложении в инертной атмосфере (He); (В) XANES спектры PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (а) и образцов сравнения – гидроксида платины(II) (б) и соли (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (в); (Г) EXAFS спектр PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O

Спектр комбинационного рассеяния света PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (**Рисунок 165А**) содержит интенсивные сигналы при 574 см<sup>-1</sup> и 505 см<sup>-1</sup>, что также говорит в пользу структуры α-PtO<sub>2</sub>, поскольку ее полосы колебаний A<sub>1g</sub> и E<sub>g</sub> находятся при 514 и 560 см<sup>-1</sup>, а полосы при 205 и 340 см<sup>-1</sup>, которые характерны для структуры β-PtO<sub>2</sub> (тип CaCl<sub>2</sub>), в спектрах осадков отсутствуют [375]. Характерный сигнал аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при 994 см<sup>-1</sup> не наблюдается в спектре полученных осадков PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, что указывает на то, что они не содержат заметных количеств сульфатов. Это особенно интересно, учитывая, что из данных ЯМР следует, что моносульфатоконплекс должен быть основным компонентом наряду с катионами [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>6-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>6-n</sup> в 1-2 М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Важно отметить, что спектры КР осадков PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, полученных из азотнокислых и хлорнокислых растворов также не содержат

сигналов анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  соответственно. В ИК спектре  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  присутствуют интенсивные полосы поглощения  $1000$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$  соответствующие деформационным колебаниям гидроксо-лигандов и молекул воды, а в диапазоне  $3500\text{-}1900 \text{ см}^{-1}$  наблюдается ряд широких полос, характерный для валентных колебаний связей О-Н, участвующих в прочной водородной связи.

Изучение морфологии образцов  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с помощью СЭМ и ПЭМ (**Рисунок 166**) показало, что осадки состоят из крупных агрегатов диаметром от  $0,5$  до  $2 \text{ мкм}$ , которые состоят из частиц со средним диаметром около  $2\text{-}4 \text{ нм}$ . Это хорошо согласуется с оценкой величины ОКР для порошков  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  по данным РФА. Наночастицы имеют межплоскостные расстояния, равные  $2,30 \pm 0,04 \text{ \AA}$ , которые могут быть отнесены к слоям  $\{101\}$  в структуре  $\alpha\text{-PtO}_2$  ( $2,256 \text{ \AA}$ ). Кроме того, наблюдаются частицы с меньшими межплоскостными расстояниями ( $d = 2,22 \text{ \AA}$ ), которые характерны для металлической платины ( $\{111\}$ ), по-видимому, образующейся в результате восстановления оксида электронным пучком микроскопа [68].



**Рисунок 166.** Данные сканирующей (А и Б – на стеклоуглеродной подложке) и просвечивающей (В-Д) электронной микроскопии для частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . На СЭМ-изображениях видна морфология агрегатов, а данные ПЭМ показывают внутреннее строение агрегатов

Термическое разложение  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в инертной атмосфере (**Рисунок 165Б**) происходит в два основных этапа: выделение воды и разложение  $\text{PtO}_2$  с образованием металлической платины. От комнатной температуры и приблизительно до  $100^\circ\text{C}$  происходит удаление окклюзированной воды, в то время как дальнейшая интенсивная потеря массы может быть объяснена удалением связанных с платиной молекул воды, а также оксоляцией терминальных групп  $\text{Pt-OH}$ . Эти данные хорошо согласуются со спектром РФЭС  $\text{O}1s$  осадка  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , в котором наблюдается два сигнала с энергией связи 531 эВ и 533 эВ, приписываемых связанному с платиной кислороду (в форме лигандов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  или  $\text{O}^{2-}$ ), и “свободной” адсорбированной воде. В осадках  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  общее содержание воды ( $x$ ) зависит от температуры сушки и составляет от 3 до 5 на единицу  $\text{PtO}_2$ . Восстановление  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода, протекает в интервале температур от комнатной до  $120^\circ\text{C}$ , при этом выделяется две четкие ступени, соответствующие восстановлению платины до двухвалентного состояния ( $25\text{-}50^\circ\text{C}$ ) и последующее окончательное восстановление ( $50\text{-}120^\circ\text{C}$ ) с образованием металлической платины.

Совокупность данных, полученных с помощью указанных методов, подтверждает, что осадки, образующиеся в растворах гидроксида платины в разбавленных минеральных оксокислотах, в частности в 0,5-4 М серной кислоте, представляют собой частицы с сильно дефектной структурой  $\alpha\text{-PtO}_2$  и содержат большое количество окклюзированной воды. Состав данных веществ может быть описан формулой  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 3\text{-}5$ ), при этом, количество входящей в состав осадков воды определяется в основном температурой, при которой происходило осаждение оксида.

Образование  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в разбавленных минеральных кислотах можно описать как серию стадий конденсации, начиная с частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$ , через стадию образования полиядерных промежуточных частиц и заканчивая формированием гидратированных оксидных наночастиц:



Чтобы оценить границы концентраций реагентов, при которых осадки  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  устойчиво осаждаются, сернокислые растворы с различными концентрациями платины и кислоты нагревали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 48 часов, а затем исследовали количество образовавшейся твердой фазы. Как показали результаты этих опытов (**Рисунок 164**), при концентрации платины выше 0,01 М наблюдается устойчивое образование осадков  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в растворах с концентрацией серной кислоты ниже 3 М. При более высокой концентрации серной кислоты (4-5М) платина находится в растворе в форме аквагидросульфатных комплексов, при этом появление интенсивной полосы

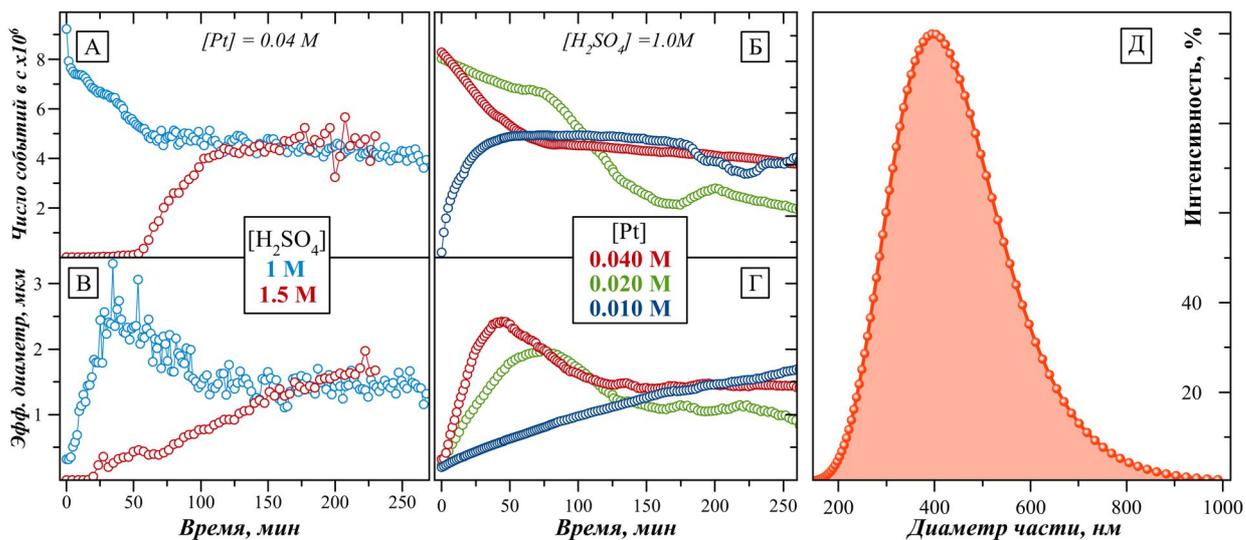
поглощения в электронных спектрах таких растворов свидетельствует об образовании полиядерных комплексов с мостиковым гидроксолигандом.

Подавление процесса конденсации при более высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно интерпретировать на основе модели частичных зарядов (англ. partial charge model, PCM), разработанной Ливажем и соавторами для описания гидролиза и конденсации катионов металлов в водных растворах [126,376]. Согласно PCM, конденсация предшественников  $[\text{M}_z(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{z-n}$  с образованием многоядерных частиц и дальнейшим образованием фаз гидратированного оксида может происходить только в том случае, если частичный (суммарный) заряд OH-групп в молекуле предшественника имеет отрицательное значение. Степень протонирования частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{(6-n)}]^{6-n}$  возрастает с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, как свидетельствует выделение солей  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ , в диапазоне концентраций серной кислоты от 4 до 10 М преобладают катионные формы  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Частичный заряд OH-группы в соединениях  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , рассчитанный с использованием приближения средней электроотрицательности [126,376], составляет 0,022. С другой стороны, снижение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  должно приводить к постепенному увеличению доли соединений  $[\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ , которые обладают отрицательно заряженными OH-группами ( $q = -0,0094$  и  $-0,0505$  соответственно), позволяя процессу поликонденсации прогрессировать. Эти выводы также согласуются с данными Набиванца и др. о том, что в 1-2М растворах серной кислоты преобладают незаряженные комплексы платины(IV), что было подтверждено экспериментами с электродиализом [252].

Непосредственно процесс роста частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и влияние на него концентрационных параметров был изучен методом лазерной фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). При сравнении поведения растворов гидроксида платины ( $C(\text{Pt}) = 40$  мМ) в 1,0 и 1,5 М серной кислоте видно (**Рисунок 167**), что в случае более низкой концентрации кислоты удается различить стадии зарождения, интенсивного роста и агломерации частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  вплоть до выпадения осадка. Напротив, в растворе с  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0$  М высокая интенсивность рассеяния света наблюдается даже при первом сканировании и постепенно уменьшается со временем.

Резкое различие можно объяснить следующим образом: при более низких концентрациях кислоты (1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) достигается высокая скорость процесса конденсации с образованием мелких частиц, которые далее агрегируют в частицы микронного размера. При более высокой концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,5М) процесс конденсации заметно замедляется, и скорость образования частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  уменьшается, поэтому увеличение рассеяния света в этом случае преимущественно обусловлено медленным ростом диаметра частиц. С

повышением концентрации серной кислоты, наблюдается заметный индукционный период на кривой, отображающей количество частиц. Исходя из предложенной модели, он связан с постепенным образованием полиядерных комплексов Pt(IV) («обратимая кластеризация» [377]), которые в дальнейшем действуют как строительные блоки для образования частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в необратимом процессе. Напротив, в растворе 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  период индукции вероятно очень короткий и не может быть зафиксирован в условиях эксперимента, а стадии зарождения, роста и осаждения частиц слабо разнесены во времени.



**Рисунок 167.** Результаты мониторинга растворов гидроксида платины в серной кислоте методом ФКС: кривые на рисунках (А) и (Б) описывают интенсивность сигнала (пропорционален количеству частиц), а кривые (В) и (Г) – диаметр частиц. Концентрационные условия указаны на рисунках для каждой кривой индивидуально. График (Д) представляет собой распределение частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  по гидродинамическому диаметру, полученное методом динамического рассеяния света в растворе с  $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5\text{M}$ ,  $\text{C}(\text{Pt}) = 40 \text{ мМ}$  после 60-минутной выдержки при  $25^\circ\text{C}$

При рассмотрении влияния концентрации Pt на скорость процесса наблюдается обратная зависимость (**Рисунок 167Б**): с увеличением содержания Pt в исходном растворе скорость роста эффективного диаметра частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  сильно возрастает. Так, при увеличении [Pt] с 10 до 20 мМ происходит переход системы от режима роста частиц с индукционным периодом к мгновенному образованию коллоида. В растворах 1,5 М серной кислоты с концентрацией платины 5 мМ и ниже процессы зарождения и роста частиц настолько замедлены, что их образование фиксируется лишь через несколько суток!

Во всех случаях быстрого роста частиц без индукционного периода через 30-60 мин на кривых, отражающих изменение гидродинамического диаметра частиц, наблюдается достижение максимума около 2 мкм, после чего происходит интенсивная агломерация с

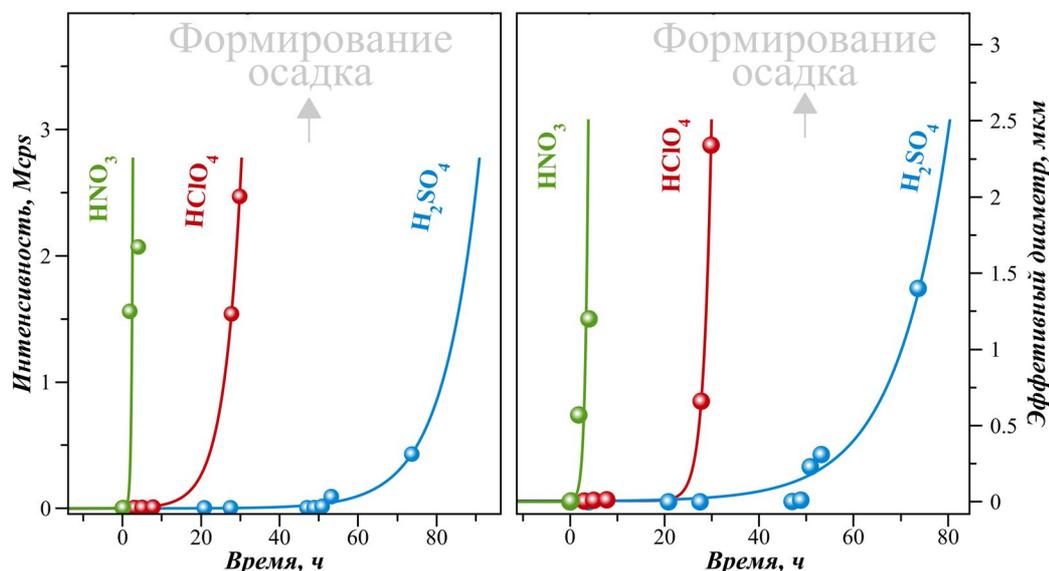
понижением интенсивности рассеяния и установлением размера частиц в суспензии на уровне 1 мкм (**Рисунок 167**). Для растворов, где наблюдается индукционный период, размер частиц также достигает величины около 1 мкм, однако, это происходит постепенно, с выходом кривой на плато. Такой ход кривых свидетельствует об установлении равновесия между процессами роста и осаждения частиц. Последующие наблюдения становятся малоинформативными, ввиду постепенного осаждения частиц на стенках кюветы.

Данные о размере частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , формирующихся в сернокислых растворах гидроксида платины, полученные в результате экспериментов с применением ФКС, коррелируют с результатами морфологического исследования. Как отмечено выше, частицы  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  легко осаждаются на поверхности, погруженной в такие растворы, например, после длительного выдерживания раствора в кювете или флаконе стенки сосуда покрываются слоем оранжевой пленки из  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) частицы осажденные таким образом имеют сферическую форму и достаточно узкое мономодальное распределение по диаметру с максимумом около 1,5 мкм. Более тщательное изучение образцов с помощью СЭМ показало, что частицы, наблюдаемые на АСМ-изображениях, представляют собой агломераты, состоящие из более мелких сферических частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  размером около 0,5-0,3 мкм.

Причина легко протекающей агломерации частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в сернокислых растворах, приводящей в конечном итоге к выпадению компактных осадков, по всей видимости, кроется в невысоком поверхностном заряде. Измеренные значения дзета-потенциала ( $\xi$ ) для суспендированных в воде частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полученных при различных условиях, практически идентичны, и составляют  $-15 \pm 5$  мВ. Такие величины не могут обеспечить образование устойчивых коллоидов, и со временем происходит седиментация агрегатов микронного размера. Обработка осадков  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  концентрированной азотной кислотой (15.9 М) или гидроксидом калия (3 М) при умеренном нагревании (60 °С, 2 ч) вызывает разрушение частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  микронного размера. По данным метода ФКС в раствор при этом переходят наночастицы оксида платины с размером 5-15 нм (динамический радиус). Изучение таких растворов методом ЯМР не выявило заметной фрагментации на моно- и полиядерные комплексы.

В предложенной модели образования частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  через поликонденсацию аквагидроксикомплексов роль кислоты заключается в изменении степени протонирования исходных комплексов. В то же время, координация анионов оксокислоты также приводит к изменению эффективного заряда и других свойств комплексных частиц, а следовательно, влияет на ход процесса поликонденсации. Сравнение скорости образования частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в 1,5М серной, азотной и хлорной кислотах при фиксированной концентрации

платины (0,001 или 0,005 М) показало радикальные отличия в поведении этих систем (Рисунок 168). В азотной кислоте образование частиц и выпадение осадка происходит в течение первых 2-3 часов с момента приготовления, в то время в сернокислом и хлорнокислом растворах этот процесс становится заметен только спустя несколько суток.



**Рисунок 168.** Процесс роста частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в 1,5 М водных растворах минеральных кислот по данным ФКС. Концентрация платины во всех исследованных растворах составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  М

В рамках теории частичных зарядов [376], вхождение в состав комплексов, подвергающихся конденсации, отрицательно заряженного аниона компенсирует положительный заряд, который несет катион платины, что должно препятствовать конденсации. Однако, относительно перхлорат-иона, который как известно является очень слабым комплексообразователем, анионы нитрата и сульфата демонстрируют противоположный эффект на скорость образования частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, эффект комплексообразования оксоанионами на скорость конденсации может быть как положительным, так и отрицательным.

### 6.6. Приготовление и исследование катализаторов Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub>

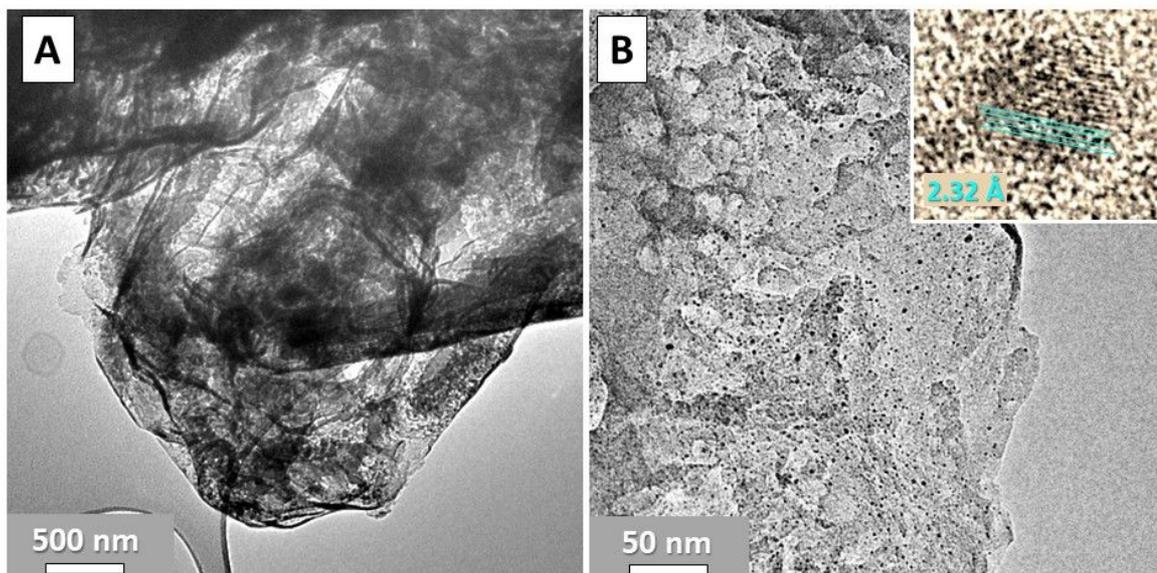
Представленная выше информация, ясно дает понять, что образование микро и наночастиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и их осаждение на различные подложки имеет большое значение в свете возможного практического применения для приготовления каталитических и других платину-содержащих материалов. Для реализации такого подхода суспензию соответствующего материала носителя (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или TiO<sub>2</sub>) в серной кислоте добавляли к свежеприготовленным растворам гидроксида платины в серной кислоте определенной концентрации (около 1 М) и выдерживали полученные суспензии до окончания осаждения

частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  на поверхность носителя [367,378]. Полученные композиты  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /носитель отделялись фильтрованием, промывались и высушивались. Оптимальные значения времени выдерживания суспензий, температуры, а также концентрационных параметров были установлены в ходе серии тестовых экспериментов, в которых доля платины, перешедшей на носитель, определялась по данным химического анализа (ААС ИСП).

Исследование композитов  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /носитель с помощью ПЭМ ВР показало, что в них дискретные наночастицы  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1-5 нм) равномерно распределены по поверхности носителей. Размер частиц, формирующихся на носителях, сопоставим с размером частиц, составляющих микрометровые агломераты  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , формирующиеся в чистых сернокислых растворах. Таким образом, рост частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в присутствии материалов носителей приводит к выведению из раствора, и препятствует их агломерации.

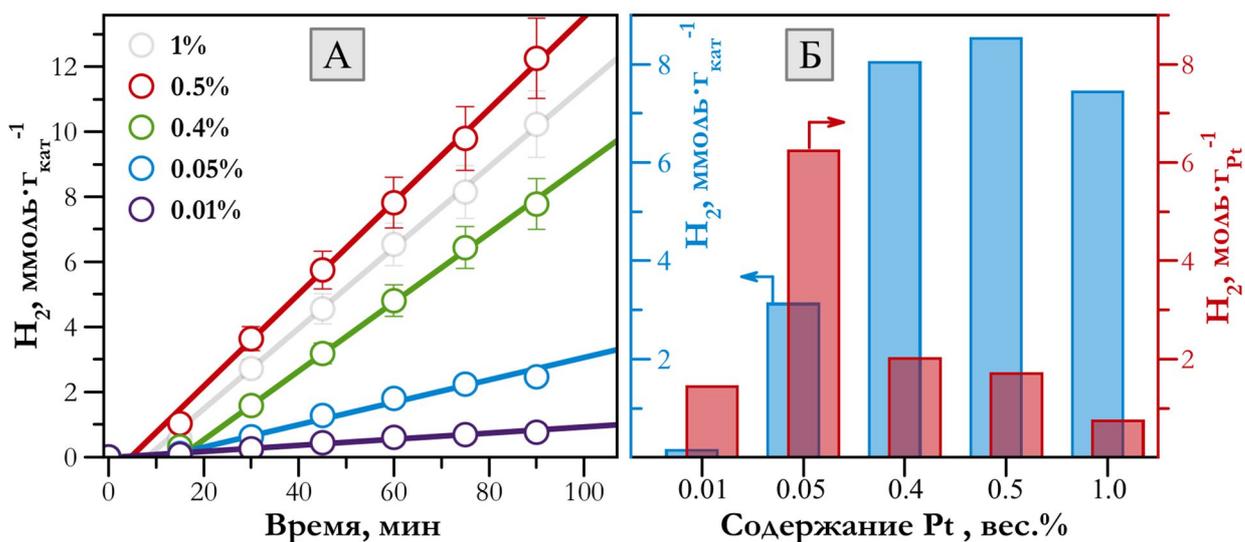
Следует отметить, что измеренные значения электрокинетического потенциала  $\zeta$  частиц  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiO}_2$  в серной кислоте являются отрицательными, (-32 и -60 мВ), как и потенциал частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , образующихся в этих условиях. Поэтому образование композитов  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /носитель наиболее вероятно происходит путем постепенного роста частиц оксида платины на поверхности носителя, а не электростатического связывания уже образовавшихся частиц  $\text{PtO}_2$  с частицами носителей. Росту на поверхности носителей с отрицательными значениями  $\zeta$ -потенциала должен способствовать положительный заряд комплексов  $[\text{Pt}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{6-n}$ , которые являются основными формами существования платины в разбавленной серной кислоте. Следовательно, поверхность частиц носителей обеспечивает большое число центров для роста  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , что и приводит к образованию мелких изолированных частиц оксида вместо объемных агломератов микронного размера, наблюдаемых в случае “свободного” роста. Приготовленные таким образом композиты  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /носитель подвергали термической обработке в токе  $\text{H}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ .

Используя эту методологию, были получены материалы  $\text{Pt/C}_3\text{N}_4$  и  $\text{Pt/TiO}_2$  с содержанием платины от 0,001 до 1,0%. Согласно данным просвечивающей, сканирующей и силовой микроскопии (**Рисунок 169**), полученные материалы состоят из относительно крупных частиц носителя, по которым равномерно распределены наночастицы Pt (2-4 нм). Катализаторы были испытаны в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов триэтанолamina ( $\text{Pt/C}_3\text{N}_4$ ), этанола ( $\text{Pt/TiO}_2$ ) и глюкозы ( $\text{Pt/TiO}_2$ ) под действием видимого ( $\text{Pt/C}_3\text{N}_4$ , 425 нм) и ультрафиолетового ( $\text{Pt/TiO}_2$ , 380 нм) света.



**Рисунок 169.** Микрофотографии ПЭМ, отображающие морфологию катализатора Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,5 мас.% Pt), приготовленного из сернокислого раствора платины (C(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,0 М, C(Pt) = 20 мМ), и распределение наночастиц Pt в этом образце

Для обоих типов катализаторов (Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub>) была зафиксирована высокая скорость генерации водорода: до 9 ммоль/ч и 5 ммоль/ч (этанол) на 1 грамм катализаторов Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> соответственно (**Рисунок 170**). Более того, в пересчёте на 1 грамм введённой платины, активность катализаторов является чрезвычайно высокой - 6,2 и 4,0 моль/ч, приближаясь к рекордным значениям, полученным нами для подобных фотокатализаторов, приготовленных с использованием нитратных предшественников.



**Рисунок 170.** Кинетические кривые (А) и рассчитанные из них величины скорости выделения водорода (Б) катализаторами Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из водного раствора триэаноламина (10 об.%) под действием видимого света (425 нм)

Использование в качестве расходуемого восстановителя глюкозы - продукта гидролиза растительной биомассы, открывает возможность прямой генерации водорода из возобновляемого и безопасного сырья [379,380]. При этом продукты окисления глюкозы (арабиноза, эритроза, кислоты), также являются ценными реагентами для химических производств [381]. Удельная скорость выделения водорода из водных растворов глюкозы, катализаторами Pt/TiO<sub>2</sub> находится на уровне 1-2 ммоль/ч на грамм катализатора, что соответствует лучшим результатам, достигнутым на аналогичных системах.

### 6.7. Серноокислые растворы платины. Резюме

Проведенный анализ состояния платины(IV) в растворах серной кислоты в сочетании с работами, посвященными азотнокислым растворам, показывает, что растворы гидроксида платины(IV) в минеральных оксокислотах представляют собой довольно сложные и динамичные системы, включающие в себя разнообразные комплексы платины. Подводя итог этого блока исследований, прежде всего, можно обозначить три основные области в изученном поле концентраций платины (0,001-0.5M) и серной кислоты (0,5-15M), в зависимости от концентрации последней (границы областей не являются строгими - имеет место их перекрывание на величину  $\pm 1$  M):

- 1)  $C(H_2SO_4) = 0,5...4M$ . Растворы являются нестабильными, при выдерживании более двух суток происходит образование коллоида, а затем и выпадение осадка гидратированного оксида PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O.
- 2)  $C(H_2SO_4) = 4...12M$ . Стабильные во времени растворы, содержащие аквасульфатные комплексы платины(IV)  $[Pt(H_2O)_{6-n}(SO_4)_n]^{4-2n}$  ( $n = 0 - 4$ ) в качестве доминирующих форм существования платины.
- 3)  $C(H_2SO_4) > 12M$ . Наряду с моноядерными аквасульфатными в растворе образуются полиядерные комплексы с мостиковыми сульфато-лигандами.

Второй и в особенности третий диапазоны имеют практический интерес, связанный с каталитической функционализацией метана, протекающей под действием самых разных соединений платины в крепких серноокислых растворах. Обнаруженное в работе превращение сульфатоккомплексов платины(IV) в комплексы платины(III) при нагревании, в совокупности с другими известными фактами о комплексах Pt(III), выдвигает их на роль активных центров в каталитическом процессе активации метана. Совершенно очевидна практическая значимость исследований процесса конденсации комплексов платины в разбавленных серноокислых растворах (диапазон 1) с образованием коллоидов или осадков оксида платины(IV) (PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O). Сравнивая термическую стабильность нитрата платины и частиц PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, становится ясно, что последние являются не менее эффективными

предшественниками для нанесения платины с целью создания каталитических материалов. Формирование частиц  $PtO_2 \cdot xH_2O$  в растворах может осуществляться на подложках и высокодисперсных носителях, а учитывая хорошую управляемость реакции гидролитического образования  $PtO_2 \cdot xH_2O$  в сернокислых растворах, такой подход представляется технически более удобным и существенно более предсказуемым, чем традиционно используемый метод Адамса (термолиз смеси  $H_2PtCl_6$  и  $NaNO_3$ ).

Поведение платины(IV) в серной кислоте существенно отличается от аналогичных растворов палладия и родия, изученных ранее. Прежде всего, отличительной особенностью является интенсивный гидролиз комплексов платины с образованием гидратированного оксида в условиях «низкой» (1-3М) концентрации серной кислоты, чего не наблюдается для родия(III) и палладия(II). Вклад полиядерных сульфаток комплексов с мостиковыми сульфато-группами, характерных для родия, в случае платины становится весомым лишь в концентрированных растворах серной кислоты (более 12М). В то же время, аналогично сульфатам акваиона родия, из сернокислых растворов гидроксида платины с достаточно высоким выходом (в диапазоне 2) выделяются сульфаты  $[Pt(OH)_2(H_2O)_4]SO_4$ . Катионы  $[Pt(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$  являются эквивалентом аква-иона Pt(IV) в водных растворах, а сульфатные соли, по аналогии с сульфатами акваиона-родия, могут найти применение в качестве прекурсоров для создания электролитов платинирования.

## ГЛАВА 7. Карбонатные и гидрокарбонатные растворы гидроксида платины(IV)

### 7.1. Общие замечания

Осаждение  $PtO_2 \cdot xH_2O$  из растворов в разбавленных оксокислотах, описанное в предыдущей главе, представляет собой удобный альтернативный подход к получению катализаторов, в которых ионные или металлические формы платины действуют в качестве активного компонента. Такой подход, в отличие от известных методов, свободен от использования органических стабилизаторов, галогенов и щелочных металлов. В то же время, присутствие в исходных растворах избытка свободных кислот приводит к их высокой коррозионной активности и ограничивает круг возможных применений.

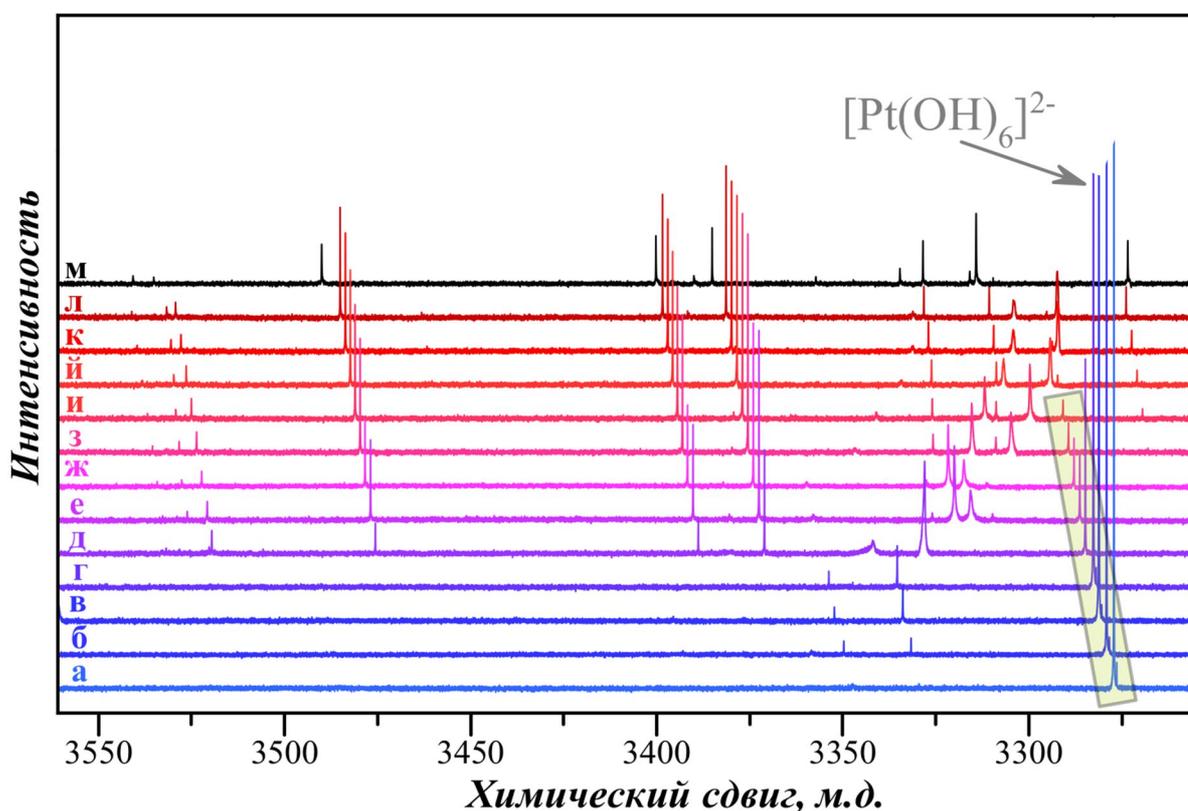
В нейтральной водной среде сульфатные и нитратные комплексы подвержены интенсивному гидролизу, а исходный гидроксид платины(IV) не растворим. Переход в сильнощелочную среду, как было показано для нитратных комплексов, приводит к разрушению оксоанионных комплексов. Однако, в ходе исследований гидролиза хлорокомплексов платины(IV) мы обнаружили, что при выдерживании щелочных растворов гидроксида платины на воздухе в спектрах ЯМР наблюдается образование новых соединений, которые могут быть отнесены к карбонатным комплексам платины. Карбонатокомплексы *с полностью кислородным окружением* атомов платины не были описаны в литературе, однако, учитывая лабильность и термолабильность карбонатных комплексов переходных металлов, такие соединения видятся в качестве удобных стартовых реагентов для синтеза комплексных соединений и приготовления платиносодержащих материалов. В этом свете систематическое исследование образующихся в щелочных растворах форм платины, с координированными карбонат или гидрокарбонат-ионами, представляет большой интерес.

### 7.2. Приготовление “карбонатных” и “гидрокарбонатных” растворов гидроксида платины(IV)

Обнаруженное явление поглощения углекислого газа растворами гидроксоплатината(IV) натрия было взято за основу для разработки подходов к приготовлению карбонатных комплексов платины(IV). Пропускание углекислого газа в щелочной раствор  $[Pt(OH)_4(H_2O)_2]$  (водный раствор KOH) приводит к постепенному изменению цвета раствора с бледно-желтого на темно-желтый, при этом в спектре ЯМР  $^{195}Pt$  наблюдается появление около десятка сигналов в диапазоне 3250-3550 м.д. (Рисунок 171) и снижение интенсивности сигнала исходной формы  $[Pt(OH)_6]^{2-}$  [382].

После пропускания 1,5-2-х кратного избытка  $CO_2$  (относительно содержащейся щелочи),  $[Pt(OH)_6]^{2-}$  полностью расходуется, а значимые изменения в спектре

прекращаются (**Рисунок 171**). Доминирующей формой углерода в таких растворах становится гидрокарбонат ион, поэтому далее такие насыщенные углекислым газом растворы называются «гидрокарбонатные». В спектрах ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  «гидрокарбонатных» растворов наряду с сигналом свободного аниона  $\text{HCO}_3^-$  наблюдаются сигналы в узкой области 167-171 м.д., которые, исходя из их положения, относятся к координированным карбонат и гидрокарбонат-ионам.



**Рисунок 171.** Спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  растворов (а)  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 2,0 М КОН ( $[\text{Pt}] = 0,25$  М) и (б-л) того же раствора в ходе последовательного пропускания газообразного  $\text{CO}_2$  (спектры с б по л соответствуют добавлению от 0,3 до 3,3 ммоль  $\text{CO}_2$  на 1 мл раствора). (м) Спектр раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 2,00 М  $\text{KHCO}_3$  ( $[\text{Pt}] = 0,25$  М). Каждый последующий спектр для наглядности сдвинут по отношению к предыдущему на +1 м.д

Слишком быстрое поступление газообразного  $\text{CO}_2$  (>30 мл/мин) приводит к частичному осаждению  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  обратно из раствора из-за быстрой нейтрализации. Однако даже в этом случае при дальнейшем перемешивании образовавшийся  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  растворяется в полученном растворе. Более того, перемешивание  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , суспендированного в растворе  $\text{KHCO}_3$ , приводит к относительно быстрому (несколько минут) растворению гидроксида и получению раствора, который, согласно

данным ЯМР-спектроскопии  $^{195}\text{Pt}$ , имеет очень близкий состав к растворам, полученным при пропускании  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, два различных подхода приводят к получению "гидрокарбонатных" растворов гидроксида платины (IV), имеющих близкий состав и свойства:

- 1) растворение навесок гидроксида платины(IV) в водном растворе гидрокарбоната калия;
- 2) предварительное растворение гидроксида платины в водном растворе щелочи (KOH) с последующим пропусканием углекислого газа в полученный раствор до полного насыщения.

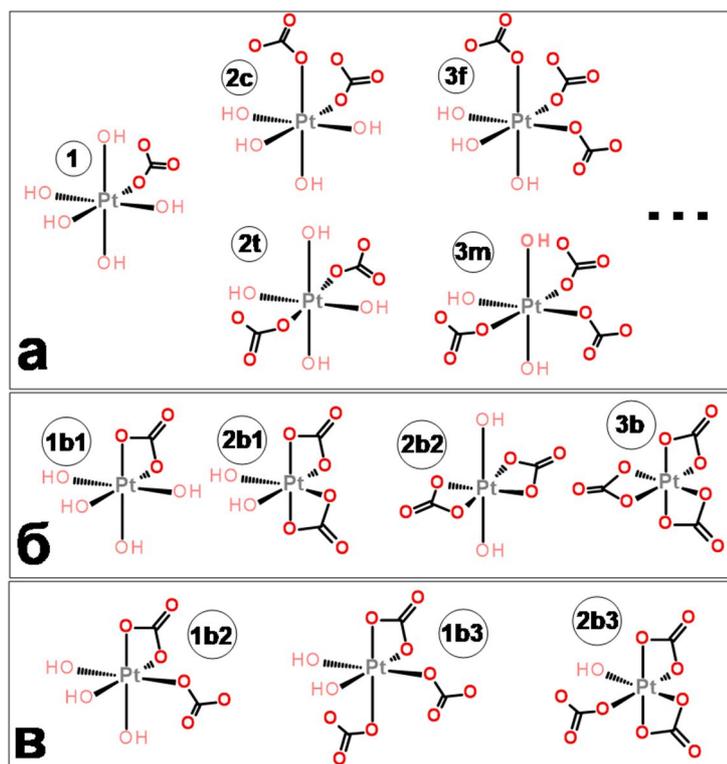
Эти методы позволяют получать растворы с концентрацией Pt до 0,8 М, а значения pH таких растворов составляют  $8,0 \pm 0,2$ . Аналогичные растворы также могут быть получены с использованием пар  $\text{R}_4\text{NOH}/\text{R}_4\text{NHCO}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ ) или  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (в концентрированном водном растворе аммиака гидроксид платины не растворяется); однако в последнем случае ситуация осложняется образованием аммиачных комплексов платины. Мы избежали использования солей натрия и NaOH из-за относительно низкой растворимости соли  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , поэтому дальнейшее описание касается в основном растворов, содержащих калийные соли.

Оба способа получения (KOH+ $\text{CO}_2$  или  $\text{KHCO}_3$ ) приводят к растворам, в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  которых наблюдается очень схожий набор сигналов в диапазоне 3300-4000 м.д. Они не могут быть отнесены к полиядерным комплексам с мостиковыми фрагментами  $\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2$ , поскольку такие сигналы расположены в диапазоне более низкого поля, например, сигнал  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{2-}$  располагается при 3650 м.д. Следовательно, формы, вызывающие появление новых сигналов в спектре «гидрокарбонатных» растворов, должны быть отнесены к моноядерным карбонато- или гидрокарбонатокомплексам.

При взаимодействии гидроксида платины(IV) с растворами карбонатов щелочных металлов образуются растворы, которые могут быть обозначены как «карбонатные». Их спектры ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  этих растворов близки с таковыми для «гидрокарбонатных» растворов, а для трактовки химизма протекающих процессов, прежде всего, следует произвести отнесение сигналов к конкретным формам платины(IV) в «гидрокарбонатных» растворах.

### 7.3. Формы существования платины в гидрокарбонатных растворах

Для простоты обсуждения далее будем рассматривать только координацию карбонат-ионов, а остальные лиганды в координационной сфере платины(IV) в форме гидроксо-групп. Особенности, связанные с возможностью существования сопряженных гидрокарбонато- и аква-комплексов, рассмотрим позднее.

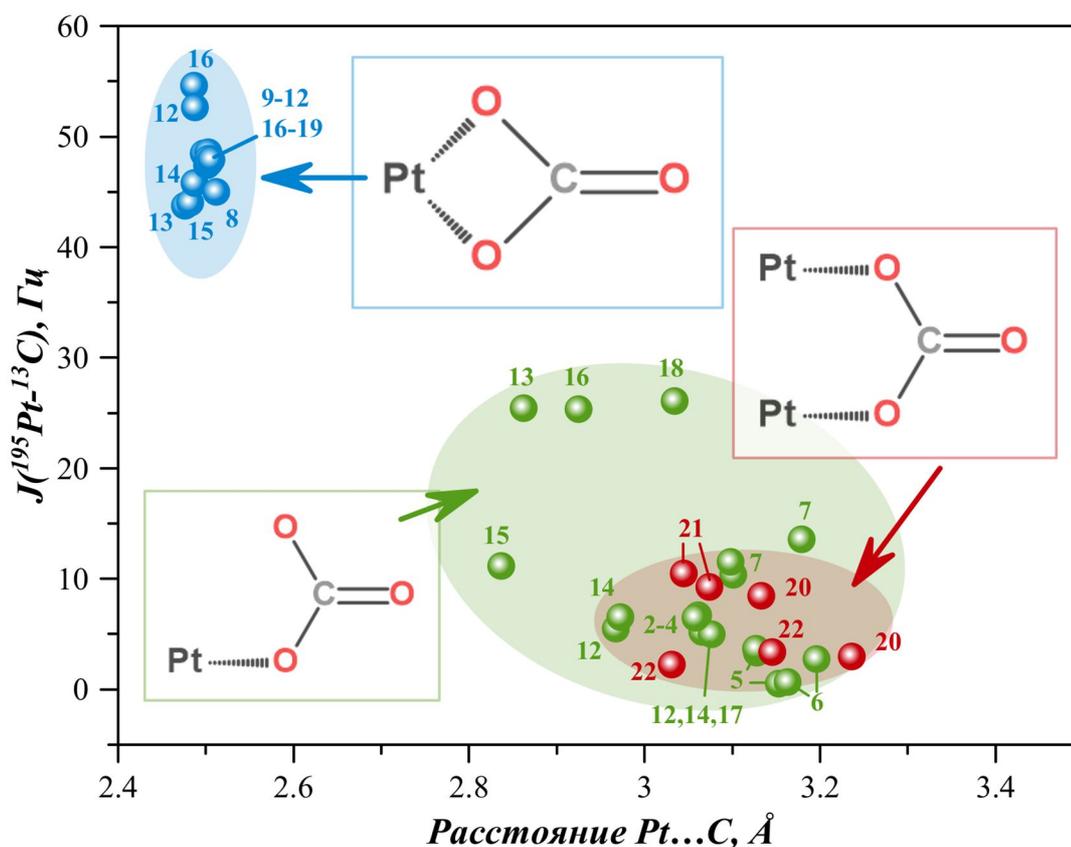


**Рисунок 172.** Предлагаемые моноядерные карбонатокомплексы платины, которые могут существовать в карбонатных растворах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ : (а) комплексы с монодентатным карбонатным лигандом  $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-}^{12}\text{CO}_3)_n(\text{L})_{6-n}]$  (показаны только первые пять компонентов этой группы); (б) комплексы с бидентатно-координированным карбонатным лигандом  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-}^{12}\text{CO}_3)_n(\text{L})_{6-2n}]$ ; (в) комплексы со смешанным способом координации карбонатного лиганда. Во всех формулах вспомогательные лиганды (L) для простоты представлены как OH-лиганды. Приведены обозначения, которые в дальнейшем используются для описания спектров ЯМР

Анион  $\text{CO}_3^{2-}$  может выступать как бидентатный ( $\kappa^2$ ) и монодентатный ( $\kappa^1$ ) лиганд, что приводит к трем типам возможных моноядерных соединений платины в карбонатных растворах: а) с монодентатными  $\text{CO}_3$ -группами, б) с бидентатными  $\text{CO}_3$ -группами и в) со смешанным типом координации  $\text{CO}_3$ -группы. На **Рисунке 172** приведены структурные формулы этих предполагаемых форм. Из геометрических соображений, для бидентатной координации реализуется меньшее расстояние Pt...C, что должно приводить к большему значению константы  $\text{CCV } {}^2\text{J}({}^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$  в спектрах ЯМР, в то время как при монодентатной координации большее расстояние Pt...C приведет к меньшему значению  ${}^2\text{J}({}^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$ .

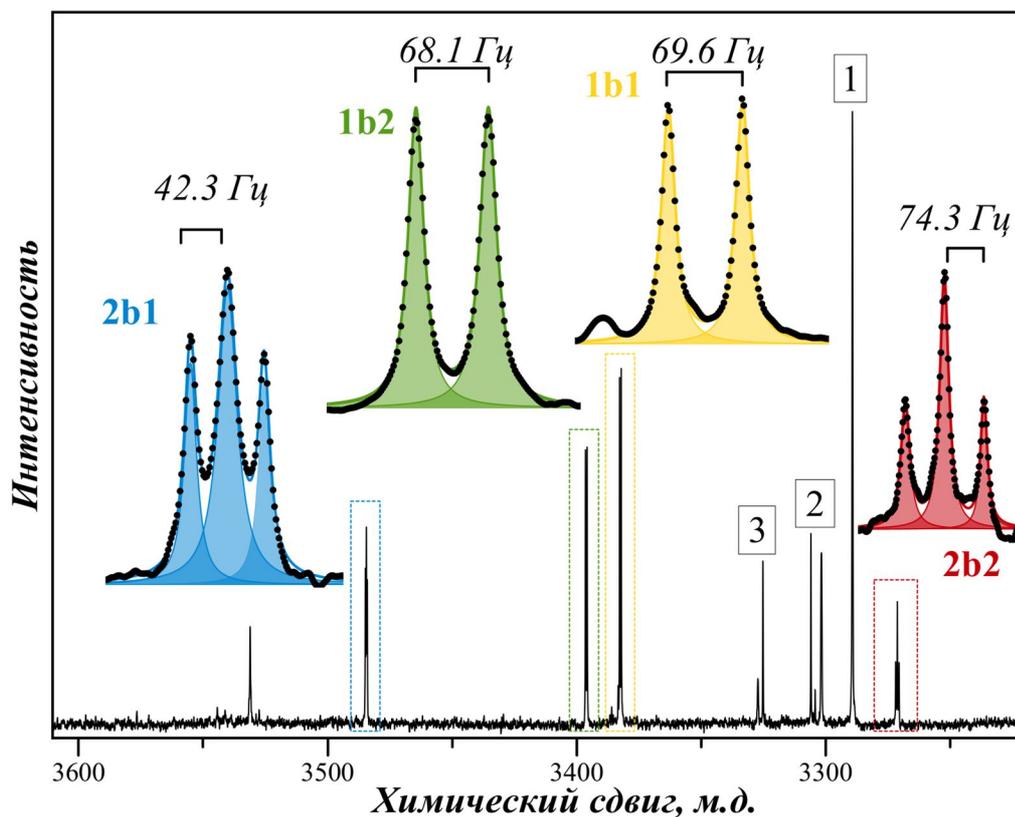
Теоретический расчет значений  ${}^2\text{J}({}^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$  для модельных моноядерных комплексов с  $\kappa^1$ - и  $\kappa^2$ -координацией карбонатных/бикарбонатных лигандов, проведенный с использованием теории функционала плотности (протокол BP8633/TZ2P-J), полностью подтверждает это предположение. Наблюдается четкая корреляция между геометрией

комплексов и рассчитанными значениями константы спин-спинового взаимодействия  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}-{}^{13}\text{C})$ , которая быстро уменьшается с увеличением расстояния Pt...C (**Рисунок 173**) [382].



**Рисунок 173.** Корреляция между рассчитанными (BP8633/TZ2P-J) константами спин-спиновой связи  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}-{}^{13}\text{C})$  и расстоянием Pt...C в модельных карбонатных и бикарбонатных комплексах Pt. Точки данных, соответствующие конкретным режимам координации лигандов  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\kappa^1$ ,  $\kappa^2$  и мостиковый  $\mu^2$ ), различаются по цвету. Нумерация точек соответствует обозначениям комплексов на **Рисунке III** в приложении

Для проверки результатов теоретических расчетов и выяснения состава комплексов платины, наблюдаемых в спектрах ЯМР  ${}^{195}\text{Pt}$ , путем пропускания газообразного  ${}^{13}\text{CO}_2$  (содержание  ${}^{13}\text{C}$  составляет 99,8 ат.%) были приготовлены “гидрокарбонатные” растворы гидроксида платины, обогащенные изотопом  ${}^{13}\text{C}$ . В соответствии с вышеупомянутым предположением, сравнение спектров ЯМР  ${}^{195}\text{Pt}$  этих растворов и аналогичных “гидрокарбонатных” растворов с природным содержанием  ${}^{13}\text{C}$  показало, что наблюдается два типа сигналов (**Рисунок 174**): часть сигналов (далее обозначенных как группа (a)) при обогащении  ${}^{13}\text{C}$  сохраняет синглетную форму, в то время как другие сигналы (группа (b)) разделяются на дублеты и триплеты.



**Рисунок 174.** Спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 2,0 М КОН после пропускания избытка  $^{13}\text{C}$  (доля  $^{13}\text{C}$  99,5 ат. %);  $[\text{Pt}] = 0,25$  М. Увеличенные изображения форм мультиплетов сигналов комплексов  $\kappa^2\text{-CO}_3$ , обозначенных в тексте группой (b), показаны на вставках вместе с разложением профилей на лоренцианы. Обозначения 1b<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub> и 2b<sub>1</sub>, 2b<sub>2</sub> соответствуют формам  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{L})_4]$  и  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)_2(\text{L})_2]$ , см. текст. Предложенное отнесение сигналов  $\kappa^1$ -комплексов (группа (a)) показано цифрами, соответствующими количеству карбонатных лигандов (n) в данном комплексе  $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-CO}_3)_n(\text{L})_{6-n}]$  (без разделения на изомеры)

В контексте предложенной гипотезы, сигналы группы (a) соответствуют комплексам  $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-CO}_3)_n(\text{L})_{6-n}]$  с исключительно монодентатной координацией группами  $\text{CO}_3$ . Отнесение сигналов этой группы (см. обозначения и структуры на **Рисунке 172**) может быть выполнено на основе правила аддитивности: чем большее число координированных карбонатных лигандов, тем большая величина х.с.  $^{195}\text{Pt}$  наблюдается для данного комплекса (**Рисунок 174**). Это отнесение дополнительно подтверждается экспериментом по титрованию и порядком исчезновения сигналов в щелочных средах (см. ниже).

С другой стороны, расщепление сигналов группы (b) естественным образом является следствием спин-спинового взаимодействия  $^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C}$  в комплексах с бидентатно-координированными группами  $\text{CO}_3$  ( $\kappa^2$ ). Дублетные сигналы соответствуют комплексам  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{L})_4]$  с одной бидентатной группой  $\text{CO}_3$ , координированной к Pt, в то время как

триплетные сигналы происходят из комплексов  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)_2(\text{L})_2]$ , содержащих два бидентатно-координированных карбонато-лиганда. В этих комплексах лиганды L могут включать  $\text{H}_2\text{O}$ , OH или монодентатно-связанные частицы  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ . Например, в спектре имеется по меньшей мере два дублетных сигнала от комплексов  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{L})_4]$  (обозначенных как  $1b_1$  и  $1b_2$  на **Рисунок 174**), один из которых ( $1b_2$ ) имеет несколько большую ширину сигналов, что вероятно соответствует присутствию в составе  $1b_2$  монодентатно координированного карбонатного лиганда. Учитывая большое различие в х.с., пара сигналов бис- $\kappa^2$ -карбонатокомплексов (обозначенных как  $2b_1$  и  $2b_2$ ) соответствует геометрическим изомерам *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)_2(\text{L})_2]$ .

Значения  $J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$  для триплетных и дублетных сигналов  $\kappa^2$ -карбонатокомплексов лежат в диапазоне 40-75 Гц. Абсолютные величины констант связи, рассчитанные для  $\kappa^2$ -карбонатокомплексов в рамках ТФП с применением протокола ВР8633/TZ2P-J, несколько меньше экспериментальных значений, но общая зависимость четко коррелирует с экспериментальными спектрами и подтверждает предложенное отнесение. Прецизионные вычисления, с использованием «дорогих» во временном отношении функционалов могут давать более точные значения констант, как будет показано далее для комплекса *транс*- $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ , однако, проведение таких работ должно быть обусловлено конкретной задачей.

Наличие высокой концентрации изотопа  $^{13}\text{C}$  в приготовленных гидрокарбонатных растворах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  позволило также зарегистрировать в разумное время (несколько часов) информативные спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР. В спектрах наряду с интенсивным сигналом свободного гидрокарбонат-иона (161,7 м.д.) наблюдается серия сигналов в области 167-171 м.д., относящаяся к карбонатным группам, связанным с платиной, о чем однозначно свидетельствует профиль этих сигналов, представляющий собой суперпозицию интенсивной центральной полосы и двух сателлитных сигналов, суммарная интегральная интенсивность которых составляет около 34%. Такой профиль соответствует спин-спиновому взаимодействию ядер  $^{13}\text{C}$  с ядрами  $^{195}\text{Pt}$  при естественном содержании последних (33,83 ат.%). В спектрах  $^{13}\text{C}$  наблюдается два типа таких сигналов: величина константы  $J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C})$  для первой группы составляет 3-7 Гц, а для второй - около 70 Гц. Такая картина полностью согласуется с выводом о сосуществовании в растворах комплексов с двумя типами координации карбонатных лигандов, сделанным на основании рассмотрения спектров ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ . Полуширина сигналов в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  достигает 10 Гц, что приводит к невозможности различить расщепление сигналов за счет спин-спинового ( $^{195}\text{Pt}\text{-}^{13}\text{C}$ ) взаимодействия в комплексах, содержащих только монодентатно координированный карбонатный лиганд.

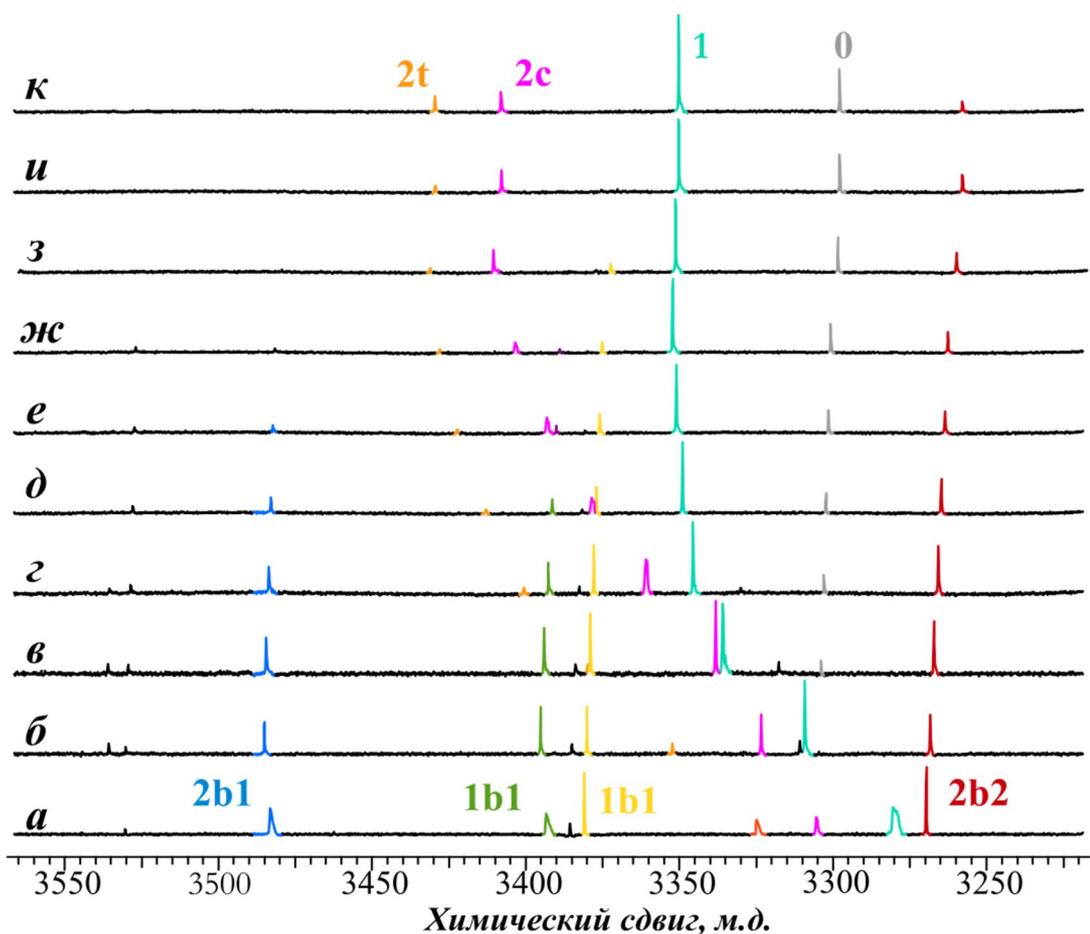
#### 7.4. Распределение платины по формам в “карбонатных” и “гидрокарбонатных” растворах в зависимости от условий приготовления

Увеличение соотношения Pt:KНСО<sub>3</sub> в «гидрокарбонатном» растворе гидроксида платины(IV) приводит к заметному снижению содержания κ<sup>1</sup>-карбонатокомплексов, в то время как доля κ<sup>2</sup>-комплексов нарастает [382]. Минорные сигналы в спектрах ЯМР <sup>195</sup>Pt, расположенные выше 3600 м.д (см. **Рисунок 171**), исчезают при снижении концентрации КНСО<sub>3</sub> и могут быть отнесены к комплексам [Pt(κ<sup>1</sup>-СО<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(L)<sub>6-n</sub>] с числом карбонато-лигандов (n) от 4 до 6.

При постепенном подщелачивании «гидрокарбонатного» раствора [Pt(Н<sub>2</sub>О)<sub>2</sub>(ОН)<sub>4</sub>] порциями сухого КОН (для минимизации разбавления) в спектрах ЯМР <sup>195</sup>Pt (**Рисунок 175**) наблюдается постепенное исчезновение сигналов форм с бидентатной координацией карбоната, доминирующими формами становятся комплексы с монодентатной координацией карбоната.

Наблюдаемая картина во многом повторяет, но в обратном порядке, изменения, происходящие при постепенном добавлении углекислого газа в щелочной раствор [Pt(ОН)<sub>4</sub>(Н<sub>2</sub>О)<sub>2</sub>] (**Рисунок 171**), где платина находится изначально в форме аниона [Pt(ОН)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. При пропускании углекислого газа в таких растворах первоначально образуются комплексы с κ<sup>1</sup>-карбонатными лигандами, в то время как соединения κ<sup>2</sup>-СО<sub>3</sub> начинают образовываться только при почти полной нейтрализации щелочи углекислым газом. При длительном выдерживании сильнощелочных растворов, полученных добавлением КОН к «гидрокарбонатным» растворам, наблюдается постепенное разрушение карбонатных комплексов с образованием аниона [Pt(ОН)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, который становится единственной формой после длительного выдерживания (более 3 недель).

Сигналы κ<sup>1</sup>-комплексов, заметно уширены, а также сильно смещаются в процессе титрования или в процессе пропускания углекислого газа. Такое поведение хорошо согласуется с их строением, поскольку координированные по κ<sup>1</sup>-карбонатные комплексы находятся в равновесии с соответствующими гидрокарбонатными аналогами, зависящем от кислотности растворов. С другой стороны, положение сигналов комплексов с бидентатными карбонатными лигандами (κ<sup>2</sup>) практически неизменны как в ходе их приготовления (пропусканием СО<sub>2</sub> в щелочной раствор [Pt(ОН)<sub>4</sub>(Н<sub>2</sub>О)<sub>2</sub>]) так и в процессе титрования растворов, что объясняется невозможностью протонирования групп κ<sup>2</sup>-СО<sub>3</sub> в этих условиях.

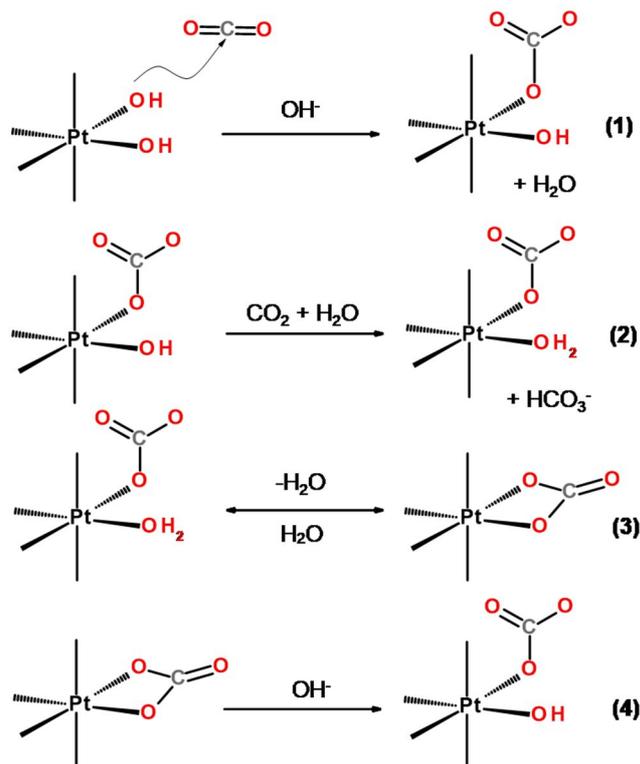


**Рисунок 175.** Изменение спектров ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  «гидрокарбонатного» раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  при постепенном добавлении навесок твердого KOH: а – спектр исходного раствора, приготовленного пропусканием избытка  $\text{CO}_2$  в раствор  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 2,0 M KOH, (б–к) спектры раствора при последовательном добавлении твердого KOH (по 0,08 экв. на исходное количество KOH). Обозначения форм - как на предыдущих рисунках

Появление сигналов карбонатных комплексов наблюдается сразу же после пропускания углекислого газа, таким образом, скорость их образования выше, чем в случае образования оксианионных комплексов платины в серноокислых и азотноокислых растворах. Это наблюдение может объясняться, тем, что образование карбонатных комплексов протекает по механизму присоединения молекул углекислого газа без разрыва связи Pt-O, как это наблюдалось для гидроксокомплексов других переходных металлов [383].

Действительно, эксперименты с раствором, содержащим обогащенный изотопом  $^{18}\text{O}$  анион  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , показали, что, при пропускании в него  $\text{CO}_2$  образующийся комплекс  $[\text{Pt}(\kappa^1\text{-CO}_3)(\text{OH})_5]^{3-}$  наследует изотопное распределение  $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$  исходного гидроксокомплекса без изменений. С другой стороны, добавление  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в щелочной раствор  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  не приводит к образованию карбонатных комплексов. Таким образом, появление карбонатных комплексов при взаимодействии  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  с раствором

гидрокарбоната калия, по всей видимости, также обусловлено взаимодействием гидроксокомплексов с углекислым газом, образующимся в равновесии  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .



**Рисунок 176.** Схема, иллюстрирующая образование и взаимопревращение карбонатокомплексов в «гидрокарбонатных» растворах  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$

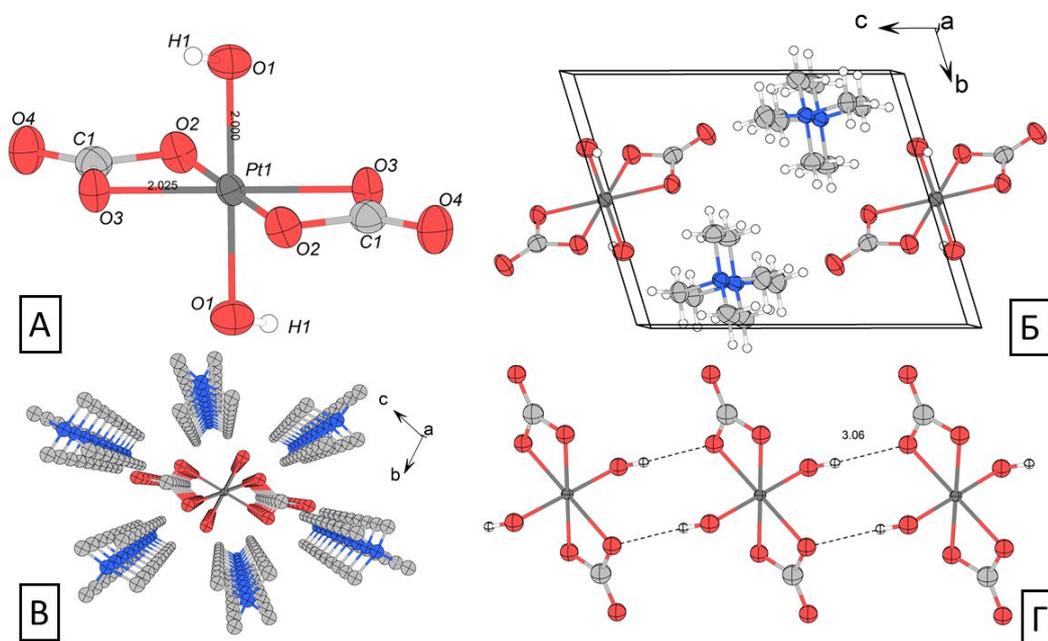
Суммируя вышеизложенные факты поведение системы  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -KOH- $\text{CO}_2$  может быть описано схемой, представленной на **Рисунке 176**. В щелочной среде при пропускании углекислого газа в результате нуклеофильной атаки фрагментов Pt-OH на молекулу  $\text{CO}_2$ , происходит образование исключительно  $\kappa^1$ -карбонатокомплексов. Дальнейшее пропускание  $\text{CO}_2$  приводит к постепенной нейтрализации раствора и увеличению доли аквакомплексов (реакция 2; **Рисунок 176**).

Замыкание цикла (реакция 3; **Рисунок 176**), приводящее к образованию комплексов  $\kappa^2$ - $\text{CO}_3$ , становится благоприятным, поскольку молекула воды служит хорошей уходящей группой по сравнению с гидроксолигандом. Гидролиз  $\kappa^2$ - $\text{CO}_3$  комплексов посредством нуклеофильной атаки молекул воды, может приводить обратно к соединениям с  $\kappa^1$ -координацией карбонатных лигандов (реакция 3; **Рисунок 176**); следовательно,  $\kappa^1$  и  $\kappa^2$ -карбонатокомплексы Pt(IV) сосуществуют в растворе. При этом, в сильнощелочной среде нуклеофильная атака аниона  $\text{OH}^-$  на углеродный центр  $\kappa^2$ - $\text{CO}_3$  лиганда необратимо приводит к  $\kappa^1$ - $\text{CO}_3$  комплексам, ведь в таких условиях доля акваформ пренебрежимо мала.

### 7.5. Получение карбонатокомплекса $(Me_4N)_2[Pt(\kappa^2-CO_3)_2(OH)_2]$

Высокая растворимость гидрокарбоната тетраметиламмония позволяет создавать растворы с  $[HCO_3^-]$  вплоть до 3,5 М, в то время как для калийсодержащих растворов она ограничена растворимостью  $KHCO_3$  на уровне около 2,2 М. При взаимодействии гидроксида платины(IV) с такими концентрированными растворами  $(Me_4N)HCO_3$  протекают процессы аналогичные описанным выше, однако с большим отрывом доминирующими формами платины становятся бис- $\kappa^2$ -карбонатных комплексы.

При испарении растворов (в вакууме) с последующей перекристаллизацией из метанола с выходом около 53% была выделена соль  $(Me_4N)_2[Pt(\kappa^2-CO_3)_2(OH)_2]$  [384]. Кристаллическая структура этого соединения содержит комплексные анионы *транс*- $[Pt(CO_3)_2(OH)_2]^{2-}$ , координационная сфера  $PtO_6$  которых имеет искаженную октаэдрическую геометрию из-за малого угла O-Pt-O ( $64,8^\circ$ ), образованного бидентатно координированными карбонатолигандами (**Рисунок 177**). Два лиганда  $CO_3^{2-}$  расположены в *транс*-положении, друг относительно друга, и являются копланарными, тогда как ось (H)O-Pt-O(H) почти перпендикулярна этой плоскости (углы (H)O-Pt-O( $CO_2$ )) равны  $90,6$  и  $89,7^\circ$ ). Соль  $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$  растворима в воде, спиртах, но не растворима в ацетоне и эфире. Спектр ЯМР  $^{195}Pt$  раствора  $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$  в метаноле содержит один резонансный сигнал, расположенный при 3245 м.д.



**Рисунок 177.** Кристаллическая структура  $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$ : (А) структура аниона *транс*- $[Pt(CO_3)_2(OH)_2]^{2-}$ ; (Б) упаковка элементарной ячейки; (В) цепочки анионов  $[Pt(CO_3)_2(OH)_2]^{2-}$ , окруженные катионами и проходящие вдоль оси *a*; (Г) водородные связи между анионами  $[Pt(CO_3)_2(OH)_2]^{2-}$  [384]

В спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  образца соли, обогащенного  $^{13}\text{C}$ , сигнал при 3245 м.д. расщепляется в ожидаемый триплет, обусловленный ССВ ядер  $^{195}\text{Pt}$  с двумя ядрами  $^{13}\text{C}$  карбонатолигандов. Положение сигнала и величина  $^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$  (73,4 Гц) согласуется с таковым для сигнала отнесенного к *транс*- $[\text{Pt}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$  в спектре «гидрокарбонатных» растворов (2b2 на **Рисунке 174**). Водные растворы соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$  стабильны и не претерпевают заметных изменений в течение нескольких дней. Однако, при обработке водного раствора соли 1М КОН из-за нуклеофильной атаки аниона  $\text{OH}^-$  на углеродный центр  $\kappa^2\text{-CO}_3$  лигандов наблюдается постепенное расхождение формы *транс*- $[\text{Pt}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$  с образованием  $\kappa^1$ -карбонатных комплексов и далее  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

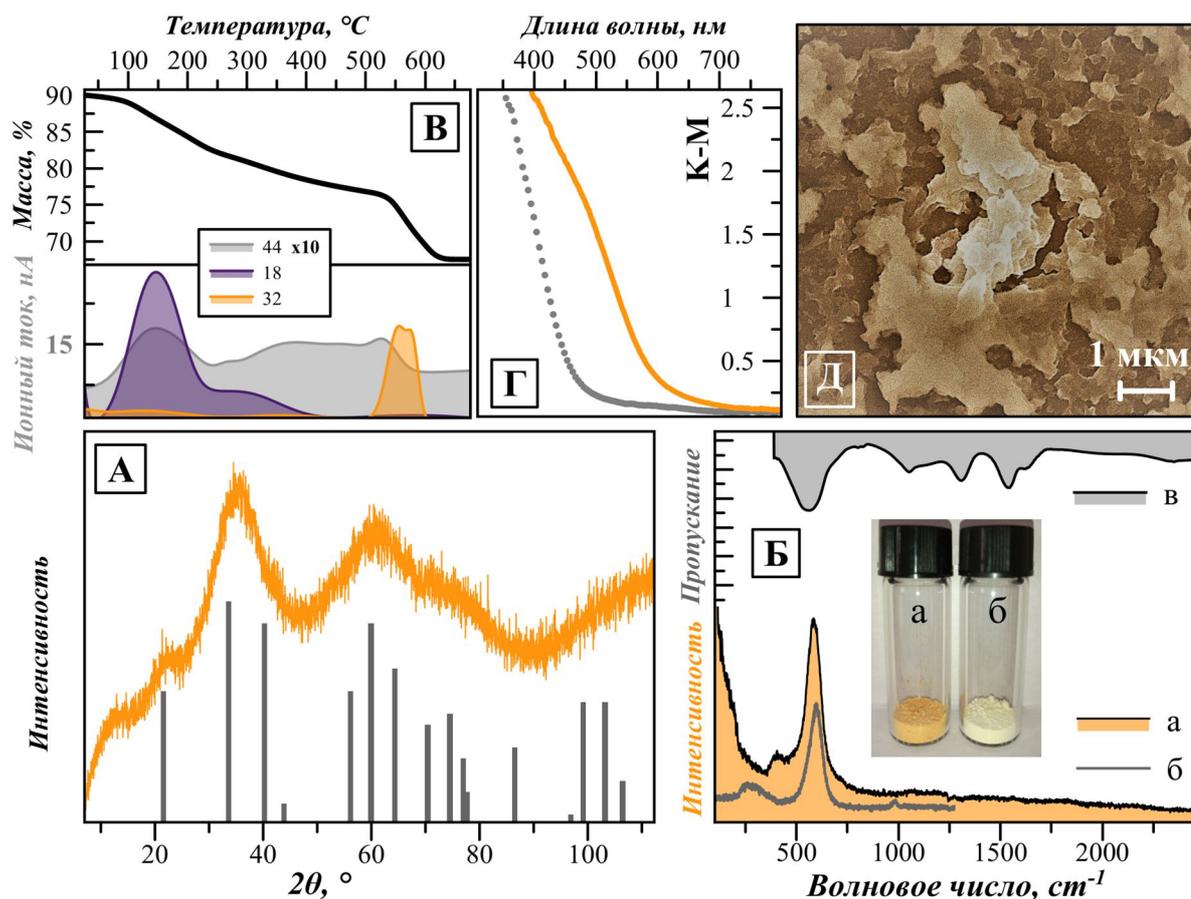
Хорошая растворимость в сочетании с низкой температурой разложения соли  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$  (225°C) и относительно «неагрессивными» продуктами разложения ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{Me}_3\text{N}$ ) делает ее перспективным предшественником для нанесения платины на различные материалы. В то же время, для этого требуется проводить выделение соли из растворов, что является осложнением на пути к приготовлению материалов. Существенно более интересным с точки зрения приготовления каталитических и других содержащих платину материалов выглядит применение гидролиза «гидрокарбонатных» комплексов с образованием частиц оксида платины(IV).

### 7.6. Образование $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в «гидрокарбонатных» растворах

При нагревании или длительном (более 7 суток) выдерживании «гидрокарбонатного» раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  образовывался осадок оранжево-желтого цвета, который был отнесен к гидратированному оксиду  $\text{PtO}_2$ . Действительно, химический состав, данные РФА, спектральных методов (ИК, КР, ЭСДО) и свойства осадка, выделенного фильтрацией и тщательно промытого, очень близки к таковым для описанных ранее осадков  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , образующихся из кислых растворов гидроксида платины(IV). В ИК-спектрах обнаруживаются слабо выраженные полосы колебаний карбонат-ионов, содержание которых по данным волюметрического анализа (обработка серной кислотой) составляет около 2 мас.% [382].

Аналогично гидратированному оксиду платины, полученному из кислых растворов, осадок  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , выделенный из «гидрокарбонатных» растворов осадок (далее  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{ГК})$ ) не растворим в минеральных оксокислотах и щелочах при комнатной температуре. Исследование пленок  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{ГК})$ , нанесенных на стеклянную подложку, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что они состоят из агломератов неправильной формы (**Рисунок 178Д**), в отличие от ранее описанных сферических частиц, полученных из растворов серной кислоты. Эти частицы

микрометрового размера, по данным ПЭМ, представляют собой агломераты, состоящие из мелких наночастиц диаметром около 3-4 нм, что хорошо согласуется с большой шириной рефлексов, наблюдаемым на дифракционной картине порошка  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ГК) (Рисунок 178А). Однако детальное изучение частиц оксида с помощью HR-ТЕМ проблематично из-за быстрого восстановления в электронном пучке с образованием наночастиц металлической платины. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), размер осаждаемых частиц возрастает в диапазоне 1-3 мкм с увеличением концентрации платины.



**Рисунок 178.** Исследование характеристик  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , осажденного из раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  в 2,0 М  $\text{KHCO}_3$  ( $[\text{Pt}] = 0,1$  М) при нагревании при 60 °С в течение 24 часов: (А) экспериментальная дифрактограмма и положение рефлексов для фазы  $\alpha\text{-PtO}_2$  из библиотеки PDF (PDF # 00-038-1355); (Б) КР (а) и ИК (в) спектры  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; на вкладке приведены фотографии порошков  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (б). (В) кривая потери массы и синхронизированные данные МС для выделившихся газов при термическом разложении свежеприготовленного образца  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 3,5$ ), записанные в атмосфере гелия; (Г) спектры диффузного отражения и поглощения  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (б); (Д) СЭМ-изображение частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , нанесенных на стеклянную подложку [382]

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что осадки  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ГК), образующиеся при выдерживании «гидрокарбонатных» растворов  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ , состоят

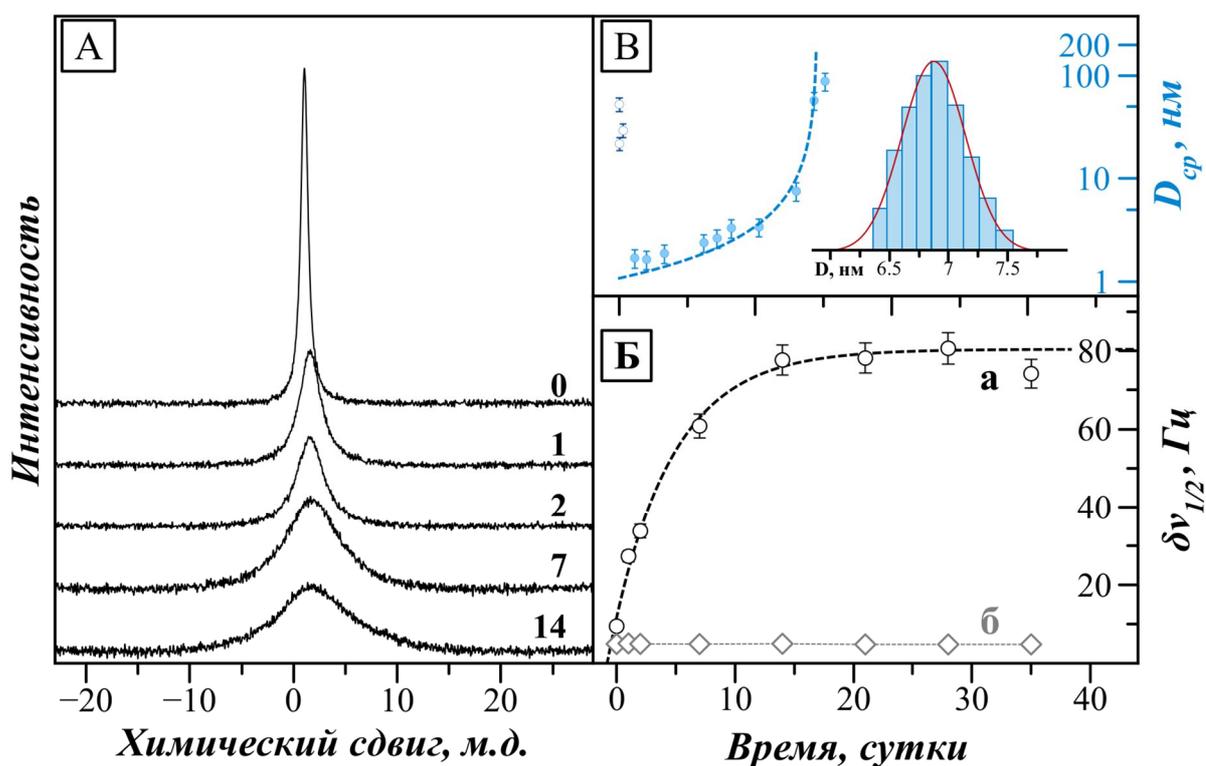
из высокодисперсных частиц гидратированного  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>, аналогичного продукту гидролиза аквагидрохсокомплексов платины(IV) в кислых растворах. Интересной особенностью осадков PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O(ГК), является то, что они образуют стабильные коллоидные растворы при диспергировании в воде вплоть до концентрации платины около 10 мМ. Эта особенность обусловлена высоким отрицательным значением  $\zeta$ -потенциала (-50 мВ), наблюдаемым для частиц PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O(ГК) в таких коллоидных растворах (эффективный диаметр составляет около 120 нм). Высокий поверхностный заряд, из-за сильных кулоновских сил отталкивания, стабилизирует частицы от агрегации. В отличие от этого, частицы PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, полученные из кислых растворов демонстрируют более низкие значения  $\zeta$  -потенциала (около -20 мВ), и как уже отмечалось ранее, имеют сильную тенденцию к агрегации и образуют стабильный раствор только после фрагментации и модификации поверхности.

По мере старения «гидрокарбонатных» растворов интенсивность сигналов в спектре ЯМР <sup>195</sup>Pt, относящихся к карбонатокомплексам уменьшается вплоть до полного исчезновения. Аналогичная картина наблюдается в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C за исключением двух очень широких сигналов с центрами 164,8 и 168,2 м.д., которые появляются и увеличиваются в процессе старения растворов. Такие широкие сигналы могут происходить от карбонатных лигандов координированным к полиядерным комплексам или наночастицам оксида платины, обеспечивая вместе с гидроксо-анионами упомянутой выше высокий поверхностный заряд частиц.

Исследование «гидрокарбонатного» раствора метода ФКС показало, что при комнатной температуре уже через сутки после приготовления (наблюдение непосредственно после приготовления затруднено из-за образования пузырьков CO<sub>2</sub>) обнаруживаются частицы диаметром около 2 нм, размер которых постепенно увеличивается со временем (10-15 дней) примерно до 150 нм (**Рисунок 179В**). Дальнейшее выдерживание раствора приводит к образованию обильного осадка PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O в объеме и на краях кюветы, что препятствует наблюдению с помощью метода ФКС.

Информация о росте частиц в таких непрозрачных коллоидах была получена при помощи спектроскопии ЯМР <sup>39</sup>K. Скорость релаксации квадрупольных ядер щелочных металлов зависит от градиента электрического поля и времени вращательной корреляции [385]. Благодаря высокой лабильности катион K<sup>+</sup> в растворах может легко и обратимо связываться с содержащимися в растворе частицами (моно- и полиядерные комплексы, наночастицы). Для катиона, связанного с массивными частицами (такими как полиядерные комплексы или наночастицы), движение становится медленным, что приводит к резкому увеличению ширины резонансных сигналов [386,387].

Спектры ЯМР  $^{39}\text{K}$  «гидрокарбонатных» растворов содержат одиночный резонансный сигнал, полуширина которого со временем значительно увеличивается: от 10 Гц для свежего раствора и до 80 Гц после двухнедельной выдержки (**Рисунок 179А**). Сравнивая **Рисунки 179Б и В**, можно видеть, что на этом участке наблюдается прямая корреляция между шириной сигнала ЯМР  $^{39}\text{K}$  и размером частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{ГК})$ , определенным с помощью метода ФКС. При более продолжительном выдерживании ширина сигнала ЯМР  $^{39}\text{K}$  остается на постоянном уровне и только примерно через месяц начинает уменьшаться, что совпадает со временем, когда наблюдалось интенсивное осаждение частиц  $\text{PtO}_2$  из исследуемого раствора (**Рисунок 179Б**).

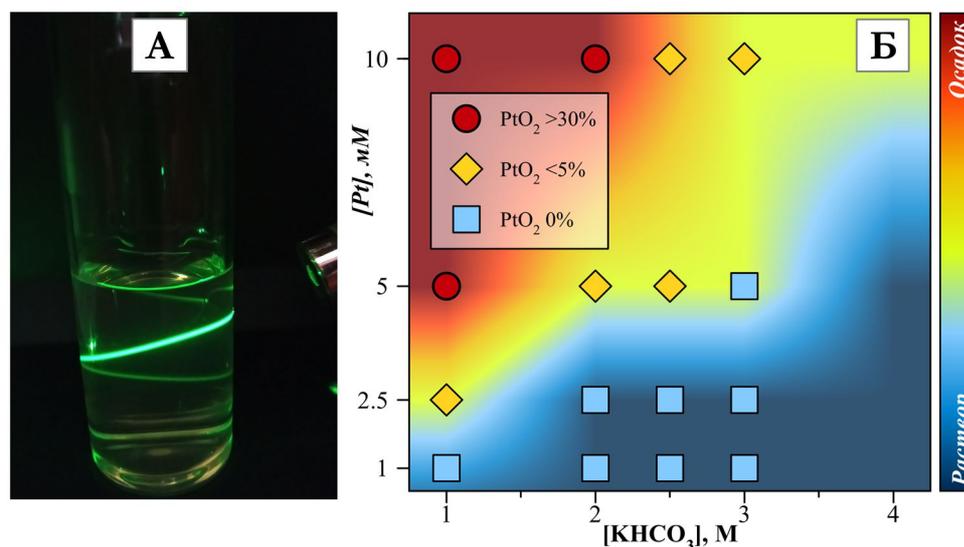


**Рисунок 179.** (А) Спектры ЯМР  $^{39}\text{K}$  раствора  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  ( $[\text{Pt}]=0,25\text{M}$ ) в 2,0 М  $\text{KHCO}_3$ , полученные сразу после приготовления и через 1, 2, 7 и 14 дней. (Б) изменения ширины сигнала  $^{39}\text{K}$  во времени в спектре такого раствора (а) и в чистом 2,0 М растворе  $\text{KHCO}_3$  (б); (В) изменение среднего диаметра частиц во времени, отслеживаемое методом ФКС в идентичном растворе гидроксида платины. Первоначальный всплеск обусловлен присутствием пузырьков  $\text{CO}_2$  в растворе в течение первых часов после приготовления

Образование  $\text{PtO}_2$  из карбонатокомплексов неизбежно должно происходить путем конденсации моноядерных частиц с образованием полиядерных частиц. В этом случае замещение молекул воды в моноядерных комплексах должно играть ключевую роль в скорости роста частиц. Основываясь на данных ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ , период полуобмена молекул воды в координационной сфере платины в гидрокарбонатных растворах ее гидроксида при

25°C составляет менее 1 часа (оценка по скорости образования изотопологов  $\{Pt^{18}O_n^{16}O_{6-n}\}$  для наблюдаемых форм платины). С другой стороны, во время выдерживания «гидрокарбонатных» растворов общий вид спектров ЯМР  $^{195}Pt$  сохраняется, а новых сигналов не наблюдается. Таким образом, переходные олигоядерные формы Pt не накапливаются в заметном количестве и легко трансформируются в субнанометровые частицы  $PtO_2$ , регистрация спектров ЯМР которых в растворе невозможна.

Образование осадка  $PtO_2 \cdot xH_2O$  (ГК) в растворах с низкой концентрацией гидрокарбоната и высокой концентрацией платины (**Рисунок 180**) протекает с большим выходом, и наоборот, при достаточно высоком значении соотношения  $[KHC_3]:[Pt]$  (100 и выше) раствор становится стабильным и не образует осадка даже при длительной выдержке в несколько месяцев. Скорость роста частиц существенно возрастает с повышением температуры, и для раствора с исходным значением  $[Pt]$  выше 0,1 М при 60°C образование осадка наблюдается даже в насыщенном растворе  $KHC_3$ .



**Рисунки 180.** (А) Рассеяние лазерного луча частицами  $PtO_2 \cdot xH_2O$  в устойчивом коллоидном растворе, приготовленном нагреванием (60°C в течение 48 ч) гидрокарбонатного раствора  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  ( $[Pt]=0,01M$ ) в 2,0 М  $KHC_3$ . (Б) Диаграмма стабильности гидрокарбонатных растворов  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  по отношению к образованию осадка  $PtO_2 \cdot xH_2O$  в зависимости от концентрации платины и  $KHC_3$ ; все растворы выдержанны при 60°C в течение 48 ч, после чего методом фильтрации определена доля платины, перешедшая в состав осадка  $PtO_2 \cdot xH_2O$ , экспериментальные данные отмечены символами ( $\square, \diamond, \circ$ )

В целом, в отличие от вышеупомянутых растворов серной кислоты, описанные здесь «гидрокарбонатные» растворы более стабильны, и образование осадка  $PtO_2 \cdot xH_2O$  протекает медленно, однако, в этих системах оно происходит с большим выходом, вовлекая почти все

количество введенной платины. При  $C(\text{Pt})$  выше 0,1 М и концентрации  $\text{KHCO}_3$  ниже 2 М более 95% введенной платины осаждается в виде  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  после нагревания раствора в течение 48 ч при 60°C. Такая комбинация относительной стабильности «гидрокарбонатных» растворов при комнатной температуре и высокого выхода частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при нагревании делает эти системы крайне удобными стартовыми реагентами для нанесения частиц оксида платины или металлической платины.

### **7.7. Приготовление катализаторов Pt-Ni с использованием «гидрокарбонатных» растворов гидроксида платины**

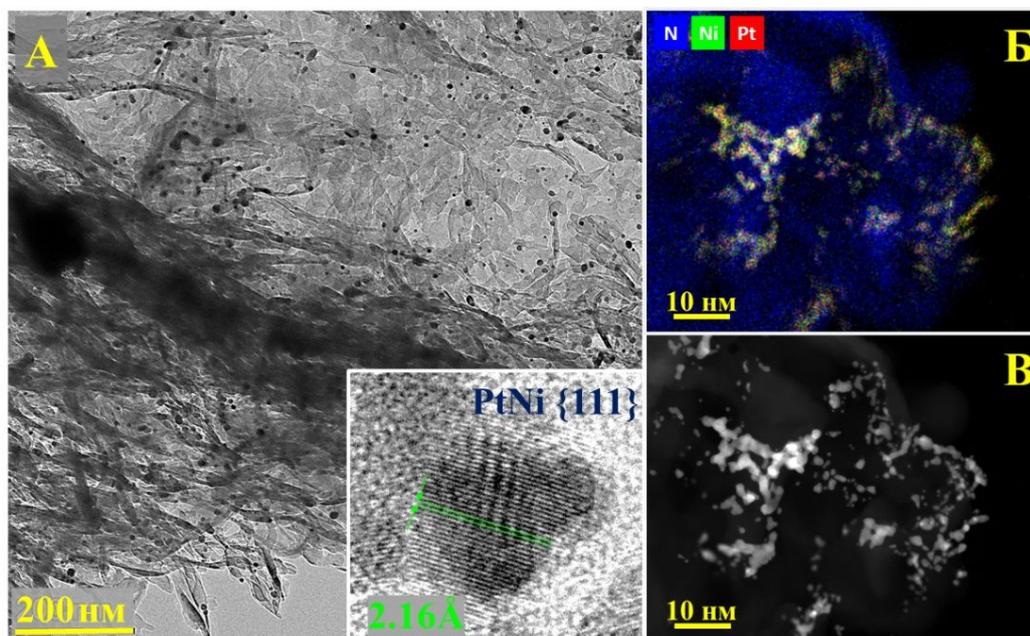
В отличие от ранее исследованных азотнокислых и сернокислых растворов гидроксида платины(IV), «гидрокарбонатные» растворы являются более удобными предшественниками для получения частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и нанесения платины на различные носители, поскольку 1) они имеют рН близкий к нейтральному и не вызывают коррозии материалов (для большинства традиционно используемых носителей), что существенно расширяет диапазон субстратов для нанесения; 2) такие растворы стабильны к разбавлению; 3) осаждение частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  из них происходит лишь при нагревании (при использовании рабочего раствора в течение нескольких дней). Кроме того, что немаловажно, такого рода предшественники менее опасны для пользователей (рабочего персонала), что немаловажно при масштабировании технологии.

В качестве иллюстрации возможностей «гидрокарбонатных» растворов в качестве предшественника для нанесения платины были приготовлены биметаллические катализаторы Pt-Ni на различных носителях и испытаны в реакции каталитического разложения гидразингидрата ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Как уже указывалось в разделе, посвященном приготовлению биметаллических катализаторов Pd-Ni, среди широкого разнообразия каталитических материалов именно катализаторы на основе сплавов платины с никелем или кобальтом демонстрируют самую высокую скорость образования  $\text{H}_2$  и почти 100%-ную селективность по отношению к реакции (2) [388]. Интересно, что платина и никель сами по себе не проявляют заметной активности в данном процессе, в то время как именно сплавные частицы демонстрируют высокую скорость и селективность по водороду. Активность биметаллических катализаторов существенно зависит также и от материала носителя активных частиц [389]. В работе мы протестировали три различных носителя ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  (Аэросил А<sub>380</sub>),  $\text{CeO}_2$ ), чтобы продемонстрировать совместимость «гидрокарбонатных» растворов платины с различными материалами.

Для приготовления катализаторов была разработана оригинальная методика, состоящая из трех этапов: 1) нанесение гидроксида никеля на поверхность носителя; 2) нанесение частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; 3) промывка, сушка и прокаливание композитов

$\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{носитель}$  в атмосфере водорода. Осаждение частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  производили комбинированным методом, в котором нанесенный по влагеомкости гидрокарбонатный раствор непосредственно на композите подвергали нагреванию ( $60^\circ\text{C}$ ) в течении 24 ч.

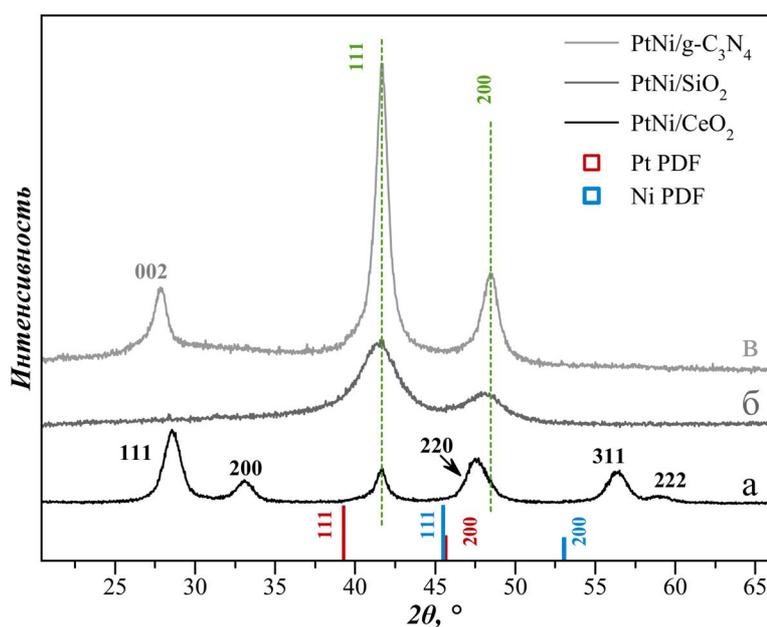
Полученные таким образом материалы  $\text{Ni}_x\text{Pt}_y/\text{носитель}$  ( $x:y = 3:1, 1:1$  или  $1:3$ ; носитель =  $g\text{-C}_3\text{N}_4, \text{SiO}_2$  (Аэросил А380),  $\text{CeO}_2$ ) содержат наноразмерные металлические частицы, закрепленными на поверхности носителей [382]. Средний размер металлических частиц составляет 10 нм (**Рисунок 181**). По данным РФА (**Рисунок 182**) среди образующихся металлических частиц, преобладают соответствующие брутто-составу материалов интерметаллиды ( $\text{Ni}_3\text{Pt}, \text{NiPt}, \text{NiPt}_3$  соответственно). Однако рефлекссы на дифрактограммах заметно уширены, что связано не только с небольшим размером частиц, но и вариацией состава частиц. Тем не менее следует отметить, что платина локализуется совместно с никелем, а на дифрактограмме отсутствуют рефлекссы монометаллических частиц. Это обусловлено преимущественным закреплением частиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  на частицах гидроксида никеля и несомненно является преимуществом данного метода нанесения платины.



**Рисунок 181.** Фотография ПЭМ ВР катализатора  $\text{PtNi}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  (А), а также картирование участка образца (пространственное распределение элементов: N, Ni, Pt) на основе метода ЭДС (Б) и его STEM HAADF изображение (В)

Все полученные катализаторы демонстрируют высокую селективность ( $>95\%$ ) по водороду, таким образом гидразин практически полностью разлагается в реакторе с образованием стехиометрической смеси водорода и азота (2). В целом, в сериях,

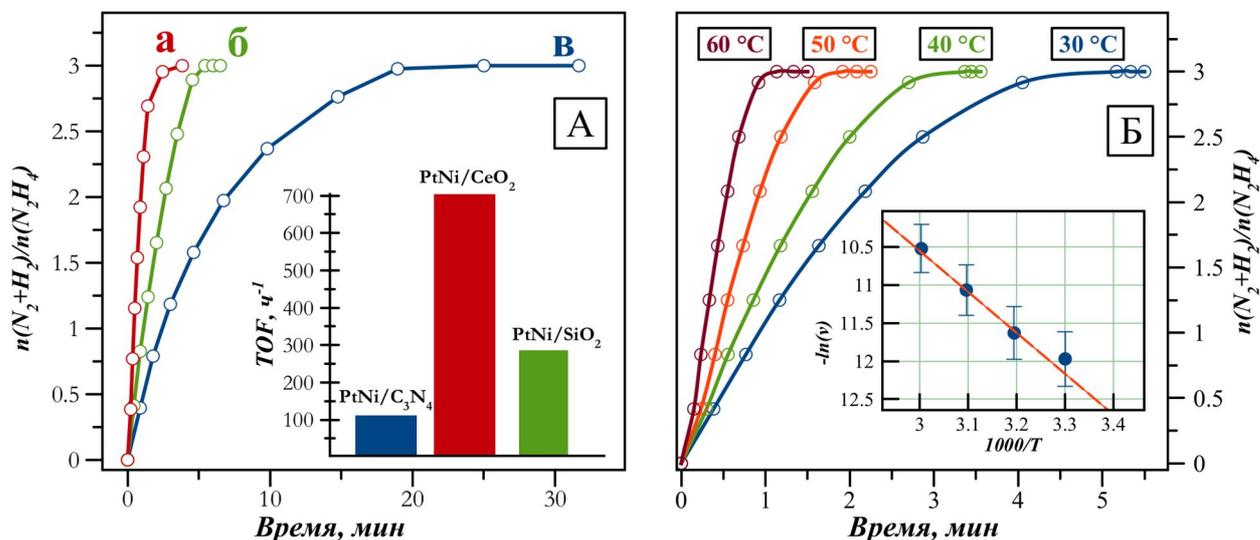
наибольшую активность проявляют катализаторы с эквивалентным соотношением платины и никеля (**Рисунок 183**). Наибольшую скорость разложения гидразин-гидрата продемонстрировал катализатор PtNi/CeO<sub>2</sub>, с величиной частоты оборотов (TOF) равной 650 ч<sup>-1</sup> в расчете на один атом платины при 50°C. Промежуточной активностью обладает катализатор PtNi/SiO<sub>2</sub>, а наименьшую скорость выделения водорода показал катализатор на основе графитоподобного нитрида углерода (PtNi/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Интересно отметить, что наблюдаемая тенденция не коррелирует с удельными поверхностями (BET) катализаторов, которые увеличиваются в порядке CeO<sub>2</sub> (80 м<sup>2</sup>/г), C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (250 м<sup>2</sup>/г), SiO<sub>2</sub> (380 м<sup>2</sup>/г). Таким образом, природа материала носителя и его взаимодействие с биметаллическими частицами играют ключевую роль в стимулировании активности.



**Рисунок 182.** Дифрактограммы катализаторов PtNi/CeO<sub>2</sub> (а), PtNi/SiO<sub>2</sub> (б), PtNi/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (в). Положения 111 и 200 рефлексов фазы PtNi отмечены зелеными пунктирными линиями. Вертикальные полосы внизу рисунка показывают дифрактограмму металлической платины и никеля из базы данных PDF. Для катализаторов PtNi/CeO<sub>2</sub> и PtNi/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> основные рефлекссы носителей (CeO<sub>2</sub> и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> соответственно) отмечены индексами

Скорость разложения N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в водных растворах без добавления щелочи несколько ниже (в 2-3 раза), но и в этих условиях катализаторы показывают высокую селективность в отношении водорода и выдерживают многократное циклирование. В ходе продолжительных испытаний (более 10 ч) катализатора PtNi/CeO<sub>2</sub> продемонстрировал высокую стабильность и выработал 98 л водорода на грамм катализатора, достигнув величины TON равной 4600, втрое превзойдя рекордное на текущий момент значение, достигнутое с катализатором на основе Ni<sub>2</sub>B [390]. Скорости реакции имеют нормальную экспоненциальную зависимость от температуры, и анализ в координатах Аррениуса

(Рисунок 183Б) для наиболее активных катализаторов (PtNi/CeO<sub>2</sub> и PtNi/SiO<sub>2</sub>) показывает значение энергии активации, равное 40 и 60 кДж·моль<sup>-1</sup>, что находится в диапазоне значений, обычно наблюдающихся для процесса разложения гидразина на металлических катализаторах [388].



**Рисунок 183.** (А) Кинетические кривые процесса разложения гидразин-гидрата в присутствии катализаторов PtNi/CeO<sub>2</sub> (а), PtNi/SiO<sub>2</sub> (б) и PtNi/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (в). На вставке показаны значения TOF для соответствующих катализаторов, рассчитанные по начальной части кинетических кривых. (Б) Температурная зависимость кинетически выделения водорода с катализатором PtNi/CeO<sub>2</sub>

Эти данные об активности образцов еще раз подчеркивают, сплавной характер частиц и отсутствие значимых количеств индивидуальных металлических частиц платины и никеля, которые, как уже упоминалось, имеют пренебрежимо малую активность в процессе разложения N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

## 7.8. Карбонатные комплексы платины(IV). Резюме

В ходе этого исследования карбонатные комплексы платины(IV) с полностью кислородным окружением центрального атома были впервые обнаружены и изучены. Как растворение гидроксида в водном растворе солей бикарбоната, так и барботаж газообразного CO<sub>2</sub> в щелочном растворе [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] приводят к образованию систем сходного типа, включая карбонатокомплексы  $\kappa^1$  и  $\kappa^2$  Pt(IV). В свежеприготовленных растворах гидрокарбоната (pH составляет около 8) преобладают частицы с типом координации  $\kappa^2$ , в то время как в щелочных растворах, образующихся либо при недостатке CO<sub>2</sub>, либо при добавлении щелочи к растворам бикарбоната, основными видами Pt являются карбонатокомплексы  $\kappa^1$  и [Pt(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Постепенная конденсация мооядерных

частиц платины в растворе бикарбоната при длительном старении приводит к образованию наночастиц  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . С практической точки зрения бикарбонатные растворы гидроксида платины(IV) представляют собой удобный и не вызывающий коррозии прекурсор для получения Pt-содержащих материалов (таких, как катализаторы или сенсоры), обогащающих семейство оксоанионных прекурсоров Pt.

Отдельно следует отметить, что стабильность карбонатокомплексов платины является уникальной среди рассмотренной в работе триады МПП Pd-Rh-Pt. Действительно, учитывая плодотворность подхода, примененного для получения карбонатных растворов платины и, в частности, выделение бис-карбоната мы попытались применить эту схему также и для получения аналогичных систем с родием(III) и палладием(II). Исходные растворы, содержащие указанные металлы в форме тетрагидроксопалладат и гексагидроксородат анионов, готовили растворением соли и сульфата акваиона родия, соответственно, в 2 М гидроксиде тетраметиламмония. Для получения соответствующих гидрокарбонатных систем пропускали через полученные растворы углекислого газ до насыщения. В случае палладия(II) практически мгновенно происходит потемнение раствора и выпадения коричневого осадка гидратированного оксида палладия

Гидрокарбонатные растворы родия несколько более стабильны и сохраняют прозрачность в течение нескольких часов. Однако, в спектрах  $^{13}\text{C}$  при этом наблюдается только широкий сигнал координированного карбоната, относящийся, судя по всему, к карбонато-лигандам в составе полиядерных комплексов. Спустя 2-3 часа растворы мутнели, и в них выпадал осадок гидратированного оксида родия.

Таким образом, образование карбонатных комплексов является спецификой именно катиона платины(IV). В этом отношении интересно отметить, что недавно представленные экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том [391], что карбонатные комплексы могут быть ответственны (по крайней мере частично) за перенос платины в гидротермальных условиях, реализующихся в земной коре и верхней мантии.

### Общее заключение и перспективы дальнейших исследований

Переход от галоидных соединений МПГ в качестве предшественников каталитических материалов к соединениям с полностью кислородным окружением и лабильными оксоанионными лигандами обусловлен практической необходимостью, но, как видно из представленных данных, породил богатое на находки академическое исследование. Постадийное рассмотрение приготовления “нитратов” трех металлов - родия, палладия и платины в едином ключе выявило яркие индивидуальные особенности, характеризующие химию этих металлов.

Изучение гидролиза хлорокомплексов МПГ в щелочных водных растворах, первой стадии на пути к приготовлению оксоанионных комплексов, показало, что даже в случае схожих своей кинетической инертностью  $d^6$  ионов Pt(IV) и Rh(III), наблюдаются совершенно разные механизмы образования гомолептических гидроксокомплексов. Через окислительно-восстановительные превращения платины реализуется автокаталитический процесс, существенно ускоряющий переход анионов  $[PtCl_6]^{2-}$  в хлоропентагидроксокомплекс, в то время как в случае родия введение гидроксолиганда хотя и вызывает лабилизацию координационной сферы, но все же процесс замещения протекает по классическому последовательному механизму. Наиболее ярко эти особенности иллюстрирует противоположный эффект повышения концентрации щелочи на гидролиз анионов  $[RhCl_6]^{3-}$  и  $[PtCl_6]^{2-}$ . В этом контексте интересно также отметить, что щелочной гидролиз хлорокомплексов платины(II), традиционно более лабильных, в щелочной среде, протекает медленнее чем превращение  $[PtCl_6]^{2-} \rightarrow [Pt(OH)_5Cl]^{2-}$  при прочих равных условиях.

Важной общей особенностью гидролиза хлорокомплексов МПГ в щелочной среде является практически отсутствующий вклад обратного процесса, таким образом, во всех случаях этот процесс приводит к образованию гомолептических гидроксокомплексов. Это кардинальным образом отличается от гидролиза (акватации) хлорокомплексов в кислой среде. Гидроксолиганды являются плохой уходящей группой, в результате чего и реализуется такой, своего рода «храповой» механизм – замещение продвигается только в сторону увеличения количества гидроксогрупп.

Поведение образующихся в результате гидролиза гидроксокомплексов платины(IV) и родия(III), также радикально отличается, ведь даже в сильнощелочных растворах анионы  $[Rh(OH)_6]^{3-}$  подвержены поликонденсации с образованием полиядерных комплексов, в то время как гомолептический гидроксокомплекс платины(IV) совершенно стабилен в этом отношении. Нужно отметить, что хотя в случае палладия упомянутая цепочка металл-

галогениды-гидроксиды не является необходимой для приготовления, например азотнокислых растворов, все же интересно сравнение с гидролизом хлорокомплексов платины(II). Впечатляющая разница в скорости превращения хлорокомплексов Pd(II) и Pt(II) в соответствующие гидросокомплексы – доли секунды для палладия и дни для платины (при комнатной температуре) наглядно иллюстрирует различия в реакционной способности этих центров. В то же время, как для аквагидросокомплексов Pd(II), так и для Pt(II) ярко выражена тенденция к оксоляции, что приводит к образованию в слабощелочных растворах частиц гидратированных оксидов.

С учетом сказанного выше, только в случае гидросокомплексов платины(IV) приготовление гидроксида из гидросокомплекса является достаточно простой процедурой. Процесс осаждения гидроксида родия осложняется образованием полиядерных частиц с мостиковыми гидросолигандами (оляция), а для палладия и платины оксоляцией. Эти факты находятся в хорошем согласии с концепцией ЖМКО, поскольку мягкость катионов нарастает в ряду Pt(IV)-Rh(III)-Pt(II), Pd(II), что приводит к увеличению в этом ряду выигрыша от комплексообразования с все более мягкими основаниями в ряду  $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{O}^{2-}$ .

Наконец, сами азотнокислые растворы платины, палладия и родия демонстрируют индивидуальность в распределении по существующим в них комплексным формам. Если в случае родия и палладия ситуация в азотнокислых растворах металлов, имитирующих коммерческие продукты, ограничивается набором связанных равновесиями акванитратных форм, то платина(IV) в азотнокислых растворах представлена взаимосвязанной системой моноядерных и полиядерных комплексов, постепенно трансформирующихся в наночастицы оксида. В отношении платины(II) отдельно следует упомянуть установленную невозможность или скорее затруднительность приготовления твердых препаратов, советующих нитрату платины(II) (аналога нитрата палладия), ввиду окисления акванитратокомплексов платины(II) азотной кислотой.

Важным достижением в этой части работы следует считать разработку методов выделения индивидуальных нитратокомплексов МПГ. В отличие от имеющихся в литературе примеров, нитратокомплексы были получены именно из азотнокислых водных растворов, а не в экзотических условиях и средах (сжиженные оксиды азота). Основываясь на совокупности представленных данных, можно утверждать, что эти соединения являются не случайными, а характерными представителями форм существования МПГ в азотнокислых растворах. Несмотря на близкие структурные параметры (длины связей М-О и валентные углы) нитратокомплексов, совокупность спектральных характеристик (ЯМР, ИК, КР) говорит о том, что природа связи в комплексах палладия и родия существенно

отличается от таковой в комплексах платины(IV), в которых связь Pt-ONO<sub>2</sub> имеет заметную ковалентную составляющую.

Нитратокомплексы палладия(II) и платины(IV) образуются с высокими выходами, а методы их получения легко масштабируются. Сочетание возможности хранения при нормальных условиях, хорошей растворимости в органических растворителях надежно установленного состава и отсутствие в их составе азотной кислоты делают их удобной альтернативой традиционно применяющимся для приготовления катализаторов азотнокислым растворам (а в случае палладия и нитрату палладия). Результаты, приведенные в работе, показывают, что поиск новых надежных и понятных синтетических подходов является ключевым аспектом для создания высокоактивных каталитических материалов. Использование для этой цели лабильных нитратокомплексов обеспечивает приготовление катализаторов, содержащих МПГ в ионной (окисленной) форме в мягких условиях. Закрепленные на носителе ионные формы МПГ выступают в качестве предшественников для образования активных центров катализатора в ходе предварительной обработки или непосредственно в ходе процесса.

Плодотворным стало приложение концепции, разработанной для исследования азотнокислых растворов, к другим системам оксоанионных комплексов платины(IV). Изучение сернокислых растворов гидроксида платины, с одной стороны, обнаружило систему сульфато- (или гидросульфато-) комплексов, схожую с нитратными, с другой стороны показало незначительную роль поляидерных комплексов в долевом распределении платины. Неожиданной находкой стало обнаружение взаимосвязи сульфатокомплексов платины(IV) и биядерных сульфатов платины(III), в которые первые переходят при нагревании растворов с высокой концентрацией серной кислоты (10 М и более).

Общим свойством растворов гидроксида платины(IV) в растворах оксоанионных кислот является их неустойчивость по отношению к интенсивной гидролитической конденсации с образованием гидратированного оксида PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, которая происходит при снижении концентрации кислоты ниже 3-5М (в зависимости от природы кислоты). Интересно, что в противоположность поведению гидроксокомплексов МПГ в щелочных растворах, в кислых средах именно комплексы платины(IV) подвержены этому процессу, что во многом обусловлено сильной поляризацией молекул воды, координированных к высокозаряженному центру Pt(IV). Процесс образования частиц зависит от природы аниона и в сернокислых растворах протекает медленнее всего, что позволило в деталях изучить процесс роста частиц и их строение. Суть процесса можно описать следующим образом: первоначально образующиеся частицы оксида платины со структурой PtO<sub>2</sub> нанометрового размера (как уже было отмечено подобные частицы присутствуют даже в растворах с

высокой концентрацией кислоты) агрегируют в крупные частицы микрометрового размера, со временем образующие осадки. Протекание этого процесса в присутствии частиц материалов с развитой поверхностью позволяет закрепить частицы  $PtO_2 \cdot xH_2O$  на поверхности материала-носителя и использовать это явление для приготовления каталитических материалов.

Особым примером оксоанионных комплексов платины(IV) стали впервые обнаруженные нами карбонатокомплексы, образование которых протекает через присоединение молекул углекислого газа к гидроксокомплексам платины(IV). В полученных таким образом “гидрокарбонатных” растворах платина демонстрирует богатое разнообразие комплексных форм с моно- и бидентатно координированными карбонатными лигандами. Протекающие в них процессы конденсации и оксоляции приводят к образованию частиц  $PtO_2 \cdot xH_2O$ , при этом, скорость указанных процессов достаточно просто регулируется температурой. Ввиду очень слабой коррозионной активности, потенциал применения таких предшественников существенно выше, чем растворов в минеральных кислотах.

Многие элементы этой работы могут рассматриваться как начальные точки для роста последующих более пристальных исследований обнаруженных явлений, а также развития и применения предложенных методов. К первой категории (теоретические проблемы) можно отнести раскрытие точных механизмов а) автокаталитического режима щелочного гидролиза гексахлороплатинат-ионов, б) окисления акванитратокомплексов платины(II) и в) хемосорбции нитратокомплексов МПГ. Вторая включает исследования комплексов МПГ с другими оксоанионами (например, фосфаты, силикаты), поиск синтетических подходов к выделению оксоанионных комплексов и их исследование. Практические задачи связаны прежде всего с внедрением методов приготовления новых материалов с применением индивидуальных оксоанионных комплексов МПГ, а также соответствующих растворов (осаждение частиц  $PtO_2$ ). Эти практические задачи не ограничиваются каталитическими приложениями, а могут быть направлены на создание функциональных покрытий, сенсоров и других материалов.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены механизмы гидролиза хлорокомплексов платины(IV) и родия(III) в сильнощелочных растворах, определены условия, приводящие к полному замещению хлоридных лигандов на гидроксидные в координационной сфере металлов. Показано, что для хлорокомплексов родия(III) замещение хлоридных лигандов ускоряется по мере присоединения гидроксидных лигандов за счет их лабилизирующего действия. Сравнительно быстрый гидролиз  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  с образованием частиц  $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$  обусловлен автокаталитическим механизмом, который определяется спецификой окислительно-восстановительных свойств данного аниона. Замещение хлоридных лигандов в гидроксохлорокомплексах платины(IV) в отсутствие  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , включая стадию удаления последнего хлоридного лиганда, протекает ступенчато со скоростями на порядок ниже гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Из растворов, полученных в результате щелочного гидролиза хлорокомплексов, платина(IV) и родий(III) могут быть выделены в форме гидроксидов или гидроксокомплексов, содержащих лишь следовые количества хлорид-ионов.

2. Определены формы существования МПГ в азотнокислых растворах, образующихся при взаимодействии с азотной кислотой гидроксидов родия(III), платины(II) и платины(IV), металлического палладия. Показано, что в азотнокислых растворах родия(III) и палладия(II) металлы существуют в форме акванитратных комплексов с характерными значениями кумулятивных констант образования в диапазоне  $10^1$ - $10^3$ . Равновесие между формами палладия(II) в растворах достигается за время смешения реагентов, в то время как в случае родия эти процессы требуют десятки часов даже при повышенной температуре. В азотнокислых растворах платины(IV) сосуществуют моноядерные аквагидроксонитратные и олигоядерные нитратокомплексы, содержащие мостиковые гидроксогруппы, частичное равновесие между которыми устанавливается при нормальных условиях за десятки суток. Химизм процесса «старения» азотнокислых растворов платины(IV), при их длительном выдерживании, обусловлен глубокой конденсацией комплексных форм с образованием наночастиц оксида платины. Моноядерные нитратокомплексы платины(II) в азотнокислых растворах неустойчивы ввиду окисления в соединения платины(IV).

3. В виде кристаллических твердых фаз выделены некоторые из наблюдаемых в азотнокислых растворах нитратокомплексы МПГ, состав и строение которых установлен набором физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ. Показано, что соли нитратокомплексов являются стабильными при нормальных условиях и могут выступать удобными реагентами для приготовления материалов и синтеза соединений МПГ. В водных растворах и органических растворителях полученные индивидуальные

нитратокомплексы МПГ претерпевают интенсивный сольволиз, за исключением солей кинетически инертного аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ . Под действием видимого света указанный анион претерпевает гомолитическое расщепление связи  $\text{Pt}-\text{ONO}_2$  с образованием лабильных комплексов  $\text{Pt}(\text{III})$ .

4. Используя методы спектроскопии ЯМР, были установлены формы существования платины(IV) в сернокислых и карбонатных (растворы карбоната/гидрокарбоната калия) растворах гидроксида  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ . Впервые описаны сульфатные и карбонатные(гидрокарбонатные) комплексы платины(IV). Для первых была показана преимущественно монодентатная координация сульфат-ионов к платине в серии моноядерных комплексов, которые при нагревании могут окислять воду с образованием биядерных комплексов платины(III). Моно- ( $\kappa^1$ ) и бидентатные ( $\kappa^2$ ) моды координации карбонатных (и гидрокарбонатных) лигандов сосуществуют в комплексах платины, при этом доля форм с  $\kappa^2$ -модой нарастает при снижении pH.

5. Гидролиз форм платины(IV), образующихся при растворении гидроксида платины(IV) в разбавленных минеральных оксокислотах и карбонатных растворах, приводит к образованию наночастиц гидратированного оксида платины со структурой  $\alpha$ - $\text{PtO}_2$ , агломерирующихся в микрометровые частицы. С уменьшением концентрации оксоанионов в растворах скорость гидролитического осаждения оксида нарастает.

6. Разработаны методы приготовления гетерогенных катализаторов с применением в качестве стартовых реагентов полученных в работе соединений и растворов оксоанионных комплексов МПГ. Предложены подходы к использованию явления гидролитического осаждения оксида платины(IV) для приготовления каталитических материалов. Разработан метод управляемой светом хемосорбции платины из растворов солей аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ . Показаны преимущества метода хемосорбции из растворов индивидуальных нитратокомплексов МПГ по сравнению с использованием их азотнокислых растворов, традиционно применяемых в промышленности для приготовления каталитических материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mellor J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, V.16. London: Longmans, Green and Co, 1957. – 811 p.
- [2] Addison C.C. The relation between chemical reactivity of ligands and the nature of the metal-ligand bond: nitrate-complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1966. – V. 1. – P. 58–65.
- [3] Wickleder M.S., Gerlach F., Gagelmann S., Bruns J., Fenske M., Al-Shamery K. Thermolabile Noble Metal Precursors: (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], and (NO)<sub>2</sub> [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 2199–2203.
- [4] Kurzman J.A., Misch L.M., Seshadri R. Chemistry of precious metal oxides relevant to heterogeneous catalysis // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 14653.
- [5] Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals // *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals* / ed. Crundwell F.K. et al. Oxford: Elsevier, 2011. – 489–534 p.
- [6] Burwell R.L. Supported Platinum, Palladium, and Rhodium Catalysts // *Langmuir.* – 1986. – V. 2. – P. 2–11.
- [7] Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 212. – P. 17–60.
- [8] Kral H., Karl P. Verfahren zur Herstellung von Platin-(II)-nitrat und dessen Verwendung für Platinkatalysatoren für die Katalytische Nachverbrennung von Autoabgasen: пат. DE2233677C3. – 1972.
- [9] Holdsworth A.F., Eccles H., Sharrad C.A., George K. Spent Nuclear Fuel—Waste or Resource? The Potential of Strategic Materials Recovery during Recycle for Sustainability and Advanced Waste Management // *Waste.* – 2023. – V. 1. – P. 249–263.
- [10] King R.B., Bhattacharyya N.K. Catalytic reactions of formate 4. A nitrite-promoted rhodium (III) catalyst for hydrogen generation from formic acid in aqueous solution // *Inorg. Chim. Acta.* – 1995. – V. 237. – P. 65–69.
- [11] King R.B. Homogeneous transition metal catalysis: From the water gas shift reaction to nuclear waste vitrification // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 586. – P. 2–17.
- [12] King R.B., Bhattacharyya N.K., Smith H.D., Wiemers K.D. Noble metal-catalyzed homogeneous and heterogeneous processes in treating simulated nuclear waste media with formic acid // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1996. – V. 107. – P. 145–152.
- [13] Беляев А.В., Ренард Э.В., Храненко С.П., Емельянов В.А., Федотов М.А. О состоянии радиородия в жидких высокоактивных отходах от регенерации отработавшего

топлива АЭС // Радиохимия. – 2002. – V. 44. – P. 493–505.

[14] Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes. Vienna: IAEA, 1990.

[15] Похитонов Ю.А., Романовский В.Н. Палладий в отработавшем топливе АЭС. Есть ли перспективы выделения и использования? // Радиохимия. – 2005. – V. 47. – P. 3–14.

[16] Похитонов Ю.А. Выделение платиноидов из отработавшего топлива АЭС и перспективы их использования // Атомная энергия. – 2019. – V. 127. – P. 332–339.

[17] Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Wilkinson G. Carboxylates of palladium, platinum, and rhodium, and their adducts // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 3632.

[18] Carole W.A., Colacot T.J. Understanding Palladium Acetate from a User Perspective // Chem. - A Eur. J. – 2016. – V. 22. – P. 7686–7695.

[19] Столяров И.П., Демина Л.И., Черкашина Н.В. Препаративный синтез ацетата палладия(II): реакции, промежуточные и побочные продукты // Журн. неорг. химии. – 2011. – V. 56. – P. 1611–1616.

[20] Храненко С.П., Коренев С.В., Губанов А.И. Способ получения бета-дикетоната палладия (II) или меди (II): пат. RU2433114C1. – 2010.

[21] Galvanische Abscheidung der Platinmetalle. Teil 1 // Galvanotechnik. – 2000. – V. 91. – P. 349–356.

[22] Rudolf R., Budić B., Stamenković D., Čolić M., Ivanič I., Kosec B. Rhodium platings - Experimental study // Metalurgija. – 2013. – V. 52. – P. 337–340.

[23] Uccello A., Maffini A., Dellasega D., Passoni M. Laser cleaning of pulsed laser deposited rhodium films for fusion diagnostic mirrors // Fusion Eng. Des. – 2013. – V. 88. – P. 1347–1351.

[24] Orlinski D., Bardamid A.F., Konovalov V., Kedrov V., Klassen N., Shtan ' A., Shapoval A., Solodovchenko S., Strukov G., Vukolov K., Yakimov K. Rhodium As the Promising Material for the First Mirrors of Laser and Spectroscopy Methods of Plasma Diagnostics in a Fusion Reactor // Probl. At. Sci. Technol. Ser. Plasma Phys. – 2000. – V. 3. – P. 67–69.

[25] Войценья В., Орлинский Д. Проблема выбора материала зеркал для систем диагностики плазмы в экспериментальном термоядерном реакторе и возможные ее решения // Бюллетень по атомной энергии. – 2006. – P. 53–58.

[26] Galvanische Abscheidung der Platinmetalle. Teil 2 // Galvanotechnik. – 2000. – V. 91. – P. 1002–1011.

[27] Yen P.C. Improved ABS plastic activating treatment for electroless copper plating // Polymer (Guildf). – 1995. – V. 36. – P. 3399–3400.

[28] Jackson R.L. Initiation of Electroless Copper Plating Using Pd<sup>2+</sup>/Poly(acrylic acid) Films // J. Electrochem. Soc. – 1988. – V. 135. – P. 3172–3173.

- [29] Kim Y.J., Andresen P.L., Hettiarachchi S. Use of noble metal nanoparticle for SCC mitigation in BWRs // 15th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React. 2011. – 2011. – V. 3. – P. 1885–1893.
- [30] Hettiarachchi S., Diaz T.P., Varela J.A., Seeman R.A., Tran L.C. NobleChem™ application during power operation for crack mitigation and dose rate reduction of BWRs // 13th International conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems. Canadian Nuclear Society, – 2007. – P. 388.
- [31] Ramar A., Grundler P. V., Karastoyanov V., Günther-Leopold I., Abolhassani-Dadras S., Kivel N., Ritter S. Effect of Pt injection rate on corrosion potential and Pt distribution on stainless steel under simulated boiling water reactor conditions // Corros. Eng. Sci. Technol. – 2012. – V. 47. – P. 489–497.
- [32] 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. – P. 1715–1721.
- [33] 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. – P. 5202–5205.
- [34] Beamish F. E. The Analytical Chemistry of the Noble Metals. Elsevier, 1966.
- [35] Федоров И.А. Родий / ред. Черняев И.И. Москва: Наука, 1966. – 275 с.
- [36] Ильяшевич В.Д., Сидоренко Ю.А. Способ получения раствора желтого сульфата родия: пат. RU2112063C1.
- [37] Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных и редких металлов. Москва: Машиностроение, 1970. – 248 с.
- [38] Ефременко О.А., Шленская В.И., Алимарин И.П. Способы получения водных растворов перхлората родия(III) // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1968. – V. 17. – P. 1583–1587.
- [39] Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York, NY: Springer New York, 2011. – 385 p.
- [40] Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В. Особенности растворения металлического родия в кислых окислительных средах в гидротермальных условиях // Журн. прикл. химии. – 2019. – Т. 92. – С. 1010–1014.
- [41] Leidie E.M. Recherches sur quelques combinaisons du rhodium // Ann. Chim. Phys. – 1889. – V. 6. – P. 257–313.
- [42] Claus C. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Festschrift zur Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Universität Kasan. Karow, 1854. – 102 p.
- [43] Jørgensen C.K., Bresle Å., Ormerod J.G., Stenhagen E., Thorell B. Complexes of the 4d-

and 5d-Groups. I. Crystal Field Spectra of Rhodium(III) and Iridium(III). // *Acta Chem. Scand.* – 1956. – V. 10. – P. 500–517.

[44] Пшеницын Н.К., Гинзбург С.И. Изучение гидролиза комплексных хлоридов платиновых металлов и рН начала выделения их гидроокисей // *Известия сектора платины АН СССР.* – 1949. – Т. 24. – С. 100–114.

[45] Shukla S.K. The study of rhodium(III) complexes by paper electrophoresis and ion-exchange chromatography. III. Rhodium(III) in perchloric acid // *J. Chromatogr. A.* – 1958. – V. 1. – P. 457–460.

[46] 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.

[47] Иванов-Эмин Б.Н., Борзова Л.Д., Егоров А.М., Малюгина С.Г. Амфотерные свойства гидрата окиси родия // *Журн. неорг. химии.* – 1971. – V. 16. – P. 2766–2768.

[48] Бардин М.Б., Шапиро В.И. Новая электрохимическая реакция для определения содержания родия // *Журн. аналит. химии.* – 1970. – V. 25. – P. 1353–1359.

[49] Macnevin W.M., McKay E.S. Separation of Rhodium from Platinum, Palladium, and Iridium by Ion Exchange // *Anal. Chem.* – 1957. – V. 29. – P. 1220–1223.

[50] Brajter K., Kleynty K., Vorbrodt Z. Studies on optimization of conditions for separating rhodium and platinum by cation-exchange // *Talanta.* – 1980. – V. 27. – P. 433–435.

[51] Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. О природе хлоридов родия(III) // *Коорд. химия.* – 1983. – V. 9. – P. 120–129.

[52] Lager G.A., Armbruster T., Faber J. Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$  // *Am. Mineral.* – 1987. – V. 72. – P. 756–765.

[53] 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. – P. 107–113.

[54] Иванов-Эмин Б.Н., Невская Н.А., Зайцев Б.Е., Цирельников В.И. Синтез и исследование гексагидроксородиата стронция // *Журн. неорг. химии.* – 1983. – Т. 28. – С. 982–984.

[55] 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: research-article // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – P. 11217–11224.

[56] Albrecht R., Hunger J., Doert T., Ruck M. Syntheses, Crystal Structures and Physical Properties of Chromium and Rhodium Hydrogarnets  $\text{Ca}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$ ,  $\text{Sr}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$  and  $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – P. 1398–1405.

[57] Shimura T., Itoh M., Nakamura T. Novel two-dimensional conductor  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  // *J. Solid*

State Chem. – 1992. – V. 98. – P. 198–200.

[58] Yamaura K., Huang Q., Young D.P., Noguchi Y., Takayama-Muromachi E. Crystal structure, electronic, and magnetic properties of the bilayered rhodium oxide  $\text{Sr}_3\text{Rh}_2\text{O}_7$  // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 134431.

[59] 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. – P. 2320–2322.

[60] 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  $\text{NaRh}_2\text{O}_4$  // *Chem. Mater.* American Chemical Society, – 2005. – V. 17. – P. 359–365.

[61] Yamaura K., Takayama-Muromachi E. Enhanced paramagnetism of the 4d itinerant electrons in the rhodium oxide perovskite  $\text{SrRhO}_3$  // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2001. – V. 64.

[62] Albrecht R., Bretschneider V., Doert T., Ruck M.  $\text{Ba}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – a Precursor to Barium Oxorhodates with One-dimensional Hydrogen Bonding Systems // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* John Wiley and Sons Inc, – 2021. – V. 647. – P. 1702–1708.

[63] Boulahya K., Hernando M., Varela A., González-Calbet J.M., Parras M., Amador U. Strategies to Stabilize New Members of the  $(\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6)$   $(\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9)$  Homologous series in the Sr-Rh-O System: Structure of the One-Dimensional ( $=3, =2$ )  $[\text{Sr}_{10}(\text{Sr}_{0.5}\text{Rh}_{1.5})\text{TP}(\text{Rh}_6)\text{Oh}]\text{O}_{24}$  Oxide // *Chem. - A Eur. J.* John Wiley & Sons, Ltd, – 2002. – V. 8. – P. 4973–4979.

[64] Spiccia L. Homopolynuclear and heteropolynuclear Rh(III) aqua ions - A review // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 2799–2817.

[65] Spiccia L., Marty W. The fate of “active” chromium hydroxide,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in aqueous suspension. Study of the chemical changes involved in its aging // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25. – P. 266–271.

[66] Spiccia L., Stoeckli-Evans H., Marty W., Giovanoli R. A new “active” chromium(III) hydroxide:  $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Characterization and use in the preparation of salts of the  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4^{4+}$  ion. Crystal structure of  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4][(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 474–482.

[67] Spiccia L., Marty W., Giovanoli R. Hydrolytic trimer of chromium(III). Synthesis through chromite cleavage and use in the preparation of the “active” trimer hydroxide // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 2660–2666.

[68] 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  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}(\text{OH}_2)_4](\text{dmtos})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 831–836.

- [69] Crimp S., Spiccia L. Characterization of Three “Active” Rhodium(III) Hydroxides // *Aust. J. Chem.* – 1995. – V. 48. – P. 557.
- [70] 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. – P. 4603–4610.
- [71] Ayres G.H., Forrester J.S. The preparation of rhodium(III) perchlorate hexahydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1957. – V. 3. – P. 365–366.
- [72] Read M.C., Glaser J., Sandström M., Toth I. Hydrolytic Oligomers of Rhodium(III): A Multinuclear NMR Study of the Doubly Hydroxobridged Dimer and Trimer in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – P. 4155–4159.
- [73] 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. – P. 2221–2229.
- [74] 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. – P. 985–990.
- [75] Laurenczy G., Rapaport I., Zbinden D., Merbach A.E. Variable-pressure oxygen-17 NMR study of water exchange on hexa-aquarhodium(III) // *Magn. Reson. Chem.* – 1991. – V. 29. – P. S45–S51.
- [76] Drljaca A., Zahl A., van Eldik R. High-Pressure Oxygen-17 NMR Study of the Dihydroxo-Bridged Rhodium(III) Hydrolytic Dimer. Mechanistic Evidence for Limiting Dissociative Water Exchange Pathways // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 3948–3953.
- [77] Просычев И.И., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Синтез и физико-химическое исследование гидроокиси родия(III) // *Журн. неорг. химии.* – 1977. – Т. 22. – С. 2078–2081.
- [78] Šarić A., Popović S., Trojko R., Musić S. The thermal behavior of amorphous rhodium hydrous oxide // *J. Alloys Compd.* – 2001. – V. 320. – P. 140–148.
- [79] Drljaca A., Spiccia L., Anderson J.R., Turney T.W. Intercalation of montmorillonite clay with individual oligomeric rhodium(III) aqua cations // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – V. 254. – P. 219–224.
- [80] Wollaston W.H. XVII. On a new metal, found in crude platina // *Philos. Trans. R. Soc. London.* – 1804. – V. 94. – P. 419–430.
- [81] Berzelius J.J. Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegierungen oder Platinerze // *Ann. Phys.* – 1828. – V. 89. – P. 527–565.
- [82] Клаус К.К. Избранные труды по химии платиновых металлов. Москва: Изд-во Академии наук СССР, 1954. – 304 с.

- [83] Shukla S.K. Étude des complexes du rhodium en solution aqueuse // *Ann. Chim.* – 1961. – V. 6. – P. 1383–1443.
- [84] Шубочкин Л.К., Голубничая М.А., Шубочкина Е.Ф. Некоторые свойства гексанитратородиата(III) калия // *Журн. неорг. химии.* – 1973. – Т. 18. – С. 3260–3263.
- [85] Шубочкин Л.К., Нефедов В.И., Шубочкина Е.Ф., Голубничая М.А., Сорокина Л.Д. О синтезе нитратокомплексов иридия и родия // *Журн. неорг. химии.* – 1972. – Т. 17. – С. 2852–2853.
- [86] Беляев А.В., Федотов М.А., Храненко С.П., Емельянов В.А. Состояние родия(III) в азотнокислых растворах // *Коорд. химия.* – 2001. – Т. 27. – С. 907–916.
- [87] Федотов М.А. О состоянии Rh(III) в разбавленных азотнокислых растворах по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – С. 610–617.
- [88] Caminiti R., Atzei D., Cucca P., Anedda A., Bongiovanni G. Structure of rhodium(III) nitrate aqueous solutions. An investigation by x-ray diffraction and Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 238–243.
- [89] Samuels A.C., Boele C.A., Bennett K.T., Clark S.B., Wall N.A., Clark A.E. Integrated computational and experimental protocol for understanding Rh(III) speciation in hydrochloric and nitric acid solutions // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 12315–12322.
- [90] Claus C. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle (Fortsetzung) // *Bull. l'Académie impériale des Sci. St.-petersbg.* – 1860. – V. 2. – P. 158–188.
- [91] Deville H.S.-C., Debray H. Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique // *Comptes rendus.* – 1874. – V. 78. – P. 1782–1783.
- [92] Leidie E. Recherches sur quelques combinaisons du rhodium // *Ann. Chim. Phys.* – 1889. – V. 6. – P. 257–313.
- [93] Krauss F., Umbach H. Über Doppelsulfate des Rhodiums und ihre Hydrate. Zur Kenntnis der Doppelsulfate und ihrer Komponenten. VI // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1929. – V. 182. – P. 411–424.
- [94] Krauss F., Umbach H. Zur Kenntnis der Doppelsulfate und ihrer Komponenten IV. Über das Rhodiumsulfat und seine Hydrate // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1929. – V. 180. – P. 42–56.
- [95] Гинзбург С. И., Чалисова Н.А. О природе воды в сульфатах родия // *Журн. неорг. химии.* – 1965. – Т. 10. – С. 815–822.
- [96] Perret R., Devaux M., Couchot P. Identification cristallographique de quelques composés anhydres du sulfate de rhodium // *J. Less Common Met.* – 1975. – V. 42. – P. 43–50.
- [97] Schwarzer S., Betke A., Logemann C., Wickleder M.S. Oxidizing Rhodium with Sulfuric Acid: The Sulfates  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. – P.

752–758.

- [98] Armstrong R.S., Beattie J.K., Best S.P., Skelton B.W., White A.H. Crystal structures of the  $\alpha$ -alums  $\text{CsM}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rh}$  or  $\text{Ir}$ ) // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1983. – V. 3. – P. 1973–1975.
- [99] Beattie J., Best S., Moore F., Skelton B., White A. Water Molecule Dispositions in the Cesium Sulfate  $\alpha$ - and  $\beta$ -Alums: Single-Crystal Neutron Diffraction Studies of  $\text{CsM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Rh}$ ) // *Aust. J. Chem.* – 1993. – V. 46. – P. 1337.
- [100] Воробьева С.Н., Беляев А.В., Федотов М.А. Твердофазная конденсация сульфатов акваиона родия(III) // *Журн. неорг. химии.* – 2011. – V. 56. – P. 1689–1696.
- [101] Logvinenko V.A., Belyaev A. V., Vorob'Eva S.N. Dehydration process of rhodium sulfate crystalline hydrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – V. 114. – P. 1177–1181.
- [102] Philipsen H., Kim Y., Yoo B. Wet-chemical deposition of metals for advanced semiconductor technology nodes:  $\text{Rh}^{3+}$  solution stability and Rh electrodeposition // *Electrochim. Acta.* Elsevier Ltd, – 2024. – V. 494. – P. 144331.
- [103] Pletcher D., Urbina R.I. Electrodeposition of rhodium. Part 2. Sulfate solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 1997. – V. 421. – P. 145–151.
- [104] Беляев А.В., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н. Состояние родия (III) в серноокислых растворах // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33. – С. 141–145.
- [105] Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В. Исследование процессов индуцированной акватации сульфатных комплексов родия(III) // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33. – С. 146–150.
- [106] Беляев А.В., Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н. Комплексообразование  $\text{Rh}(\text{III})$  в разбавленных растворах серной кислоты // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33. – С. 458–462.
- [107] Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева(Шагабутдинова) С.Н. Образование моноядерных сульфатов  $\text{Rh}(\text{III})$  по данным ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{17}\text{O}$  // *Коорд. химия.* – 2009. – Т. 35. – С. 587–591.
- [108] Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В. Нитрование сульфатов родия (III) // *Журн. неорг. химии.* – 2009. – Т. 54. – С. 1359–1364.
- [109] Воробьева С.Н. Образование и превращения сульфатных комплексов родия(III) [Текст]: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / С. Н. Воробьева. - Новосибирск. – 2009. – 168 с.
- [110] Барановский И.Б., Чалисова Н.Н., Мазо Г.Я. О сульфатных комплексах родия(II) // *Журн. неорг. химии.* – 1979. – Т. 24. – С. 3395–3396.
- [111] Wilson C.R., Taube H. New complexes of dirhodium(II) // *Inorg. Chem.* – 1975. – V. 14. – P. 405–409.

- [112] Барановский И.Б., Жилиев А.Н. Исследование сульфатных и ацетосульфатных комплексов родия(III) // Журн. неорг. химии. – 1984. – Т. 29. – С. 1055–1061.
- [113] Дикарева Л.М., Зефилов Ю.В., Жилиев А.Н., Барановский И.Б., Порай-Кошиц М.А. Молекулярные структуры биядерных комплексов родия(II) с различным числом сульфатогрупп // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32. – С. 118–125.
- [114] Жилиев А.Н., Фомина Т.А. Химия сульфатных комплексов платиновых металлов // Коорд. химия. – 1997. – Т. 23. – С. 563–582.
- [115] Езерская Н.А., Киселева Н.Н., Леонова О.Г. Окислительно-восстановительные превращения в растворах сульфатных биядерных комплексов родия со связью Rh—Rh // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т. 41. – С. 593–597.
- [116] Cotton F.A., Felthouse T.R. Structural Characterization of two Tetrakis( $\mu$ -Carbonato) Complexes Of Dirhodium(II) // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19. – P. 320–323.
- [117] Cotton F.A., Felthouse T.R. Structural Studies of Three Tetrakis(Carboxylato)Dirhodium(II) Adducts in Which Carboxylate Groups and Axial Ligands are Varied // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19. – P. 323–328.
- [118] Беляев А.В., Воробьева С.Н., Федотов М.А., Компаньков Н.Б. Комплексообразование иона  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  с фосфорной кислотой по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  // Журн. неорг. химии. – 2014. – V. 59. – P. 673–677.
- [119] Воробьева С.Н., Байдина И.А., Беляев А.В., Алферова Н.И. Кристаллические структуры акваиона родия(III) с тетраэдрическими анионами // Журн. структ. химии. – 2012. – Т. 53. – С. 130–136.
- [120] Structure and Chemistry of Crystalline Solids. New York, NY: Springer New York, 2006.
- [121] Ozawa Y., Hayashi Y., Isobe K. Structure of triammonium hexahydrogenhexamolybdoxohydroxide(III) hexahydrate // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. – 1991. – V. 47. – P. 637–638.
- [122] Putaj P., Lefebvre F. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms // Coord. Chem. Rev. – 2011. – V. 255. – P. 1642–1685.
- [123] Набиванец Б.И., Л.В. К., Кудрицкая Л.Н. Растворимость гидроокисей и ионное состояние палладия (II) и платины (IV) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах // Журн. неорг. химии. – 1971. – V. 16. – P. 3281–3284.
- [124] Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Храненко С.П., Ткачев С. В., Плюснин П.Е., Мамонов С.Н., Иванова Л.В., Востриков В.А. Исследование азотнокислых растворов палладия с высокой концентрацией металла // Журн. прикл. химии. – 2007. – V. 80. – P. 716–725.
- [125] Didillon B., Merlen E., Pagès T., Uzio D. From colloidal particles to supported catalysts:

- a comprehensive study of palladium oxide hydrosols deposited on alumina. // Preparation of Catalysts VII. 1998. – V. 43. – P. 41–54.
- [126] Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides // Prog. Solid State Chem. – 1988. – V. 18. – P. 259–341.
- [127] Torapava N., Elding L.I., Mändar H., Roosalu K., Persson I. Structures of polynuclear complexes of palladium(II) and platinum(II) formed by slow hydrolysis in acidic aqueous solution // Dalt. Trans. – 2013. – V. 42. – P. 7755–7760.
- [128] Wollaston W.H. XXII. On the discovery of palladium; with observations on other substances found with plantina // Philos. Trans. R. Soc. London. – 1805. – V. 95. – P. 316–330.
- [129] Berzelius J.J. Traité de chimie, tome 2. 5 Edition. Bruxelles, 1839. – 497 p.
- [130] Kane R. XV. Contributions to the chemical history of palladium and platinum // Philos. Trans. R. Soc. London. – 1842. – V. 132. – P. 275–308.
- [131] Gatehouse B.M., Livingstone S.E., Nyholm R.S. 847. Infrared spectra of some nitrate-coordination complexes // J. Chem. Soc. – 1957. – P. 4222.
- [132] Addison C.C., Ward B.G. The (4+) oxidation state in simple palladium compounds // Chem. Commun. – 1966. – P. 155a.
- [133] Шмидт В.С., Шорохов Н.А., Вашман А.А., Самсонов В.Е. Изучение комплекса палладия  $[Pd(NO_3)_2(H_2O)_2]$  // Журн. неорг. химии. – 1982. – Т. 27. – С. 1254–1256.
- [134] Laligant Y., Ferey G., Le Bail A. Crystal structure of  $Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$  // Mater. Res. Bull. – 1991. – V. 26. – P. 269–275.
- [135] С.П. Храненко, И.А. Байдина С.А.Г. Уточнение кристаллической структуры транс- $[Pd(NO_3)_2(H_2O)_2]$  // Журн. структ. химии. – 2007. – V. 48. – P. 1218–1221.
- [136] Громилов С.А., Храненко С.П., Байдина И.А., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. Новая кристаллическая модификация динитратодиаквапалладия (II) —  $\beta$ -транс- $[Pd(NO_3)_2(H_2O)_2]$  // Журн. структ. химии. – 2008. – Т. 49. – С. 168–172.
- [137] Siegler M.A., Prewitt J.H., Kelley S.P., Parkin S., Selegue J.P., Brock C.P. More examples of the 15-crown-5...H<sub>2</sub>O—M—OH<sub>2</sub> ...15-crown-5 motif, M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Pd<sup>2+</sup> // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. International Union of Crystallography, – 2010. – V. 66. – P. 213–221.
- [138] Elding L.I., Norén B., Oskarsson Å. Synthesis and crystal structure of potassium tetranitrato palladate(II) // Inorganica Chim. Acta. – 1986. – V. 114. – P. 71–74.
- [139] Храненко С.П., Байдина И.А., Куратьева Н.В., Громилов С.А. Рентгеноструктурное исследование  $KCs[Pd(NO_3)_4] \cdot 0,5H_2O$  // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50. – С. 173–176.
- [140] Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. Синтез и кристаллическая структура  $Na_2[Pd(NO_3)_4]$  // Журн. структ. химии. – 2000. – V. 41. – P. 862–865.

- [141] Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. Синтез и рентгеноструктурное исследование  $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  и  $\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  // Журн. структ. химии. – 2005. – Т. 46. – С. 1103–1108.
- [142] Bruns J., Klüner T., Wickleder M.S. Oxoanionic noble metal compounds from fuming nitric acid: The palladium examples  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  // Chem. - A Eur. J. – 2015. – V. 21. – P. 1294–1301.
- [143] Jørgensen C.K., Parthasarathy V., Ahlgrén M., Rantala M. The Influence of Nitrate and Other Anions on the Absorption Spectra of Palladium(II). // Acta Chem. Scand. – 1978. – V. 32a. – P. 957–962.
- [144] Glueckauf E. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. New York: UN, – 1956. – 8–9 p.
- [145] Tarapcik P. Extraction of palladium from nitrate solutions with TBP in tetrachloromethane // Radiochem. Radioanal. Lett. Hungary, – 1981. – V. 49. – P. 353–359.
- [146] Шмидт В.С., Межов Э.А., Рубисов В.Н., Др. Количественное описание влияния концентрации  $\text{HNO}_3$  на экстракцию палладия (II) нуклеофильными экстрагентами из азотнокислых растворов. // Радиохимия. – 1986. – V. 28. – P. 345–353.
- [147] Camacho E.F., Pitsch H.K., Ly J., Poitrenaud C. Palladium complexes in concentrated nitrate and acid solutions // Talanta. – 1995. – V. 42. – P. 1675–1683.
- [148] Fujii T., Egusa S., Uehara A., Kirishima A., Yamagishi I., Morita Y., Yamana H. Electronic absorption spectra of palladium(II) in concentrated nitric acid solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2011. – V. 290. – P. 475–478.
- [149] Purans J., Fourest B., Cannes C., Sladkov V., David F., Venault L., Lecomte M. Structural investigation of Pd(II) in concentrated nitric and perchloric acid solutions by XAFS // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 11074–11082.
- [150] Петров Г.В., Ковалев В.Н. Сульфатизационное вскрытие продуктов пирометаллургической переработки техногенных платиносодержащих отходов // Записки Горного института. – 2011. – Т. 192. – С. 32.
- [151] Mahmoud M.H.H. Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution // JOM. – 2003. – V. 55. – P. 37–40.
- [152] Prasetyo E., Anderson C. Platinum Group Elements Recovery from Used Catalytic Converters by Acidic Fusion and Leaching // Metals (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, – 2020. – V. 10. – P. 485.
- [153] Jackson E., Pantony D.A. Investigations in platinum metal group electrochemistry: II The  $\text{Pd}(\text{II})\text{-Pd}^0$  reduction // J. Appl. Electrochem. – 1971. – V. 1. – P. 283–291.
- [154] Шленская В.И., Шойтцов Р. Сернокильные растворы палладия // Вестник МГУ. Сер.

хим. – 1972. – Р. 246.

[155] Рудаков Е.С., Луцык А.И., Ярошенко А.П. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования насыщенных углеводородов палладием(II) в серной кислоте // Укр. хим. журн. – 1983. – Т. 49. – С. 1083–1088.

[156] Рудаков Е.С., Ярошенко А.П., Рудакова Р.Н., Заманчиков В.В. Состояние Pd(II) в растворах серной кислоты // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50. – С. 680–684.

[157] Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Коновалов Л.В., Щукарев А.В., Портнов Г.Н. Комплексообразование палладия при сорбции из сернокислых растворов сополимером полиакрилонитрильного волокна с поли—2—метил-5-винилпиридином // Журн. прикл. химии. – 2000. – V. 73. – Р. 1277–1280.

[158] Симанова С. А., Бурмистрова Н.М., Щукарев А.В., Коновалов Л.В. Сорбционное извлечение палладия(II) азотсодержащим волокнистым сорбентом из сернокислых растворов // Журн. прикл. химии. – 1998. – V. 71. – Р. 1986–1990.

[159] O'Reilly M.E., Kim R.S., Oh S., Surendranath Y. Catalytic Methane Monofunctionalization by an Electrogenerated High-Valent Pd Intermediate // ACS Cent. Sci. – 2017. – V. 3. – Р. 1174–1179.

[160] Cotton F.A., Gu J., Murillo C. a, Timmons D.J. The First Dinuclear Complex of Palladium(III) // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 120. – Р. 13280–13281.

[161] Cotton F.A., Koshevoy I.O., Lahuerta P., Murillo C.A., Sanaú M., Ubeda M.A., Zhao Q. High yield syntheses of stable, singly bonded Pd<sub>2</sub><sup>6+</sup> compounds // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – Р. 13674–13675.

[162] Powers D.C., Geibel M.A.L., Klein J.E.M.N., Ritter T. Bimetallic palladium catalysis: Direct observation of Pd(III)-Pd(III) intermediates // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – Р. 17050–17051.

[163] Kim R.S., Wegener E.C., Yang M.C., O'Reilly M.E., Oh S., Hendon C.H., Miller J.T., Surendranath Y. Rapid Electrochemical Methane Functionalization Involves Pd-Pd Bonded Intermediates // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V. 142. – Р. 20631–20639.

[164] Гинзбург С.И., Чалисова Н.Н. О сульфатах палладия // Журн. неорг. химии. – 1968. – V. 3. – Р. 648.

[165] Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Федорова Г.И. О состоянии палладия в сульфатно-хлоридных электролитах // Журн. прикл. химии. – 1968. – V. 41. – Р. 1604.

[166] Eskenazi R., Raskovan J., Levitus R. Sulphato complexes of palladium (II) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – V. 28. – Р. 521–526.

[167] Корсунский В.И., Чалисова Н.Н., Леонова О.Т., Евстафьева О.Н. Об сульфатах палладия радиальное рассеяние // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35. – С. 583.

- [168] Dahmen T., Rittner P., Böger-Seidl S., Gruehn R. Beiträge zum thermischen Verhalten von Sulfaten XIV. Zum thermischen Verhalten von  $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  sowie zur Struktur von  $\text{M-PdSO}_4$  // *J. Alloys Compd.* – 1994. – V. 216. – P. 11–19.
- [169] Derzsi M., Budzianowski A., Struzhkin V. V., Malinowski P.J., Leszczyński P.J., Mazej Z., Grochala W. Redetermination of crystal structure of  $\text{Ag(II)SO}_4$  and its high-pressure behavior up to 30 GPa // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – P. 192–198.
- [170] Sharma H., Sharma V., Huan T.D. Exploring  $\text{PtSO}_4$  and  $\text{PdSO}_4$  phases: An evolutionary algorithm based investigation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 18146–18151.
- [171] Bruns J., Eul M., Pöttgen R., Wickleder M.S. Octahedral  $\text{Pd}^{2+}$  Coordination and Ferromagnetic Ordering in  $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$  // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 2204–2207.
- [172] Bruns J., Niehaus O., Pöttgen R., Wickleder M.S. Ferromagnetic ordering in the layer-structured  $\text{Pd}(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$  // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 811–814.
- [173] Bruns J., Hänsch M., Wickleder M.S. Chelating and Linking  $\text{S}_4\text{O}_{13}^{2-}$  Anions: Synthesis and Characterization of the Bis(tetrasulfato) Palladates  $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2]$  ( $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{NO}$ ) and the Sodium Palladium Tetrasulfate  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2$  // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 5681–5690.
- [174] Bruns J., Klüner T., Wickleder M.S. Bis(tetrasulfato)palladate,  $[\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2]^{2-}$  // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 2590–2592.
- [175] Bruns J., van Gerven D., Klüner T., Wickleder M.S. Palladium(IV) in an Oxoanionic Environment: The  $\text{XeF}_2$  Assisted Synthesis of  $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$  // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 8121–8124.
- [176] Палкина К.К., Максимова С.И., Лавров А.В., Чалисова Н.А. Синтез и структура кристаллов полифосфата палладия  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$  // *Журн. неорг. химии.* – 1978. – Т. 242. – С. 829–831.
- [177] Panagiotidis K., Glaum R., Schmedt Auf Der Günne J., Hoffbauer W., Görzel H. Beiträge zur kristallchemie und zum thermischen verhalten von wasserfreien phosphaten. XXXVI [1]. Synthese, kristallstruktur und spektroskopische charakterisierung von palladium(II)-diphosphat  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  // *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie.* – 2005. – V. 631. – P. 2371–2376.
- [178] Laligant Y. ChemInform Abstract: Structure Determination of  $\text{Na}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  from X-Ray Powder Diffraction. // *ChemInform.* – 1992. – V. 23.
- [179] El Maadi A., Bennazha J., Réau J., Boukhari A., Holt E. New palladium phosphate complexes:  $\text{K}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  and  $\text{K}_{3,5}\text{Pd}_{2,25}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  synthesis, single crystal structure and conductivity // *Mater. Res. Bull.* – 2003. – V. 38. – P. 865–874.
- [180] Lii K.H., Wang S.L., Liao F.L.  $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  and  $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{As}_2\text{O}_7)_2$ : A 3D Palladium Phosphate with a Tunnel Structure and a 2D Palladium Arsenate Containing Strings of Palladium Atoms // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 2499–2502.

- [181] Panagiotidis K., Glaum R.  $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. – 2008. – V. 64. – P. i84–i84.
- [182] Panagiotidis K., Hoffbauer W., Glaum R. Netzwerkbildung aus planquadraten und tetraedern am beispiel polynärer palladiumphosphate  $\text{MPd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ),  $\text{MPdP}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) und  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2[1]$  // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. – 2009. – V. 635. – P. 1969–1978.
- [183] Dânoun K., Essamlali Y., Amadine O., Tabit R., Fihri A., Len C., Zahouily M. Nanostructured Pyrophosphate  $\text{Na}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  -Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Under Microwave Irradiation // *Appl. Organomet. Chem.* – 2018. – V. 32. – P. 1–10.
- [184] Dânoun K., Essamlali Y., Amadine O., Mahi H., Zahouily M. Eco-friendly approach to access of quinoxaline derivatives using nanostructured pyrophosphate  $\text{Na}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  as a new, efficient and reusable heterogeneous catalyst // *BMC Chem. Springer International Publishing*, – 2020. – V. 14. – P. 6.
- [185] Depmeier W., Schmid H. Palladium metaborate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1982. – V. 38. – P. 605–606.
- [186] Sun C.F., Hu C.L., Xu X., Mao J.G. Polar or non-polar? Syntheses, crystal structures, and optical properties of three new palladium(II) iodates // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 9581–9589.
- [187] Ling J., Albrecht-Schmitt T.E. Square-Planar Noble Metal Iodate  $[\text{M}(\text{IO}_3)_4]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Au}^{\text{III}}$ ;  $n = 2, 1$ ) Anions and Their Ability to Form Polar and Centrosymmetric Architectures // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007. – P. 652–655.
- [188] Siebert H., Mader W. Über Perjodato-platinate(IV) und -palladate(IV) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. – 1967. – V. 351. – P. 146–151.
- [189] Levason W., Spicer M.D., Webster M. Coordination Chemistry of Higher Oxidation States. Part 36. Periodato Complexes of Palladium(IV) and Platinum(IV). Crystal Structure of  $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  // *J. Coord. Chem.* – 1991. – V. 23. – P. 67–76.
- [190] Levason W., Oldroyd R.D., Webster M. Extended X-ray absorption fine structure studies of transition-metal periodate and tellurate complexes. Crystal structure of  $\text{Rb}_2\text{Na}_4[\text{OsO}_2(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1994. – V. 88. – P. 2983–2988.
- [191] Dengel A.C., El-Hendawy A.M., Griffith W.P., Mostafa S.I., Williams D.J. Transition-metal periodato complexes. Their preparations and properties as catalytic oxidants, and X-ray crystal structure of  $\text{Na}_4\text{K}[\text{Au}\{\text{IO}_5(\text{OH})\}_2] \cdot \text{KOH} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1992. – V. 816. – P. 3489–3495.
- [192] Hector A.L., Levason W., Webster M. Periodate and tellurate complexes of palladium. // *Inorganica Chim. Acta*. – 2003. – V. 343. – P. 90–94.

- [193] Kurata T., Uehara A., Hayashi Y., Isobe K. Cyclic Polyvanadates Incorporating Template Transition Metal Cationic Species: Synthesis and Structures of Hexavanadate  $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ , Octavanadate  $[\text{Cu}_2\text{V}_8\text{O}_{24}]^{4-}$ , and Decavanadate  $[\text{Ni}_4\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$  // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 2524–2530.
- [194] Angus-Dunne S., Burns R.C., Craig D.C., Lawrance G.A. Synthesis and crystal structure of the palladium(IV) polyoxomolybdate,  $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{3.75}[\text{PdMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_{35}]_{17}\text{H}_2\text{O}$  // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2010. – V. 636. – P. 727–734.
- [195] Izarova N. V., Banerjee A., Kortz U. Noble metals in polyoxometalate chemistry: Palladium-containing derivatives of the monolacunary keggin and Wells-Dawson tungstophosphates // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 10379–10386.
- [196] Ma Y., Jiang Y., Wei X., Peng Q., Dai S., Hou Z. Hydrocarboxylation of Olefins Catalyzed by Polyoxometalate-Anchored Palladium Single-Atom Catalysts // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2022. – V. 10. – P. 15389–15401.
- [197] Izarova N. V., Pope M.T., Kortz U. Noble metals in polyoxometalates // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 9492–9510.
- [198] Kortz U. Platinum group metals in polyoxometalates // *Johnson Matthey Technol. Rev.* – 2014. – V. 58. – P. 40–41.
- [199] Pley M., Wickleder M.S.  $\text{Pt}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ , the first binary sulfate of platinum // *Z. Anorg. und Allg. Chemie.* – 2004. – V. 630. – P. 1036–1039.
- [200] Fremy E. Recherches chimique sur l'or. // *Ann. Chim. Phys.* – 1850. – V. 3. – P. 478.
- [201] Bellucci I. Über die Hexaoxyplatinsäure // *Z. Anorg. Chemie.* – 1905. – V. 44. – P. 168–184.
- [202] Blondel M. Recherchers sur quelques combinaisons du platine // *Ann. Chim. Phys.* – 1905. – V. 6. – P. 81–144.
- [203] Scott H.G. The structure of platonic acid // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1979. – V. 35. – P. 3014–3015.
- [204] Bandel G., Platte C., Trömel M. Hydroxoplatin(IV)-säure und Ammoniumhexahydroxoplatinat(IV) // *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* – 1981. – V. 472. – P. 95–101.
- [205] Richens D.T. The Chemistry of Aqua Ions : Synthesis, Structure, and Reactivity : a Tour through the Periodic Table of the Elements. 1st editio. Wiley, 1997. – 608 p.
- [206] Trömel M., Lupprich E. Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  und  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1975. – V. 414. – P. 160–168.
- [207] Bandel G., Platte C., Trömel M. Ammonium hexahydroxoplatinat(IV) und Strukturverfeinerung für Kalium-hexahydroxoplatinat(IV) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct.*

Crystallogr. Cryst. Chem. – 1982. – V. 38. – P. 1544–1546.

[208] Trömel M., Lupprich E. Hydroxoplatinate(IV) von Calcium, Strontium und Barium // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. – 1975. – V. 414. – P. 169–175.

[209] Kozawa A. Polarographic Behavior of Pt(IV) in 1-19 M NaOH // J. Electrochem. Soc. Japan. – 1969. – V. 37. – P. 24–30.

[210] Carr C., Goggin P.L., Goodfellow R.J. A  $^{195}\text{Pt}$  N.M.R. study of the solvolysis products of  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  // Inorg. Chim. Acta. – 1984. – V. 81. – P. L25–L26.

[211] Kramer J., Koch K.R.  $^{195}\text{Pt}$  NMR Chemical Shift Trend Analysis as a Method to Assign New Pt(IV)–Halohydroxo Complexes // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – P. 7466–7476.

[212] Gerber W.J., Murray P., Koch K.R.  $^{195}\text{Pt}$  NMR isotopologue and isotopomer distributions of  $[\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{4-n}$  ( $n = 6, 5, 4$ ) species as a fingerprint for unambiguous assignment of isotopic stereoisomers // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2008. – P. 4113–4117.

[213] Engelbrecht L., Murray P., Koch K.R. Isotope effects in  $^{195}\text{Pt}$  NMR spectroscopy: Unique  $^{35/37}\text{Cl}$ - and  $^{16/18}\text{O}$ -resolved “fingerprints” for all  $[\text{PtCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$  ( $n = 1-5$ ) anions in an alkaline solution and the implications of the trans influence // Inorg. Chem. – 2015. – V. 54. – P. 2752–2764.

[214] Иванова Л.В., Прудникова Н.Г., Вострикова В.А. Способ получения оксида платины(IV): пат. RU2415085C2. – 2010.

[215] Pietsch E. Die Verbindungen des Platins // Platin: Teil C · Lieferung 1. Verbindungen bis Platin und Wismut. Berlin, Heidelberg: Springer, 1962. – P. 1–140.

[216] Dou D., Liu D.J., Williamson W.B., Kharas K.C., Robota H.J. Structure and chemical properties of Pt nitrate and application in three-way automotive emission catalysts // Appl. Catal. B Environ. – 2001. – V. 30. – P. 11–24.

[217] Beck I.E., Kriventsov V. V., Fedotov M.A., Bukhtiyarov V.I. Unique stability of  $\mu$ -hydroxo ligands in Pt(IV) complexes towards alkaline hydrolysis // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2009. – V. 603. – P. 182–184.

[218] Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева С.Н. Комплексообразование Pt (IV) с нитрат ионом в водном растворе по данным ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{17}\text{O}$  // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37. – С. 278–284.

[219] Addison C.C. Dinitrogen Tetroxide, Nitric Acid, and their Mixtures as Media for Inorganic Reactions // Chem. Rev. – 1980. – V. 80. – P. 21–39.

[220] Addison C.C., Sutton D. Complexes Containing the Nitrate Ion // Progress in Inorganic Chemistry. 1967. – V. 8. – P. 195–286.

[221] Addison C.C., Brownlee G.S., Logan N. Tetranitratoaurates(III): preparation, spectra, and properties // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1972. – P. 1440.

- [222] Addison C.C., Logan N., Wallwork S.C., Garner C.D. Structural aspects of co-ordinated nitrate groups // *Q. Rev. Chem. Soc.* – 1971. – V. 25. – P. 289–322.
- [223] Elding L.I. Preparation and properties of the tetra-aquaplatinum(II) ion in perchloric acid solution // *Inorg. Chim. Acta.* – 1976. – V. 20. – P. 65–69.
- [224] Lippert B., Sanz Miguel P.J. More of a misunderstanding than a real mismatch? Platinum and its affinity for aqua, hydroxido, and oxido ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 327–328. – P. 333–348.
- [225] Wu L., Schwederski B.E., Margerum D.W. Stepwise hydrolysis kinetics of tetrachloroplatinate(II) in base // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – P. 3578–3584.
- [226] Helm L., Elding L.I., Merbach A.E. Activation Parameters and Mechanism for Water Exchange of Tetraaquaplatinum(II) Studied by High-Pressure Oxygen-17 NMR Spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – P. 1719–1721.
- [227] Appleton T.G., Hall J.R., Ralph S.F., Thompson C.S.M. Reactions of Platinum(II) Aqua Complexes. 2.  $^{195}\text{Pt}$  NMR Study of Reactions between the Tetraaquaplatinum(II) Cation and Chloride, Hydroxide, Perchlorate, Nitrate, Sulfate, Phosphate, and Acetate // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 3521–3525.
- [228] Elding L.I., Oskarsson Å. A tetra-nitrato complex of platinum(II). Synthesis and crystal structure of  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // *Inorganica Chim. Acta.* – 1985. – V. 103. – P. 127–131.
- [229] Ruer R. Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* – 1903. – V. 44. – P. 81–113.
- [230] Blondel M. *Annales de chimie et de physique.* – 1905.
- [231] Delépine M.M. Sur la dissolution du platine par l'acide sulfurique et sur les produits de cette réaction // *Bull. la Société Zool. Fr.* – 1910. – P. 99–104.
- [232] Гинзбург С.И., Софронкова Г.М. О желтом сульфате платины образующемся при взаимодействии  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  // *Журн. неорг. химии.* – 1970. – V. 15. – P. 723–727.
- [233] Гинзбург С.И., Софронкова Г.М. Комплексные сульфаты платины // *Журн. неорг. химии.* – 1969. – Т. 14. – С. 3337–3343.
- [234] Вольнец М.П., Ермаков А.Н., Гинзбург С.И., Фомина Т.В., Фомина Т.А. О гидролизе и полимеризации сульфатных комплексов платины в высококонцентрированных растворах серной кислоты // *Журн. аналит. химии.* – 1972. – Т. 27. – С. 1322–1330.
- [235] Гинзбург С.И., Дуровская Г.М., Юзько М.И., Евстафьева О.Н., Харитонов Ю.Я. Особенности взаимодействия гидроксокомплексов платины с серной и ортофосфорной кислотами // *Журн. неорг. химии.* – 1975. – Т. 20. – С. 1347–1351.
- [236] Гинзбург С.И., Дуровская Г.М., Дубровская Г.М. Окислительно-восстановительные процессы, сопровождающие образование сульфатов платиновых металлов // *Журн. неорг.*

химии. – 1971. – V. 16. – P. 442–444.

[237] Муравейская Г.С., Орлова В.С., Евстафьева О.Н. Изучение взаимодействия  $K_2Pt(NO_2)_4$  с  $H_2SO_4$  и синтез сульфатов платины // Журн. неорг. химии. – 1974. – V. 19. – P. 1030–1035.

[238] Муравейская Г.С., Кукина Г.А., Орлова В.С., Евстафьева О.Н., Порай-Кошиц М.А. Сульфаты платины (III) со связью металл - металл. Синтез и строение // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 226. – С. 596–599.

[239] Cotton F.A., Falvello L.R., Han S. Dinuclear, metal-metal-bonded platinum(III) compounds. 1. Preparation and structure of  $K_2[Pt_2(SO_4)_4(OSMe_2)_2] \cdot 4H_2O$  // Inorg. Chem. – 1982. – V. 21. – P. 2889–2891.

[240] P. Bancroft D., Albert Cotton F., R. Falvello L., Han S., Schwotzer W. Dinuclear, metal—metal-bonded platinum(III) compounds. 4. structural studies of several compounds with sulfate or hydrogenphosphate ions // Inorg. Chim. Acta. – 1984. – V. 87. – P. 147–153.

[241] Appleton T.G., Hall J.R., Neale D.W. NMR spectra of platinum(III) complexes with sulfato- and phosphato-bridges // Inorganica Chim. Acta. – 1985. – V. 104. – P. 19–31.

[242] Appleton T.G., Barnham K.J., Byriel K.A., Hall J.R., Kennard C.H.L., Mathieson M.T., Penman K.G. Reactions of Nitroplatinum Complexes. 2. Reactions of  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  and Related Complexes with Aqueous Acids ( $CH_3CO_2H$ ,  $HClO_4$ ,  $CF_3SO_3H$ ,  $HNO_3$ , and  $H_2SO_4$ ): Pathways to Platinum(III) Complexes with Acetate Bridges. Crystal Structure of  $K_2[\{Pt(NO_2)_2(\mu-CH_3CO_2)\}]$  // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 6040–6052.

[243] Муравейская Г.С. Фосфаты трехвалентной платины со связью металл-металл // Коорд. химия. – 1980. – V. 6. – P. 463–472.

[244] Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д., Жилиев А.Н., КУзнецова Г.Н. Взаимодействие  $K_2[Pt_2(\mu-SO_4)_4(H_2O)_2]$  с пиридазином. Структура кристаллов  $[Pt(N_2C_4H_4)_4][Pt_2(\mu-SO_4)_4(N_2C_4H_4)_2]$  и  $[Pt(N_2C_4H_4)](ClO_4)_2$  // Журн. неорг. химии. – 1993. – V. 38. – P. 859–862.

[245] Жилиев А.Н., Шихалеева Е.В., Кацер С.Б., Барановский И.Б. Химические свойства биядерного тетрасульфатного комплекса платины (III) // Журн. неорг. химии. – 1994. – V. 39. – P. 595–598.

[246] Жилиев А.Н., Шихалеева Е.В., Кацер С.Б., Барановский И.Б. Тетраядерные сульфатные и ацетатные комплексы платины // Тезисы докладов XV Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – 1993. – P. 54.

[247] Pley M., Wickleder M.S.  $Pt_2(HSO_4)_2(SO_4)_2$ , the First Binary Sulfate of Platinum // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. – 2004. – V. 630. – P. 1036–1039.

[248] Pley M., Wickleder M.S. Monomers, Chains and Layers of  $[Pt_2(SO_4)_4]$  Units in the Crystal

Structures of the Platinum(III) Sulfates  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_5]$  and  $\text{Cs}[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3(\text{HSO}_4)]$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – P. 529–535.

[249] Pley M., Wickleder M.S. A New Oxide-Sulfate with the Cluster Anion  $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$  // *ChemInform.* – 2006. – V. 8. – P. 912–915.

[250] Pley M., Wickleder M.S. The Cluster Ion  $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$  // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 4168–4170.

[251] Набиванец Б.И., Калабина Л.В., Кудрицкая Л.Н. Растворимость гидроокисей и ионное состояние палладия (II) и платины (IV) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах // *Журн. неорг. химии.* – 1971. – V. 16. – P. 3281–3284.

[252] Набиванец Б.И., Калабина Л.В., Куцый В.Г. Состояние платины (IV) в сернокислых и сульфатных растворах // *Журн. неорг. химии.* – 1988. – V. 33. – P. 2880–2883.

[253] Zimmermann T., Soorholtz M., Bilke M., Schüth F. Selective Methane Oxidation Catalyzed by Platinum Salts in Oleum at Turnover Frequencies of Large-Scale Industrial Processes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 12395–12400.

[254] Zimmermann T., Bilke M., Soorholtz M., Schüth F. Influence of Catalyst Concentration on Activity and Selectivity in Selective Methane Oxidation with Platinum Compounds in Sulfuric Acid and Oleum // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 9262–9268.

[255] Lee U., Ichida H., Kobayashi A., Sasaki Y. The structure of hexapotassium disodium hexatungstoplatinate(IV) dodecahydrate,  $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{PtW}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1984. – V. 40. – P. 5–7.

[256] Gibbs W. On complex inorganic acids // *Am. J. Sci.* – 1877. – V. s3-14. – P. 61–64.

[257] Abramov P.A., Vicent C., Kompankov N.B., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Platinum polyoxoniobates // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 4021–4023.

[258] Liu T. Structures and catalytic activity of Pt-Mo bimetallic ensembles derived from a new planar  $[\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]^{8-}$  heteropolyanion supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  I. Characterization of the supported  $[\text{PtMo}_6]$  catalysts // *J. Catal.* – 1992. – V. 135. – P. 367–385.

[259] Behm H. Structure of tripotassium monohydroxo(pentahydroxoundeca-oxoheptaborato) platinate(IV) trihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1988. – V. 44. – P. 1348–1351.

[260] Panagiotidis K., Glaum R. Synthesis, crystal structure and Raman spectrum of  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2)]$  containing  $(\text{Pt}_2)^{6+}$  ions // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* – 2009. – V. 65. – P. i18–i19.

[261] Schellhaas F., Frydrych R. Notiz über Darstellung und Eigenschaften der Alkali-hexajodatoplatinate(IV),  $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{JO}_3)_6]$  // *Chem. Ber.* – 1975. – V. 108. – P. 364–366.

[262] Sun C.-F., Hu C.-L., Mao J.-G.  $\text{PbPt}(\text{IO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})$ : a new polar material with two types of

- stereoactive lone-pairs and a very large SHG response // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 4220.
- [263] Levason W. The coordination chemistry of periodate and tellurate ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 1997. – V. 161. – P. 33–79.
- [264] Levason W., Spicer M.D., Webster M. Coordination chemistry of higher oxidation states. 37. Tellurato complexes of palladium(IV) and platinum(IV). Crystal structures of  $\text{Na}_8\text{K}_2\text{H}_4[\text{Pd}_2\text{Te}_4\text{O}_{24}\text{H}_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HTeO}_6)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 967–971.
- [265] Wickleder M.S., Logemann C. *New Chemistry of Noble Metals // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications.* Elsevier Ltd., 2013. – V. 2. – 491–509 p.
- [266] Levason W., Pletcher D. 195-Platinum Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy monitoring platinum electroplating baths // *Platin. Met. Rev.* – 1993. – V. 37. – P. 17–23.
- [267] Vladimiroff T., Malinowski E.R. Substituent Effects. VI. Theoretical Interpretation of Additivity Rules of NMR Using McWeeny Group Functions // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 46. – P. 1830–1841.
- [268] Федотов М.А., Беляев А.В. ЯМР  $^{17}\text{O}$  и  $^{103}\text{Rh}$  хлороаквакомплексов родия(III) // *Коорд. химия.* – 1984. – Т. 10. – С. 1236–1242.
- [269] Dean P.A.W., Evans D.F. Spectroscopic studies of inorganic fluoro-complexes. Part II.  $^{19}\text{F}$  nuclear magnetic resonance studies of tin(IV) fluoro-complexes // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* – 1968. – P. 1154.
- [270] Dean P.A.W., Evans D.F. Spectroscopic studies of inorganic fluoro-complexes. Part I. The  $^{19}\text{F}$  nuclear magnetic resonance and vibrational spectra of hexafluorometallates of Groups IVA and IVB // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* – 1967. – P. 698.
- [271] Preetz W., Peters G., Bublitz D. Preparation and Spectroscopic Investigations of Mixed Octahedral Complexes and Clusters // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – P. 977–1026.
- [272] Воробьева С.Н., Байдина И.А., Алексеев А.В., Беляев А.В. Рентгеноструктурное исследование сульфатов родия(III) // *Журн. структ. химии.* – 2009. – Т. 50. – С. 1187–1195.
- [273] Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – P. 42–55.
- [274] Sheldrick G.M. SADABS (Version 2016/2). Bruker ASX Inc.: Madison, Wisconsin (USA) – 2016.
- [275] Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
- [276] Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Preibisch

- S., Rueden C., Saalfeld S., Schmid B., Tinevez J.-Y., White D.J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak P., Cardona A. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis // *Nat. Methods.* – 2012. – V. 9. – P. 676–682.
- [277] Vasilchenko D.B., Berdyugin S.N., Korenev S. V, O’Kennedy S., Gerber W.J. Spectroscopic and DFT Study of Rh<sup>III</sup> Chloro Complex Transformation in Alkaline Solutions // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 10724–10734.
- [278] Richens D.T. *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements.* Wiley, 1997. – 608 p.
- [279] Palmer D.A., 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. A complete Reaction Scheme for Complex Ions of the General Formula [RhCl<sub>n</sub>(OH<sub>2</sub>)<sup>6-n</sup>]<sup>3-n</sup> // *Inorg. Chem.* – 1975. – V. 14. – P. 1316–1321.
- [280] 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. – P. 4472–4476.
- [281] Reiß G.J. A reinvestigation of Wilm’s salt, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[RhCl<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub> - structure, spectroscopy and thermal analysis- // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 2002. – V. 217. – P. 550–556.
- [282] Thomas C.K., Stanko J.A. The crystal structure of cesium aquopentachlororhodate(III) // *J. Coord. Chem.* – 1973. – V. 2. – P. 231–234.
- [283] Thomas C.K., Stanko J.A. The crystal structure of tetr amethylammonium trans-diaquotetrachloro-rhodate(iii) // *J. Coord. Chem.* – 1973. – V. 2. – P. 211–215.
- [284] Hyde K.E., Kelm H., Palmer D.A. Pressure Effects on the Equilibration Kinetics of the RhCl<sub>n</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>6-n</sub><sup>(n-3)</sup>-Species for n = 4,5,6 in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17. – P. 1647–1649.
- [285] Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций: Пер. с англ. Москва: Мир, 1966 . – 340 с.
- [286] Volchek V. V, Shuvaeva O. V, Berdyugin S.N., Vasilchenko D.B., Korenev S. V. The study of Rh(III) hydroxocomplexes using capillary zone electrophoresis with a UV-Vis detector: The development of the method // *Dalt. Trans.* – 2019. – V. 48. – P. 12707–12712.
- [287] 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. – P. 865–871.
- [288] Zdanov A.A., Shuvaeva O. V. The study of polyoxometalates formation using capillary zone electrophoresis // *Electrophoresis.* – 2014. – V. 35. – P. 2566–2572.
- [289] Volchek V. V, Berdyugin S.N., Shuvaeva O. V, Sheven D.G., Vasilchenko D.B., Korenev

S. V. Rh(III) hydroxocomplexes speciation using HPLC-ESI-MS // *Anal. Methods. Royal Society of Chemistry*, – 2020. – V. 12. – P. 2631–2637.

[290] Мишина Н.Е., Ахматов А.А., Зильберман Б.Я., Шадрин А.Ю., Солярская Е.И. Растворимость и соосаждение нитратов бария и стронция в растворах  $\text{HNO}_3$  и многокомпонентных системах // *Радиохимия*. – 2010. – Т. 52. – С. 442–448.

[291] Бердюгин С.Н., Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Коренев С.В., Корольков И.В. Кристаллическая структура и свойства  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Журн. структ. химии*. – 2018. – Т. 59. – С. 687–671.

[292] Zhurenok A. V, Vasichenko D.B., Berdyugin S.N., Gerasimov E.Y., Saraev A.A., Cherepanova S. V, Kozlova E.A. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – P. 2176.

[293] Урлуков А.С., Усков С.И., Потемкин Д.И., Бердюгин С.Н., Рогожников В.Н., Снытников П.В. Оптимизация состава Rh-содержащих катализаторов для применения в низкотемпературной паровой конверсии легких углеводородов // *Эколог. пром. России*. – 2023. – Т. 27. – С. 17–23.

[294] 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. – P. 5982.

[295] 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. – P. 4040–4046.

[296] Berdyugin S., Volchek V., Asanova T., Kolesov B., Gerasimov E., Filatov E., Vasilchenko D., Korenev S. Benzaldoxime to benzamide rearrangement catalysed by rhodium(III) hydroxocomplexes: The influence of polynuclear species // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. – V. 587. – P. 117242.

[297] Berdyugin S., Kozlova E., Kurenkova A., Gerasimov E., Bukhtiyarov A., Kolesov B., Yushina I., Vasilchenko D., Korenev S. Hydrogarnet-derived Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts with a low rhodium content for a photocatalytic hydrogen production // *Mater. Lett. Elsevier B.V.*, – 2022. – V. 307. – P. 130997.

[298] Vasilchenko D., Vorob'eva S., Tkachev S., Baidina I., Belyaev A., Korenev S., Solovyov L., Vasiliev A. Rhodium(III) Speciation in Concentrated Nitric Acid Solutions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016. – P. 3822–3828.

[299] Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. Константа диссоциации азотной кислоты // *Журн. физ. химии*. – 2017. – Т. 91. – С. 1147–1154.

- [300] Vorobyeva S.N., Shekhovtsov N.A., Baidina I.A., Sukhikh T.S., Tkachev S. V., Bushuev M.B., Belyaev A. V. The saga of rhodium(III) nitrate complexes and their speciation in solution: An experimental and quantum chemical study // *Polyhedron*. – 2022. – V. 211. – P. 115564.
- [301] Воробьева С.Н., Байдина И.А., Беляев А.В., Корольков И.В., Алферова Н.И. Кристаллическая структура  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2$  И  $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3](\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Журн. структ. химии*. – 2015. – Т. 56. – С. 1668–1674.
- [302] Федорова А.А., Чижов П.С., Морозов И.В., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение новых нитратных комплексов железа (III) и хрома (III)  $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Cr}(\text{NO}_3)_5]$  И  $\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]$  // *Журнал Неорганической Химии*. – 2002. – Т. 47. – С. 2007–2014.
- [303] Portius P., Peerless B., Davis M., Campbell R. Homoleptic Poly(nitrato) Complexes of Group 14 Stable at Ambient Conditions // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 8976–8984.
- [304] Vasilchenko D., Vorobieva S., Baidina I., Piryazev D., Tsipis A., Korenev S. Structure and properties of a rhodium(III) pentanitrate complex embracing uni- and bidentate nitrate ligands // *Polyhedron*. – 2018. – V. 147. – P. 69–74.
- [305] Vasilchenko D.B., Tkachev S. V, Tsipis A.C. Aquanitrate Complexes of Palladium, Rhodium, and Platinum: A Comparative  $^{15}\text{N}$  NMR and DFT Study // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 2018. – P. 627–639.
- [306] Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Plyusnin P., Shayapov V., Baidina I., Komarov V., Bukhtiyarov A., Gerasimov E. Tetranitratopalladate(II) Salts with Tetraalkylammonium Cations: Structural Aspects, Reactivity, and Applicability toward Palladium Deposition for Catalytic Applications // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – P. 2983–2995.
- [307] Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Авдин В.В. Сорбция ионов на поверхности оксидгидроксидов металлов. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. – 241 с.
- [308] Li F., Xu B., You X., Gao G., Xu R., Wang X.L., Yao Y.F. In-situ synthesis of Pd nanocrystals with exposed surface-active facets on g- $\text{C}_3\text{N}_4$  for photocatalytic hydrogen generation // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – P. 12299–12308.
- [309] Boddien A., Loges B., Junge H., Beller M. Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells // *ChemSusChem*. – 2008. – V. 1. – P. 751–758.
- [310] Singh S.K., Xu Q. Nanocatalysts for hydrogen generation from hydrazine // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P. 1889.
- [311] Yang X., Bulushev D.A., Yang J., Zhang Q. New Liquid Chemical Hydrogen Storage Technology // *Energies*. – 2022. – V. 15. – P. 6360.
- [312] Elmroth S., Bugarcic Z., Elding L.I. High-Pressure Stopped-Flow Study of Kinetics and Mechanism for Complex Formation Reactions of Tetraaquapalladium(II) and Platinum(II) with Thioethers in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – P. 3551–3554.

- [313] Vasilchenko D., Berdyugin S., Komarov V., Sheven D., Kolesov B., Filatov E., Tkachev S. Hydrolysis of  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  in Concentrated NaOH Solutions // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – P. 5926–5942.
- [314] Znakovskaya I. V., Glebov E.M. Photochemistry of the  $\text{PtCl}_6^{2-}$  complex in acidic aqueous solutions // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26. – P. 35–37.
- [315] Cox L.E., Peters D.G. Electronic and Vibrational Spectra for trans-Dihydroxotetrachloroplatinate(IV) // *Inorg. Chem.* – 1970. – V. 9. – P. 1927–1930.
- [316] Roy Mason W. Platinum(II)-catalyzed substitutions of platinum(IV) complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1972. – V. 7. – P. 241–255.
- [317] Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Khmelinskii I. Primary reactions in the photochemistry of hexahalide complexes of platinum group metals: A minireview // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2015. – V. 24. – P. 1–15.
- [318] Elding L.I., Gustafson L. Kinetics and mechanism for chloride anation of platinum(IV) aqua complexes in the presence of platinum(II) // *Inorg. Chim. Acta.* – 1976. – V. 19. – P. 31–38.
- [319] Митченко С.А., Хомутов Е.В., Коваленко В.В., Белецкая И.П. Механохимическая активация твердых солей  $\text{K}_2\text{PtX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) // *Кин. кат.* – 2002. – V. 43. – P. 469–474.
- [320] Mitchenko S.A., Khomutov E. V., Kovalenko V. V., Popov A.F., Beletskaya I.P. Mechanically activated transformations in the coordination sphere of platinum complexes induced by impact grinding of solid  $\text{K}_2\text{PtX}_6$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) and  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  salts // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – V. 320. – P. 31–37.
- [321] Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Мамонов С.Н., Иванова Л.В., Прудникова Н.Г., Семитут Е.Ю. О получении растворов нитрата платины(IV) из гексагидроксоплатинатов(IV). // *Журн. прикл. химии.* – 2012. – Т. 85. – С. 1025–1033.
- [322] Horwat D., Dehmas M., Gutie A., Anders A., Soldera F., Endrino L., Lamour I.J., Lorraine U. De. Efficient, Low Cost Synthesis of Sodium Platinum Bronze  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$  // *Chem.Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 17–20.
- [323] Shi Y., Liu S.A., Kerwood D.J., Goodisman J., Dabrowiak J.C. Pt(IV) complexes as prodrugs for cisplatin // *J. Inorg. Biochem.* – 2012. – V. 107. – P. 6–14.
- [324] Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korenev S. Speciation of platinum(IV) in nitric acid solutions // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 10532–10541.
- [325] Richens D.T. Ligand substitution reactions at inorganic centers // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – P. 1961–2002.
- [326] 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. – P. 4644–4651.

[327] Privalov V.I., Lapkin V. V., Tarasov V.P., Buslaev Y.A.  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy of aqueous solutions of mixedvalent oxonitrocomplexes, Pt(II,IV):  $\text{K}_5[(\text{NO}_2)_3\text{Pt}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Pt}_3^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]$  and  $\text{K}_8[(\text{NO}_2)_6\text{Pt}_3^{\text{II}}(\mu\text{-O})_3\text{Pt}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]$  // *Appl.Magn.Reson.* – 1990. – V. 1. – P. 445–455.

[328] Privalov V.I., Lapkin V. V., Tarasov V.P., Buslaev Y.A. Structure and Hydrolysis of Heterovalent polynuclear Oxonitrocomplexes of  $\text{Pt}^{\text{II,IV}}$  in Aqueous Solutions by  $^{195}\text{Pt}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR Spectroscopy // *Mendeleev Commun.* – 1991. – V. 1. – P. 59–61.

[329] Bovey F.A. High Resolution NMR of Macromolecules. Wiley, 1972. – 462 p.

[330] Levitt M.H. Spin Dynamics. Wiley, 2008. – 752 p.

[331] Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Filatov E., Tkachev S., Baidina I., Komarov V., Slavinskaya E., Stadnichenko A., Gerasimov E. Tetraalkylammonium Salts of Platinum Nitrate Complexes: Isolation, Structure, and Relevance to the Preparation of  $\text{PtO}_x/\text{CeO}_2$  Catalysts for Lowerature CO Oxidation // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – P. 6075–6087.

[332] Васильченко Д.Б., Топчиян П.А., Ткачев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Филатов Е.Ю., Шевень Д.Г. Структура и свойства соли  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  // *Журн. структ. химии.* – 2019. – Т. 60. – С. 1379.

[333] Топчиян П.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Ткачев С.В., Васильченко Д.Б. Нитратокомплексы платины(IV) с 1,10-фенантролином // *Журн. неорг. химии.* – 2020. – Т. 65. – С. 1350–1356.

[334] Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Romanenko G., Korenev S. Isolation of homoleptic platinum oxyanionic complexes with doubly protonated diazacrown cation // *J. Mol. Struct. Elsevier B.V.* – 2017. – V. 1130. – P. 855–859.

[335] Топчиян П.А., Куратьева Н.В., Васильченко Д.Б. Нитратокомплексы платины(IV) с катионами цезия // *Журн. структ. химии.* – 2023. – Т. 64. – С. 119510.

[336] Steinborn D., Gravenhorst O., Hartung H., Baumeister U. Synthesis, Reactivity, and Structure of  $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{-cr-6})$ : A Crown Ether Complex of a Pentachloroaquaplatinic Acid with an  $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$  Cation in a Cage of Three Crown Ether Molecules // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 2195–2199.

[337] Топчиян П.А., Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Корольков И.В. Аддукты нитратокомплексов платины(IV) с 15-краун-5-эфиром // *Журн. структ. химии.* – 2020. – Т. 61. – С. 1498–1507.

[338] Gerasko O.A., Mainicheva E.A., Naumova M.I., Neumaier M., Kappes M.M., Lebedkin S., Fenske D., Fedin V.P. Sandwich-type tetranuclear lanthanide complexes with cucurbit[6]uril: From molecular compounds to polymers // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 8869–8880.

[339] Fedin V.P., Gramlich V., Wörle M., Weber T. Supramolecular assemblies based on

cucurbituril adducts of hydrogen-bonded cubane-type molybdenum - Nickel sulfide aqua complexes // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 1074–1077.

[340] Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* – 1999. – V. 34. – P. 451–465.

[341] Vasilchenko D., Asanova T., Kolesov B., Tsygankova A., Stadnichenko A., Slavinskaya E., Gerasimov E., Lomachenko K., Boronin A., Korenev S. Cerium(III) Nitrate Derived CeO<sub>2</sub> Support Stabilising PtO<sub>x</sub> Active Species for Room Temperature CO Oxidation // *ChemCatChem.* – 2020. – V. 12. – P. 1413–1428.

[342] Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. Platinum deposition onto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with using of labile nitratocomplex for generation of the highly active hydrogen evolution photocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – V. 47. – P. 11326–11340.

[343] Silalahi I.H., Sethi N.K., Shafikov M.Z., Chechik V., Whitwood A.C., Bruce D.W. Unexpected, photochemically induced activation of the tetrabutylammonium cation by hexachloroplatinate(IV) // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – P. 13682–13685.

[344] Vasilchenko D., Topchiyan P., Tsygankova A., Asanova T., Kolesov B., Bukhtiyarov A., Kurenkova A., Kozlova E. Photoinduced Deposition of Platinum from (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] for a Low Pt-Loading Pt/TiO<sub>2</sub> Hydrogen Photogeneration Catalyst // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12. – P. 48631–48641.

[345] Grivin V.P., Matveeva S.G., Fedunov R.G., Yanshole V. V., Vasilchenko D.B., Glebov E.M. Photochemistry of (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] in acetonitrile // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2024. – V. 23. – P. 747–755.

[346] Fedunov R.G., Grivin V.P., Pozdnyakov I.P., Melnikov A.A., Chekalin S. V., Vasilchenko D.B., Glebov E.M. Photophysics and photochemistry of (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] in acetonitrile: ultrafast pump-probe spectroscopy and quantum chemical insight // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2024. – V. 23. – P. 1957–1970.

[347] Yokelson R.J., Burkholder J.B., Fox R.W., Talukdar R.K., Ravishankara A.R. Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> absorption spectrum // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 13144–13150.

[348] Topchiyan P., Komarovskikh A., Yushina I., Komarov V., Vasilchenko D., Korenev S. Photoinduced transformation of (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] complex in the solid state // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2022. – V. 427. – P. 113788.

[349] Gatla S., Aubert D., Agostini G., Mathon O., Pascarelli S., Lunkenbein T., Willinger M.G., Kaper H. Room-Temperature CO Oxidation Catalyst: Low-Temperature Interaction between Platinum Nanoparticles and Nanosized Ceria // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – P. 6151–6155.

[350] Gänzler A.M., Casapu M., Maurer F., Störmer H., Gerthsen D., Ferré G., Vernoux P.,

- Bornmann B., Frahm R., Murzin V., Nachtegaal M., Votsmeier M., Grunwaldt J.D. Tuning the Pt/CeO<sub>2</sub> Interface by in Situ Variation of the Pt Particle Size // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 4800–4811.
- [351] Derevyannikova E.A., Kardash T.Y., Stadnichenko A.I., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. Structural Insight into Strong Pt-CeO<sub>2</sub> Interaction: From Single Pt Atoms to PtO<sub>x</sub> Clusters // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 1320–1334.
- [352] Wang H., Liu J.X., Allard L.F., Lee S., Liu J., Li H., Wang J., Wang J., Oh S.H., Li W., Flytzani-Stephanopoulos M., Shen M., Goldsmith B.R., Yang M. Surpassing the single-atom catalytic activity limit through paired Pt-O-Pt ensemble built from isolated Pt1 atoms // *Nat. Commun.* – 2019. – V. 10. – P. 1–12.
- [353] Slavinskaya E.M., Stadnichenko A.I., Muravyov V. V., Kardash T.Y., Derevyannikova E.A., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. Transformation of a Pt-CeO<sub>2</sub> Mechanical Mixture of Pulsed-Laser-Ablated Nanoparticles to a Highly Active Catalyst for Carbon Monoxide Oxidation // *ChemCatChem.* – 2018. – V. 10. – P. 2232–2247.
- [354] Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Prog. Solid State Chem.* – 2004. – V. 32. – P. 33–177.
- [355] Dessal C., Martínez L., Maheu C., Len T., Morfin F., Rousset J.L., Puzenat E., Afanasiev P., Aouine M., Soler L., Llorca J., Piccolo L. Influence of Pt particle size and reaction phase on the photocatalytic performances of ultradispersed Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen evolution // *J. Catal.* – 2019. – V. 375. – P. 155–163.
- [356] Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Highly efficient hydrogen production under visible light over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts with low platinum content // *Chem. Eng. J.* – 2022. – V. 445. – P. 136721.
- [357] Rosenberg B., Van Camp L., Krigas T. Inhibition of Cell Division in Escherichia coli by Electrolysis Products from a Platinum Electrode // *Nature.* – 1965. – V. 205. – P. 698–699.
- [358] Dhara S.C. A rapid method for the synthesis of cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] // *Indian J Chem.* – 1970. – V. 8. – P. 193–194.
- [359] Wilson J.J., Lippard S.J. Synthetic Methods for the Preparation of Platinum Anticancer Complexes // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 4470–4495.
- [360] Zazulya A., Berdyugin S., Tkachev S., Lagunova V., Sheven D., Abramov P., Glebov E., Vasilchenko D. Preparation of trans,trans-[Pt(py)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] via Photoinduced Reactivity of [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> Anion // *Inorg. Chem.* – 2025. – V. 64. – P. 2336–2347.
- [361] Якушев И.А., Нестеренко М.Ю., Дороватовский П.В., Корнев А.Б., Максимова А.Д., Попова А.С., Черкашина Н.В., Чураков А.В., Варгафтик М.Н. Синтез и исследование кристаллической структуры карбоксилатов тетрапиридинплатины(II) // *Коорд. химия.* –

2023. – T. 49. – C. 51–63.

[362] Lewis N.A., Pakhomova S., Marzilli P.A., Marzilli L.G. Synthesis and Characterization of Pt(II) Complexes with Pyridyl Ligands: Elongated Octahedral Ion Pairs and Other Factors Influencing  $^1\text{H}$  NMR Spectra // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 9781–9793.

[363] Lee H.H.W., Dang H.T., Kim H., Lee U., Ha J.M., Jae J., Cheong M., Lee H.H.W. Pt black catalyzed methane oxidation in  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$  // *J. Catal.* – 2019. – V. 374. – P. 230–236.

[364] Reductions P. The Story of Adams Catalyst // *Platin. Met. Rev.* – 1962. – V. 6. – P. 150–152.

[365] Adams R., Voorhees V., Shriner R.L. Platinum catalyst for reductions // *Org. Synth.* – 1928. – V. 8. – P. 92.

[366] Cahen D., Ibers J.A. Platinum bronzes. III. A reinvestigation of the composition of Adams' catalyst (1) // *J. Catal.* – 1973. – V. 31. – P. 369–371.

[367] Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S., Popovetskiy P., Komarov V., Asanova T., Asanov I., Filatov E., Maximovskiy E., Gerasimov E., Zhurenok A., Kozlova E. Sulfuric Acid Solutions of  $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ : A Platinum Speciation Survey and Hydrated Pt(IV) Oxide Formation for Practical Use // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – P. 9667–9684.

[368] Kong D., Xie Y. Synthesis, structural characterization of tetraazamacrocyclic ligand, five-coordinated zinc(II) complex // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 338. – P. 142–148.

[369] Lund Myhre C.E., Christensen D.H., Nicolaisen F.M., Nielsen C.J. Spectroscopic Study of Aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at Different Temperatures and Compositions: Variations in Dissociation and Optical Properties // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 1979–1991.

[370] Keisch B., Kennedy J.W., Wahl A.C. The Exchange of Oxygen between Sulfuric Acid and Water // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P. 4778–4782.

[371] Koch K.R., Engelbrecht L. Intrinsic  $^{37/35}\text{Cl}$  and  $^{18/16}\text{O}$  isotope shifts in  $^{195}\text{Pt}$  and  $^{103}\text{Rh}$  NMR of purely inorganic Pt and Rh complexes as unique spectroscopic fingerprints for unambiguous assignment of structure // *Dalt. Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 9303–9315.

[372] Ткаченко П.А., Байдина И.А., Комаров В.Ю., Бердюгин С.Н., Ткачев С.В., Васильченко Д.Б. Образование биядерных сульфатов платины(III) в сернокислых растворах соединений платины(IV) // *Журн. структ. химии.* – 2024. – Т. 65. – С. 134878.

[373] Appleton T.G., Hall J.R., Neale D.W. NMR Spectra of Platinum(III) Complexes with Sulfato- and Phosphato-bridges // *Inorg. Chimica Acta.* – 1985. – V. 104. – P. 19–31 p.

[374] Soyoung Kim R., Nazemi A., Cundari T.R., Surendranath Y. A  $\text{Pd}^{\text{III}}$  sulfate dimer initiates rapid methane monofunctionalization by H atom abstraction // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – P. 14782–14792.

[375] Graham G.W., Weber W.H., McBride J.R., Peters C.R. Raman investigation of simple and complex oxides of platinum // *J. Raman Spectrosc.* – 1991. – V. 22. – P. 1–9.

- [376] Henry M., Jolivet J.P., Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation // *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. – P. 153–206.
- [377] *Fine Particles* / ed. Sugimoto T. CRC Press, 2000. – 311 p.
- [378] Tkachenko P., Volchek V., Kurenkova A., Gerasimov E., Popovetskiy P., Asanov I., Yushina I., Kozlova E., Vasilchenko D. Photocatalytic H<sub>2</sub> generation from ethanol and glucose aqueous solutions by PtO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> composites // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – P. 22366–22378.
- [379] Puga A. V., Barka N., Imizcoz M. Simultaneous H<sub>2</sub> Production and Bleaching via Solar Photoreforming of Model Dye-polluted Wastewaters on Metal/Titania // *ChemCatChem*. – 2021. – V. 13. – P. 1513–1529.
- [380] Granone L.I., Sieland F., Zheng N., Dillert R., Bahnemann D.W. Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: a meaningful approach? // *Green Chem*. – 2018. – V. 20. – P. 1169–1192.
- [381] Bellardita M., García-López E.I., Marci G., Nasillo G., Palmisano L. Photocatalytic Solar Light H<sub>2</sub> Production by Glucose Reforming // *Eur. J. Inorg. Chem*. – 2018. – P. 4522–4532.
- [382] Vasilchenko D., Tkachev S., Tkachenko P., Berdyugin S., Popovetskiy P., Gerasimov E., Zhurenok A., Kozlova E. Platinum(IV) Carbonato Complexes: Formation via the Addition of CO<sub>2</sub> to the [Pt(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> Anion and Generation of Platinum(IV) Oxide Nanoparticles for the Preparation of Catalysts // *Inorg. Chem*. – 2023. – V. 62. – P. 9732–9748.
- [383] Acharya A.N., Das A., Dash A.C. Carbonato complexes: models for carbonic anhydrase // *Advances in Inorg. Chem*. 2004. – V. 55. – P. 127–199.
- [384] Tkachenko P., Topchiyan P., Berdyugin S., Tkachev S., Maximovskiy E., Sheven D., Vasilchenko D. (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]: The Isolated Pt<sup>IV</sup>O<sub>6</sub> Carbonato-Complex // *Inorg. Chem*. – 2024. – V. 63. – P. 12042–12053.
- [385] Chubak I., Alon L., Silletta E. V., Madelin G., Jerschow A., Rotenberg B. Quadrupolar <sup>23</sup>Na<sup>+</sup> NMR relaxation as a probe of subpicosecond collective dynamics in aqueous electrolyte solutions // *Nat. Commun*. – 2023. – V. 14. – P. 84.
- [386] Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Кочубей Д.И., Новгородов Б.Н., Чувилин А.Л., Лихолобов В.А. Исследование процесса формирования нанометровых частиц Ru(III) // *Журн. структ. химии*. – 2007. – V. 48. – P. 143–147.
- [387] Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А. Изучение состава продуктов гидролиза солей палладия (II) // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 1993. – Т. 42. – С. 675–679.
- [388] Verčič G., Likozar B. Analysis and recompilation of kinetic data about the hydrogen production by the catalytic decomposition of hydrous hydrazine // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2022.

– V. 47. – P. 29348–29357.

[389] Zhang A., Yao Q., Lu Z.-H. Recent Progress on Catalysts for Hydrogen Evolution from Decomposition of Hydrous Hydrazine // *Acta Chim. Sin.* – 2021. – V. 79. – P. 885.

[390] Deng M., Fu S.Y., Yang F., Wu P., Tong D.G. Urchin-Like Amorphous Ni<sub>2</sub>B Alloys : Efficient Antibacterial Materials and Catalysts for Hydrous Hydrazine Decomposition to Produce H<sub>2</sub>. – 2016. – V. 16. – P. 2394–2400.

[391] Le L., Galli G. Platinum Carbonates in Aqueous Fluids under Extreme Conditions // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2025. – P. 2048–2056.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### 1.1 Синтез соединений

#### 1.1.1 Соединения палладия

##### 1.1.1.1 $[Rh_2(\mu^2-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$

Навеску  $K_3RhCl_6$  (800 мг) растворяли в водном растворе KOH (2 М, 50 мл) комнатной температуры. Раствор нагревали при температуре 60°C в течение 15 мин при постоянном перемешивании. К полученному горячему раствору добавляли твердое вещество  $Sr(NO_3)_2$  (600 мг), и сразу же образовывался бледно-желтый осадок. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали водой (50 мл), ацетоном и высушивали в потоке воздуха. Сухой продукт растворяли в концентрированной азотной кислоте, осадок  $Sr(NO_3)_2$  отфильтровывали и оставляли раствор в холодильнике. Через час желтые игольчатые кристаллы отфильтровывали, промывали минимальным количеством концентрированного  $HNO_3$  и сушили в потоке воздуха. Выход: 30%. Чистота поликристаллической фазы была подтверждена методом рентгеновской порошковой дифракции.

##### 1.1.1.2 $Cs_2[Rh(NO_3)_5]$

Навеску  $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$  (730 мг, 1,62 ммоль) растворяли в 50 мл 2,0 М раствора NaOH при постоянном перемешивании. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре (20±2°C) в течение 2 ч для завершения замещения хлоридлигандов и образования  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ . В полученный желтый раствор при интенсивном перемешивании добавляли твердый нитрат стронция (520 мг, 2,46 ммоль). Бледно-желтое твердое вещество  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  выделяли центрифугированием, промывали водой и ацетоном и затем высушивали в потоке воздуха. Полученный образец  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  (550 мг) растворяли в 10 мл концентрированной азотной кислоты (15,7 М) и раствор фильтровали через фильтр из ПТФЭ с размером пор 0,45 мкм для отделения осадка  $Sr(NO_3)_2$ . Навеску  $Cs(NO_3)_2$  (632 мг, 3,24 ммоль) растворяли в растворе “нитрата родия(III)”, приготовленном, как указано выше. Раствор переносили в реакционную камеру автоклава из ПТФЭ объемом 20 мл. Объем полученного раствора уменьшали путем выпаривания на водяной бане при температуре 80°C до получения ~1 мл коричневой вязкой суспензии. Затем камеру из ПТФЭ помещали в корпус автоклава из нержавеющей стали и плотно закрывали. Затем автоклав нагревали до 120°C и выдерживали там в течение 12 часов. После медленного охлаждения до комнатной температуры (0,1 °C/мин) полученные игольчатые кристаллы продукта выделяли из маточного раствора путем фильтрации на стеклянном фильтре (16 мкм), промывали 5 М  $HNO_3$  и сушили при комнатной температуре в потоке воздуха. Выход составил 350 мг (32%).

##### 1.1.1.3 $K_2[Rh(H_2O)Cl_5]$

1,30 г трихлорида родия растворяли в 20 мл воды, затем к раствору добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 мл этанола. Полученную смесь нагревали при температуре кипения в течение 1 часа для деполимеризации трихлорида родия. К раствору добавляли 1,2 г хлорида калия, растворенного в 5 мл воды, затем смесь медленно выпаривали под инфракрасной лампой до образования красных кристаллов. Смесь

медленно охлаждали до комнатной температуры. Выделенные красные кристаллы выделяли, а затем перекристаллизовывали из 2 М раствора соляной кислоты, фильтровали, промывали небольшим количеством холодной воды, этанола и ацетона и сушили на воздухе. Выход 0,58 г (32%). Чистота поликристаллической фазы была подтверждена методом рентгеновской порошковой дифракции (PDF N 010-81-12-10).

## 1.1.2 Соединения палладия

### 1.1.2.1 $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ ( $R = Me, Et, n-Pr$ )

Порошок палладия (1 ммоль) растворяли в 3 мл концентрированной азотной кислоты при постоянном перемешивании. Раствор нагревали при 60°C до удаления паров NO<sub>2</sub>, а полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и затем добавляли 3 ммоль соответствующей соли (R<sub>4</sub>N)NO<sub>3</sub> (R = Me, Et, n-Pr). После полного растворения соли раствор упаривали в потоке воздуха, до достижения объема около 0,75 мл и оставляли на 24 ч. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывали и промывали 25 мл диэтилового эфира, а затем сушили в потоке воздуха. Из-за высокой растворимости солей (R<sub>4</sub>N)[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] выход в основном зависит от степени испарения раствора и в описанном варианте составляет около 80%.

### 1.1.2.2 $[Pd(py)_2(NO_3)_2]$ и $(Et_4N)[Pd(phd)(NO_3)_2]NO_3 \cdot C_3H_6O$

Для получения указанных комплексов к свежеприготовленному раствору соли (Et<sub>4</sub>N)[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (50 мг, 0,081 ммоль) в 1 мл ацетона добавляли 0,17 ммоль нитрата пиридиния (pyHNO<sub>3</sub>) или 0,085 ммоль 1,10-фенантролин-5,6-диона (phd), растворенных в 2 мл ацетона. Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора, затем выпаривают примерно до 1,5 мл в потоке воздуха и помещали в холодильник (5°C) для кристаллизации в закрытом флаконе. Через 40 мин мелкокристаллические осадки отфильтровывали с помощью пористой мембраны из ПТФЭ (0,22 мкм), промывали ацетоном и сушили в потоке воздуха. Выход составил 85% и 80% соответственно.

## 1.1.3 Соединения платины

### 1.1.3.1 $[Rh(NH_3)_6][Pt(OH)_5Cl]Cl \cdot H_2O$

Раствор Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,25 М) в 4,0 М растворе NaOH выдерживали в течение 24 ч в закрытом контейнере при комнатной температуре. Полученный раствор при интенсивном перемешивании вливали в 5-кратный объем этанола, а образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Твердый материал снова растворяли в том же объеме 4,0 М NaOH, фильтровали через фторопластовый шприцевой фильтр (0,22 мкм) и при интенсивном перемешивании вновь вывали в 5-кратный избыток этанола. Полученное светло-желтое твердое вещество (соединение А) отделяли фильтрованием, промывали этанолом и высушивали в потоке воздуха. 200 мг полученного соединения А растворяли в 5 мл водного раствора NaOH (0,5 М), и этот раствор смешивали с раствором [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> в той же среде (170 мг в 5 мл 0,5 М NaOH). Примерно через 30 мин начинал выпадать бледно-желтый осадок. Испаряли раствор в вакууме (комнатная температура) примерно до 5 мл, а затем отделяли кристаллический осадок, промывали его минимальным объемом ледяной воды, этанолом и высушивали в токе воздуха. Выход составил 51 мг (17% в пересчете на внесенный Pt).

### 1.1.3.2 $K_2[Pt(OH)Cl_5]$

4,0 г  $K_2PtCl_4$  растворяли в 32 мл водного раствора  $NaOCl \cdot 5H_2O$  (10 мас. %, pH = 12), и раствор перемешивали в течение 15 мин при температуре 15°C, а затем отфильтровывали от небольшого количества первоначально образовавшегося осадка. Полученный прозрачный раствор заливали в 100 мл этанола, а образовавшийся осадок собирали фильтрованием. Осадок диспергировали в 15 мл водного раствора  $NaOCl \cdot 5H_2O$  (10 мас. %), и суспензию перемешивали в течение 5 мин при температуре 15°C. Оранжевый осадок отделяли фильтрованием, промывали минимальным количеством ледяной воды, этанола, ацетона и высушивали в потоке воздуха. Выход составил 2,5 г (55%). Монокристаллы соли выращивали путем медленного охлаждения маточного раствора до 10°C в термостате

### 1.1.3.3 $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$

Навеску соли  $(Me_4N)NO_3$  (1,09 г, 8,0 ммоль) добавляли к свежеприготовленному раствору  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  (600 мг, 2,0 ммоль) в 5 мл концентрированной азотной кислоты (15,9 мл) при постоянном перемешивании. Полученный раствор выпаривали в потоке воздуха при комнатной температуре (20°C) до начала кристаллизации. Флакон, содержащий раствор (около 4 мл) и затравочные кристаллы, помещали в эксикатор с твердым KOH, вакуумировали и выдерживали в течение 24 часов. Полученные твердые кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали концентрированной азотной кислотой и этилацетатом (EtOAc) и сушили в потоке воздуха.

### 1.1.3.4 $(Et_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$

Навеску соли  $(Et_4N)NO_3$  (1,54 г, 8,0 ммоль) добавляли к свежеприготовленному раствору  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  (600 мг, 2,0 ммоль) в 5 мл концентрированной азотной кислоты (15,9 мл) при постоянном перемешивании. Полученный раствор выпаривали в потоке воздуха при комнатной температуре (20°C) до начала кристаллизации. Флакон, содержащий раствор (около 4 мл) и затравочные кристаллы, помещали в эксикатор с твердым KOH, вакуумировали и выдерживали в течение 24 часов. Полученные твердые кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали концентрированной азотной кислотой и этилацетатом (EtOAc) и сушили в потоке воздуха.

### 1.1.3.5 $(Pr_4N)_2[Pt(NO_3)_6] + (Pr_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$

Навеску соли  $(Pr_4N)NO_3$  (1,98 г, 8,0 ммоль) добавляли к свежеприготовленному раствору  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  (600 мг, 2,0 ммоль) в 5 мл концентрированной азотной кислоты (15,9 мл) при постоянном перемешивании. Полученный раствор выпаривали в потоке воздуха при комнатной температуре (20°C) до начала кристаллизации. Флакон, содержащий раствор (около 4 мл) и затравочные кристаллы, помещали в эксикатор с твердым KOH, вакуумировали и выдерживали в течение 24 часов. Полученные твердые кристаллы  $(Pr_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$  отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали концентрированной азотной кислотой и этилацетатом (EtOAc) и сушили в потоке воздуха.

### 1.1.3.6 $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$

Навеску соли  $(Bu_4N)NO_3$  (2,43 г, 8,0 ммоль) добавляли к свежеприготовленному раствору  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  (600 мг, 2,0 ммоль) в 5 мл концентрированной азотной кислоты

(15,9 мл) при постоянном перемешивании. Следует отметить, что при добавлении соли ( $n\text{-Bu}_4\text{N})\text{NO}_3$  в азотнокислый раствор  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  наблюдалось расслоение раствора, но после интенсивного перемешивания (10 мин) раствор становился однородным и появлялись мелкие кристаллы. Полученный раствор выпаривали в потоке воздуха при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) до начала кристаллизации. Флакон, содержащий раствор (около 4 мл) и затравочные кристаллы, помещали в эксикатор с твердым КОН, вакуумировали и выдерживали в течение 24 часов. Полученные твердые кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали концентрированной азотной кислотой и этилацетатом ( $\text{EtOAc}$ ) и сушили в потоке воздуха.

#### 1.1.3.7 $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$

Навески  $\text{CsNO}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  равные 280 мг ( $1.4 \cdot 10^{-3}$  моль) и 150 мг ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль), соответственно, а также 1,5 мл концентрированной азотной кислоты охлаждали в морозильной камере ( $T = -15^\circ\text{C}$ ). Навеску гидроксида платины растворяли в 1 мл охлажденной азотной кислоты, с перемешиванием на магнитной мешалке, а к полученному насыщенно оранжевому раствору добавили нитрат цезия, предварительно растворенный в 0.5 мл охлажденной азотной кислоты. Полученный раствор пропускали через мембранный шприцевой фильтр (ПТФЭ, 0,22 мкм) для удаления мелких частиц и оставляли в эксикаторе в вакууме над КОН. В течение двух суток образовывались крупные желтые кристаллы, определенные далее как  $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ . Осадок был перенесен маточным раствором на мембранный фильтр (ПТФЭ, 0,22 мкм), промыт 2 мл ледяной азотной кислоты, а затем 5 мл этилацетата и высушен в токе воздуха. Выход составил 10% в расчете на стартовое количество платины.

#### 1.1.3.8 $\text{Cs}_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$

После отбора кристаллов  $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  оставшийся маточный раствор оставили в эксикаторе над КОН еще на три недели. Образующийся крупнокристаллический осадок представляет собой смесь  $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$  и  $\text{Cs}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ . Отбор кристаллов  $\text{Cs}_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  для PCA и отделение осадка от маточного раствора проводилось аналогично способу, описанному выше для  $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ .

#### 1.1.3.9 $(\text{PyH})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$

Раствор  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (150 мг, 0,5 ммоль) в 2 мл смеси  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-Py}$  (молярное соотношение 1:2:0,1) выдерживали в эксикаторе над твердым КОН при комнатной температуре. Через 5 дней бледно-желтые призмы отфильтровывали, промывали минимальным объемом 15,8 М  $\text{HNO}_3$ , ацетоном и сушили в потоке воздуха. Выход составил 48%. Из маточного раствора отбирали монокристаллы для рентгеноструктурного анализа.

#### 1.1.3.10 $(\text{DCH}_2)[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$

Навеску  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$  (150 мг, 0,5 ммоль) растворяли в 1 мл азотной кислоты (15,7 моль) и выдерживали в течение 5 дней при комнатной температуре в темном месте. К раствору добавляли твердый 1,10-диаза-18-краун-4 (1,4,10,13-тетраокса-7,16-дiazониациклооктадекан). Эту смесь выдерживали в эксикаторе с твердым КОН при комнатной температуре. Через 5 дней желтые призмы отфильтровывали, промывали минимальным объемом 15,8 М  $\text{HNO}_3$ , ацетоном и сушили в потоке воздуха. Выход: 65%.

### 1.1.3.11 $[Pt(phen)(NO_3)_4]$

Навеску  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  (100 мг) растворяли при перемешивании в 2 мл концентрированной азотной кислоты (15,9М), охлажденной до 0°C. К полученному раствору добавляли раствор, содержащий 150 мг 1,10-фенантролина в 1,5 мл  $HNO_3$  (15,9М), и помещали в эксикатор над КОН. В течение 4 суток происходило медленное испарение азотной кислоты с образованием смолообразной массы темно-желтого цвета. Последующее выдерживание этой массы в течении 6 суток на воздухе привело к кристаллизации в ее объеме нескольких желтых призматических кристаллов, которые были отобраны и исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Выход составил около 5%.

### 1.1.3.12 $(phenH)_4(NO_3)_2[Pt(NO_3)_6]$

Навеску  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  (150 мг) растворяли в 2 мл ацетонитрила, далее к полученному раствору по каплям добавляли 0,5 мл водного раствора  $phen \cdot 2HNO_3$  (220 мг). Наблюдали образование светло-желтого осадка, который отделяли на стеклянном пористом фильтре (пор. 40), промывали ацетоном и сушили в токе воздуха. Выход составил 92 %.

### 1.1.3.13 $(C_4N_2H_{12})[Pt(NO_3)_6]$

Гидроксид платины(IV) (230 мг) при перемешивании растворяли в концентрированной азотной кислоте (2,5 мл), поддерживая температуру 0–5 °С. К полученному раствору добавляли навеску динитрата пиперазиния (230 мг), помещали в эксикатор с КОН и вакуумировали. В течение 1-2 дней образовывался порошок целевого соединения, который отделяли фильтрованием на пористом стеклянном фильтре (пор. 40), промывали минимальным объемом (2 мл) концентрированной азотной кислоты, 30 мл этилацетата и затем высушивали в токе воздуха. Выход составил 55%.

### 1.1.3.14 $[Pt_4(\mu^3-OH)_2(\mu^2-OH)_4(NO_3)_{10}] \cdot CB[6] \cdot 25H_2O$

Раствор кукурбит[6]урилы (0,120 мг) в 2 мл 15,8 М  $HNO_3$  смешивали со свежеприготовленным раствором гидроксида платины (0,5 ммоль) в 2 мл азотной кислоты той же концентрации. Полученный прозрачный желтый раствор выдерживали в эксикаторе над твердым раствором КОН при комнатной температуре. Через 3 суток образовавшиеся бледно-желтые призмы отфильтровывали, промывали минимальным объемом 15,8 М  $HNO_3$ , этилацетатом, ацетоном и сушили в потоке воздуха. Выход: 55%.

### 1.1.3.15 $[Pt_6(\mu^3-OH)_4(\mu^2-OH)_6(NO_3)_{12}] (NO_3)_2 \cdot CB[8] \cdot 50H_2O$

Готовили аналогично аддукту  $[Pt_4(\mu^3-OH)_2(\mu^2-OH)_4(NO_3)_{10}] \cdot CB[6] \cdot 25H_2O$  заменяя кукурбит[6]урил на кукурбит[8]урил (0,105 мг). Выход: 42%.

### 1.1.3.16 $[H_3O \subset 18-crown-6]_2 [Pt_2(\mu^2-OH)_2(NO_3)_8] [Pt_4(\mu^3-OH)_2(\mu^2-OH)_4(NO_3)_{10}]$

Раствор 18-краун-6-эфира (0,130 мг) в 2 мл 15,8 М  $HNO_3$  смешивали со свежеприготовленным азотнокислым раствором гидроксида платины (15,8 М  $HNO_3$ ), содержащим 0,5 ммоль Pt. Полученный прозрачный желтый раствор выдерживали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН при комнатной температуре. Через 3 дня отфильтровывали образовавшиеся бледно-желтые призматические кристаллы, промывали их минимальным объемом 15,8 М  $HNO_3$  и сушили в токе воздуха. Выход: 40%.

### 1.1.3.17 $[Rh(4-MePy)_4Cl_2]_2[Pt(NO_3)_6]$

Навески солей  $[Rh(4-pic)_4Cl_2]PF_6$  (200 мг) и  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  (150 мг) растворяли в 2 и 1,5 мл ацетона соответственно. Полученные растворы перемешивали, и мгновенно выпадал светло-желтый осадок комплекса. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме в течение 24 часов. Выход составил 223 мг (96%).

### 1.1.3.18 $[Rh(bpy)_3]_2[Pt(NO_3)_6]_3$

Навески солей  $[Rh(bpy)_3](PF_6)_3$  (200 мг) и  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  (300 мг) растворяли в 2 и 1 мл ацетона соответственно. Полученные растворы смешивали, в результате чего мгновенно выпадал светло-желтый игольчатый кристаллический осадок комплекса. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при 90°C в течение 24 часов. Выход составил 240 мг (90%).

### 1.1.3.19 $[Rh(bpy)_3][Pt(NO_3)_6](NO_3)(CH_3COCH_3)(CH_3CN)(H_2O)$

Монокристаллы комплексной соли были выращены из смеси растворов комплексов  $[Rh(bpy)_3](PF_6)_3$  (18 мг, 18 мкм) и  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  (28 мг, 26 мкм), растворенных в смеси ацетона и ацетонитрила (1,5 + 1,5 мл). Через несколько часов после смешивания растворов на дне виалы образовалось небольшое количество светло-желтых пластинчатых кристаллов биметаллического комплекса. Кристаллы были собраны путем фильтрации. Выход составил около 3,5 мг (15%).

### 1.1.3.20 $[Pt(OH)_2(H_2O)_4]SO_4$ , моноклинная фаза

1,50 г  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  растворяли в 13,3 мл 5,0 моль серной кислоты при постоянном воздействии ультразвуком и ручном перемешивании. К полученному раствору добавляли 6,7 мл 13,9 М  $H_2SO_4$ , а образовавшийся прозрачный желто-оранжевый раствор, помещали в закрытой виале в холодильник (-18°C). Через 24 ч кристаллический осадок был отделяли фильтрацией, промывали этанолом (10 мл) и ацетоном (10 мл), высушивали в потоке воздуха. Выход составил 60 % (0,685 г).

### 1.1.3.21 $[Pt(OH)_2(H_2O)_4]SO_4$ , триклинная фаза

451 мг  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  суспендировали в 1,35 мл 1,0 М серной кислоты с использованием ультразвуковой ванны, наполненной ледяной водой. К полученной суспензии по каплям добавляли 13,9 М  $H_2SO_4$  (1,65 мл) для достижения общей концентрации серной кислоты около 8,0 М. В ходе этой операции образуется прозрачный раствор, а затем начинает выпадать мелкий осадок. Раствор охлаждали в холодильнике до 0°C и через 2 ч фильтрованием собирали мелкий осадок. Осадок промывали этанолом (10 мл) и ацетоном (10 мл) и высушивали в потоке воздуха. Выход составляет 62% (0,371 г).

### 1.1.3.22 $K_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4]$

Навеску гидроксида платины(IV) (150 мг) растворяли в концентрированной серной кислоте (96 масс.%, 1 мл). Полученный раствор оранжевого цвета при постоянном перемешивании нагревали до 200 °C и выдерживали при этой температуре 30 мин. После охлаждения раствора, отбирали пробу и проводили регистрацию спектра ЯМР на ядрах  $^{195}Pt$ . Затем пробу объединяли с остальным раствором, добавляли навеску гидросульфата калия (680 мг), тщательно перемешивали до растворения соли после чего выдерживали

раствор при температуре 100°C в течение 8 ч. В течение этого времени происходило образование кристаллического желтого осадка  $K_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4]$ , который после охлаждения раствора отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре, промывали минимальным объемом охлажденной концентрированной  $H_2SO_4$  и воды. После промывки продукт высушивали в токе воздуха. Выход составил 117 мг (53%).

#### 1.1.3.23 $(H_3O)_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4] \cdot 4H_2O$

Навеску 18-краун-6 эфира (660 мг) растворяли в 1 мл серной кислоты (16 М). Гидроксид платины (IV) (150 мг) в 2 мл  $H_2SO_4$  (16 М) выдерживали при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 72 ч до полного растворения. Полученные растворы смешивали (соотношение [Pt]:[18-краун-6] = 1:3) и выдерживали в эксикаторе с КОН под вакуумом в течение месяца, а затем на воздухе в течение месяца (относительная влажность составляла в этот период 20-35%, температура  $23 \pm 1$  °C). В результате на дне флакона образовывались желтые пластинчатые кристаллы. Выход составил не более 5% - отобраны единичные кристаллы.

#### 1.1.3.24 $(H_3O)_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4]$

Навеску  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  (250 мг) растворяли в концентрированной  $H_2SO_4$  (2 мл). Полученный раствор помещали в эксикатор с КОН, вакуумировали и выдерживали при комнатной температуре в течение месяца для удаления образовавшейся азотной кислоты из раствора. Затем раствор выдерживали на воздухе в течение месяца (относительная влажность составляла в этот период 20-30%, температура  $23 \pm 1$  °C), при этом происходило медленное поглощение раствором воды из окружающей среды. В результате на дне флакона образовывались желтые пластинчатые кристаллы. Выход составил не более 5%. Отобраны единичные кристаллы для РСА, которые были отмыты этилацетатом.

#### 1.1.3.25 $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$

1000 мг  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$  растворяли в 10,0 г 25%-ного водного раствора гидроксида тетраметиламмония в стеклянном флаконе при постоянном ультразвуковом воздействии и ручном перемешивании. Газообразный  $CO_2$  (десятикратный молярный избыток  $CO_2$  по отношению к количеству  $(Me_4N)OH$ ) пропускали через приготовленный раствор во флаконе с постоянной скоростью 1 мл в минуту путем инъекции шприцем через силиконовую септу. Полученный раствор упаривали при пониженном давлении (7 кПа) при температуре 35°C до образования вязкой реакционной смеси, которую затем растворяли в этаноле (5 мл). Раствор по каплям переносили в избыток ацетона (50 мл) при интенсивном перемешивании. Бледно-желтый осадок выделяли фильтрованием и перекристаллизовывали из метанола. Желтые кристаллы  $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$  отделяли фильтрованием и высушивали в потоке воздуха. Выход составил 0,884 г (53 % по отношению к использованному количеству  $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$ ).

#### 1.1.3.26 $[PtL_4](NO_3)_2$ ( $L = py$ , 3-*Me*py, 4-*Me*py, 3-*EtO*2Cpy, 4-*EtO*2Cpy)

600 мг (0,57 ммоль)  $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$  растворили в 6 мл сухого ацетона в стеклянном стакане с рубашкой для охлаждения водой (18 °C). К раствору добавили 11,6 ммоль лиганда. Стакан накрыли часовым стеклом и подсвечивали раствор сверху синим светодиодом (425 нм, 5 мВт/см<sup>2</sup>) в течение 15 минут при постоянном перемешивании.

Образовавшийся желтоватый или белый осадок отделяли фильтрованием на пористую мембрану из ПТФЭ (0.22 мкм). Фильтрат повторно облучали в течение 15 минут и отделяли дополнительную порцию продукта. Собранный осадок промывали большим количеством ацетона (около 25 мл) и высушивали в токе воздуха. Выход солей:  $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{NO}_3)_2$  88%,  $[\text{Pt}(3\text{-MePy})_4](\text{NO}_3)_2$  93%,  $[\text{Pt}(4\text{-MePy})_4](\text{NO}_3)_2$  85%,  $[\text{Pt}(3\text{-EtO}_2\text{Cpy})_4](\text{NO}_3)_2$  89%,  $[\text{Pt}(4\text{-EtO}_2\text{Cpy})_4](\text{NO}_3)_2$  Выход 82%.

**Таблица III.** Кристаллографические характеристики соединений, полученных в работе.

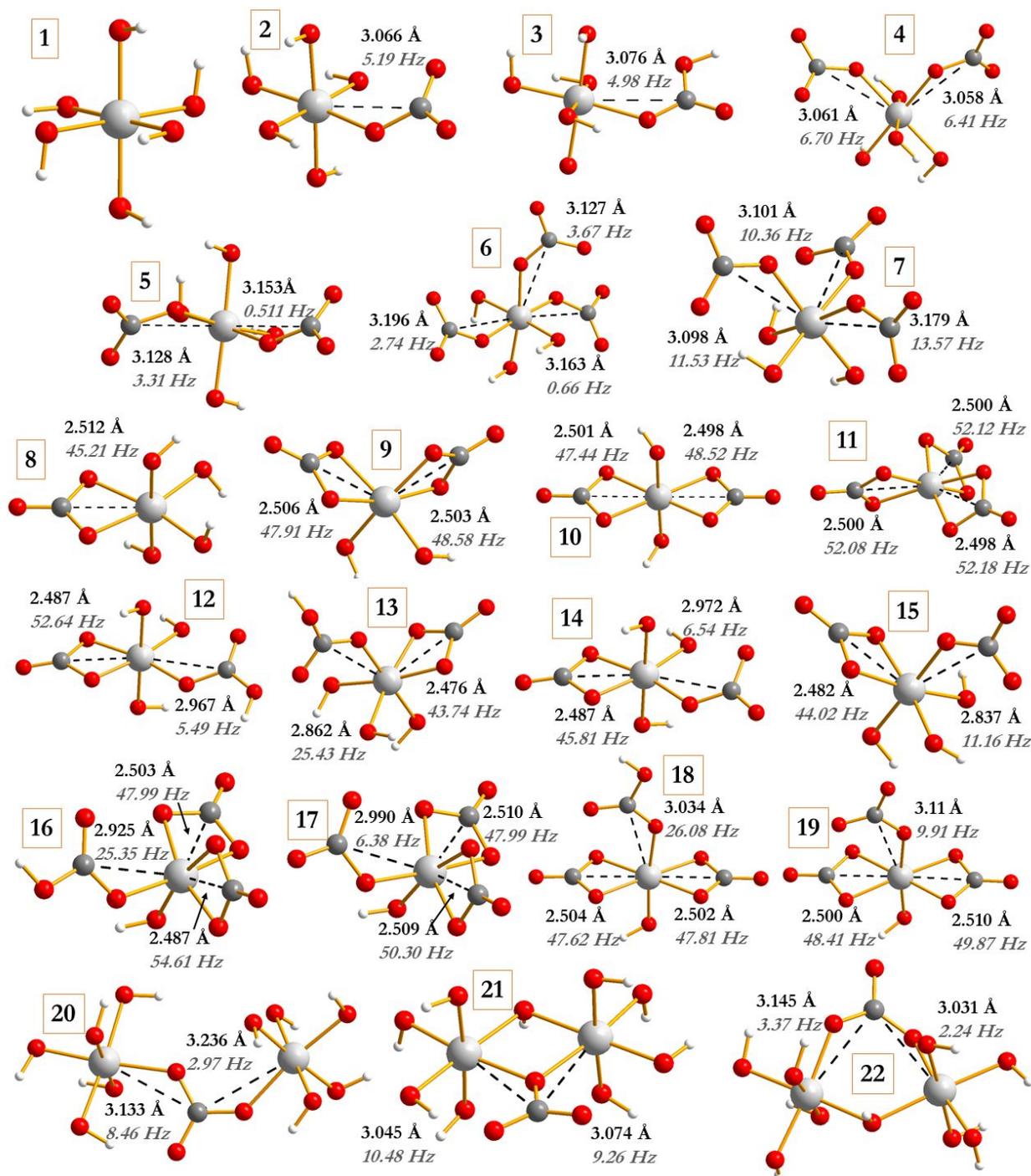
Соединение	Параметры элементарной ячейки	Номер в базе CCDC
$[\text{Rh}_2(\mu^2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P-1 a = 5.8763(2), $\alpha = 79.905(1)$ b = 9.4749(4), $\beta = 84.324(1)$ c = 9.6249(3), $\gamma = 82.922(1)$ V = 521.93(3), Z = 1	433522
$\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$	P 3 <sub>1</sub> 2 1 a = 11.0920(16), $\alpha = 90.00$ b = 11.0920(16), $\beta = 90.00$ c = 9.994(2), $\gamma = 120.00$ V = 1064.9(3), Z = 3	1821804
$\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]$ транс- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$	P -1 a = 7.2570(2), $\alpha = 81.3936(6)$ b = 8.6310(2), $\beta = 73.4438(14)$ c = 11.8702(3), $\gamma = 74.5907(11)$ V = 684.85(3), Z = 1	431244
$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$	P 2 <sub>1</sub> /n a = 15.2151(4) $\alpha = 90.00$ b = 7.5058(2) $\beta = 113.669(1)$ c = 18.5286(5) $\gamma = 90.00$ V = 1938.0(1), Z = 4	2026407
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$	I4/mmm a = 10.2827(4) $\alpha = 90.00$ b = 10.2827(4) $\beta = 90.00$ c = 26.8155(9) $\gamma = 90.00$ V = 2835.3(2), Z = 4	2025660
$(n\text{-Pr}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$	P 2 <sub>1</sub> /c a = 22.4331(5) $\alpha = 90.00$ b = 14.1573(3) $\beta = 107.531(1)$ c = 35.0850(6) $\gamma = 90.00$ V = 10625.2(4), Z = 12	2008746
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{phd})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	P-1 a = 7.4454(0) $\alpha = 103.116(1)$ b = 13.0127(3) $\beta = 96.641(1)$ c = 14.2492(3) $\gamma = 99.233(1)$ V = 1310.39(5), Z = 1	2026628
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	C2/c a = 11.8601(4), $\alpha = 90.00$ b = 10.6665(3), $\beta = 97.364(2)$ c = 10.8337(4), $\gamma = 90.00$ V = 1359.22(8), Z = 4	2150342
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]$	C2/m a = 9.4204(4), $\alpha = 90.00$ b = 9.9212(3), $\beta = 90.6000(10)$	2150343

	c = 9.3798(3), $\gamma = 90.00$ V = 876.60(5), Z = 4	
(Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ]	P 2 <sub>1</sub> /c a = 7.6907(3), $\alpha = 90.00$ b = 14.8950(5), $\beta = 104.1690(10)$ c = 13.1091(4), $\gamma = 90.00$ V = 1456.00(9), Z = 2	929104
(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ]	P -1 a = 9.4977(8), $\alpha = 114.284(2)$ b = 10.0974(8), $\beta = 94.929(3)$ c = 10.7125(9), $\gamma = 92.338(3)$ V = 929.7(1), Z = 1	1891138
(n-Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ]	C2/c a = 17.8323(14), $\alpha = 90.00$ b = 18.9991(14), $\beta = 116.944(3)$ c = 14.8007(12), $\gamma = 90.00$ V = 4470.1(6), Z = 4	1891136
(n-Pr <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	P -1 a = 9.6283(4), $\alpha = 115.6600(10)$ b = 10.9803(5), $\beta = 103.2710(10)$ c = 11.4179(4), $\gamma = 103.642(2)$ V = 978.64(7), Z = 1	1891135
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	P 2 <sub>1</sub> /n a = 10.9021(9), $\alpha = 90.00$ b = 15.6591(13), $\beta = 91.991(2)$ c = 13.6686(11), $\gamma = 90.00$ V = 2332.1(3), Z = 2	1891139

**Таблица П2.** Протоколы квантово-химических вычислений с привлечением ТФП, использованные в работе.

Задача	Параметры расчета	Примечание
Механистическое исследование обмена лигандов в комплексе [RhCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> методом теории функционала плотности (DFT)	Программа Orca 3.0.3 Функционал PBE или B3LYP-D3 Базис: TZV-ZORA Среда: COSMO	Совместно с коллегами из Stellenbosch University (Sean O'Kennedy, Wilhelmus J. Gerber) Шаги расчетов: 1) Оптимизация геометрии исходных комплексов; 2) Линейное сканирование поверхности потенциальной энергии (с релаксацией) при увеличении связи Rh-Cl; 3) Оптимизация геометрии 5-координированных интермедиатов.
Расчет электронных спектров комплексов [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> и [Pt <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	Оптимизация геометрии: Программа Gaussian 09C Функционал B3LYP Базис: LANL2DZ Среда: SCRF Single point calculations: Программа ADF-2017 Функционал B3LYP Базис: Pt ZORA*/TZ2P with 3d frozen core N ZORA/TZP O ET-QZ3P	Шаги расчетов: 1) Оптимизация геометрии исходных комплексов; 2) Расчет электронной структуры оптимизированных комплексов методом sTD-DFT.

	Н ET-QZ3P Среда: COSMO	
Расчет спектральных характеристик комплексов $[\text{PtCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{2-}$	Программа Orca 4.1.0 Функционал B3LYP Базис def2-TZVP Среда CPCM	Шаги расчетов: 1) Оптимизация геометрии исходных комплексов и расчет частот колебаний молекул; 2) Расчет электронной структуры оптимизированных комплексов методом sTD-DFT. Использовано приближение RIJCOSX для ускорения расчетов.
Механистическое исследование вращения нитратолиганда в комплексе $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	Программа Gaussian 09C Функционал B3LYP Базис: LANL2DZ Среда: SCRF	Шаги расчетов: 1) Оптимизация геометрии исходных комплексов и расчет частот колебаний молекул; 2) Линейное сканирование поверхности потенциальной энергии при изменении двойного угла между плоскостями $\text{PdO}_4$ и $\text{NO}_3$
Исследование взаимосвязи между структурой карбонатокомплексов платины и структурой их ЯМР спектров	<i>Оптимизация геометрии:</i> Программа: Orca 4.2.1 Функционал: B3LYP Базис: def2-TZVP Среда: CPCM <i>Спектры ЯМР</i> Программа ADF 2019 Функционал BP86 Базис TZ2P-J Среда COSMO	Шаги расчетов: 1) Оптимизация геометрии исходных комплексов; 2) Расчет спектров ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ и $^{195}\text{Pt}$ , а также констант сверхтонкого взаимодействия C-Pt.
Расчет электронной структуры и частот колебаний в комплексе $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	DFT-расчеты: Программа Orca 5.0.4 Функционал B3LYP Базис def2-TZVP Среда CPCM Топологический анализ MULTIWFN	Для определения типа взаимодействия между атомами Pt был проведен топологический анализ путем вычисления функции локализации электрона, а также критических точек и бассейнов, относящихся к этим точкам, в программном комплексе MULTIWFN



**Рисунок 11.** Строение модельных карбонатных комплексов платины(IV) рассчитанные в рамках ТФП. Приведены значения расстояний Pt...C и констант ССВ  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}-{}^{13}\text{C})$ . Нумерация соответствует таковой на Рисунке 170, приведенном в тексте диссертации.