

На правах рукописи



ТОПЧИЯН Полина Артемьевна

**АКВАНИТРОКОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ,
СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Васильченко Данила Борисович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник,
Белоусов Олег Владиславович
ФГБНУ ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», обособленное
подразделение Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск

кандидат химических наук, научный сотрудник,
Фахрутдинова Елена Данияровна
Сибирский физико-технический институт
имени академика В.Д. Кузнецова, ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский государственный университет»

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»,
г. Москва

Защита состоится «15» февраля 2023г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «22» декабря 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Металлы платиновой группы (МПГ) благодаря своим уникальным свойствам нашли применение практически во всех сферах жизни человека. Они играют важную роль в различных отраслях человеческой деятельности: медицине, приборостроении, атомной и ракетной технике, незаменимы в электронике, радиотехнике, химической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности. Наибольший интерес с этой точки зрения получили металлические платина, палладий, родий, и их соединения, однако к настоящему времени иридий привлекает все больший интерес исследователей. Материалы на основе иридия находят применение в направлениях, требующих высокой коррозионной и термической устойчивости, в различных каталитических процессах от селективного преобразования органических соединений до каталитического разложения гидразина, а люминесцентные свойства, характерные для многих комплексных соединений иридия с гетероциклическими лигандами, делают их крайне полезными в качестве сенсбилизаторов, эмиттеров в OLED-устройствах, в фотодинамической терапии онкозаболеваний и многом другом.

На данный момент основными исходными реагентами для получения разнообразных комплексных соединений, катализаторов и материалов, содержащих иридий, являются галогенсодержащие предшественники, такие как трихлорид иридия ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), гексахлороиридиевая кислота (H_2IrCl_6) и ее соли. В то же время известно, что галогенид-ионы могут негативно влиять на получаемые изделия, например, отрицательно сказываясь на процессах формирования поверхности катализатора, приводя к уменьшению площади, и коррозии материала носителя. Кроме того, данные ионы могут выступать в качестве каталитических ядов, что описано для целой серии каталитических процессов, таких как окисление CO, метана, PROX-процесс. Для полного удаления хлорид-ионов необходимо проведение высокотемпературной обработки материалов, что не только дополнительно сказывается на конечных характеристиках, но и делает процесс более энергозатратным.

Таким образом, для ряда каталитических и других материалов, в качестве предшественников МПГ и, в частности иридия, предпочтительно использовать соединения, не содержащие хлорид-ионы. В случае таких металлов как родий, платина, палладий и рутений существуют коммерчески доступные, гидроксо-, нитрато- и нитрокомплексы (CAS: 18496-40-7, 10102-05-3, 21656-02-0, 34513-98-9) которые активно применяются в качестве стартовых соединений. Выбор указанного круга лигандов обоснован их высокой лабильностью, в первую очередь термической, что обеспечивает преобразование исходного предшественника в активные центры катализатора в сравнительно мягких условиях термообработки. Однако для иридия на данный момент отсутствуют примеры подобных предшественников в экономически целесообразной форме.

Для иридия хорошо известны нитрокомплексы ($[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$), которые представляют собой индивидуальные соединения с постоянным стехиометрическим составом. Эти соединения являются промежуточными продуктами аффинажа платиновых металлов, поэтому их наработка в промышленных объемах не должна быть сопряжена с необходимостью разработки новых технологических процессов. Однако низкая растворимость солей $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, используемых в ходе аффинажа МПГ, ограничивает их применимость в качестве предшественников иридия. С другой стороны, нитрокомплексы иридия могут подвергаться акватации с образованием комплекса *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, хорошо растворимого в воде и ряде органических растворителей. Благодаря термической лабильности нитро- и аквалигандов это соединение может быть преобразовано, в достаточно мягких условиях термообработки, в частицы IrO_x и Ir^0 , а наличие сильного *транс*-влияния со стороны NO_2^- лигандов повышает лабильность аквалигандов по отношению к замещению. Таким образом, сумма вышеперечисленных свойств дает основание считать *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ перспективным в качестве универсального предшественника для изготовления различных иридийсодержащих материалов и получения новых смешаннолигандных соединений иридия.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени нитрокомплексы иридия — малоизученные соединения. Активное развитие было получено только в случае ряда гомолептических нитрокомплексов иридия с простыми неорганическими катионами, так как эти соединения нашли применение в аффинаже МПГ. За исключением этого, на данный момент известно всего несколько примеров структурно охарактеризованных нитрокомплексов иридия, среди них двойные комплексные соли, включающие в свой состав гексанитроиридат анион и комплексные катионы золота, палладия или родия, а также два примера смешаннолигандных комплексов иридия с органическими лигандами. В литературе описаны способы получения разнообразных нитрохлорокомплексов иридия вида $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_{6-x}\text{Cl}_x]$, где $\text{M} = \text{K}^+$ и Na^+ , и нитроаквакомплекс иридия вида *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$.

Для *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в литературе описан способ получения этого соединения, заключающийся в длительном нагревании гексанитроиридатов натрия или калия в водных 0,1 М растворах минеральных кислот, проведено исследование растворов этого соединения с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{15}N и ^{17}O , а также описаны некоторые свойства соединения. Однако углубленного исследования физико-химических свойств и реакционной способности этого соединения на данный момент проведено не было. Кроме того, сам процесс акватации гексанитроиридатов исследован лишь поверхностно, и не дает представления о синтетических возможностях такого подхода. Также в литературе не имеется данных о кристаллической структуре для *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ или других нитроаквакомплексов иридия.

Основываясь на описанных к данному моменту свойствах *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], а также на проведенных нами ранее исследованиях предшественников МПГ с термически лабильными лигандами, применяемых для гетерогенного катализа можно сделать вывод, что данное соединение (*гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]) может выступать в качестве универсального предшественника как для получения новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III), так и для изготовления иридийсодержащих функциональных материалов.

Целью диссертационной работы является исследование процессов гидролиза гексанитроиридатов на примере соответствующих солей калия, натрия и аммония, а также изучение возможности применения продуктов гидролиза гомолептических нитрокомплексов иридия в качестве предшественников для синтеза новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия и для получения иридийсодержащих материалов.

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

- Исследование процесса гидролиза комплексов M₃[Ir(NO₂)₆], где M = K⁺, Na⁺, NH₄⁺, в водных растворах.
- Изучение спектральных характеристик и реакционной способности получаемых в ходе гидролиза [Ir(NO₂)₆]³⁻ соединений.
- Разработка простой и экспрессной методики синтеза *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃].
- Исследование возможности замещения аквалигандов в нитроаквакомплексах иридия с целью получения новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия с N и O донорными лигандами.
- Разработка метода приготовления гетерогенных катализаторов “Ir”/g-C₃N₄ с использованием растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве иридийсодержащего предшественника.
- Исследование полученной серии катализаторов в реакции фотокаталитического окисления воды с использованием периодата натрия в качестве жертвенного агента.

Научная новизна

Впервые представлены систематические данные по аквакации солей M₃[Ir(NO₂)₆], где M = K⁺, Na⁺, NH₄⁺ и о влиянии условий реакционного процесса (температура реакции, кислотность среды, тип катиона в составе соединения) на получаемые продукты гидролиза. Показано значительное ускорение процесса замещения нитролигандов в случае гидротермальной обработки (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] в кислой среде по сравнению с K₃[Ir(NO₂)₆]. Для соединения *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] показано, что сильное *транс*-влияние со стороны нитролигандов приводит к увеличению скорости обмена аквалигандов в сравнении с гексааквакомплексом иридия (III). Для нитроаквакомплексов иридия вида *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻ и *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] показана возможность легкого замещения аквалигандов на различные органические

N- и O-координированные лиганды. Синтезировано 7 новых соединений, которые были успешно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Разработана методика синтеза гетерогенных катализаторов “Ir”/g-C₃N₄ активных в реакции каталитического окисления воды, активируемой под действием видимого света. Изучено влияние условий температурной обработки на каталитические характеристики изготавливаемых материалов, показано, что применение *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] позволяет легко управлять не только химическим состоянием иридия на поверхности носителя, но и размером получаемых частиц при термической обработке в условиях менее 500 °С. Полученные в работе катализаторы IrO_x/g-C₃N₄ продемонстрировали рекордные показатели в указанной каталитической реакции, сопоставимые с гомогенными каталитическими системами окисления воды.

Теоретическая и практическая значимость работы

В рамках работы проведено систематическое изучение гидролиза нитрокомплексов иридия в водных растворах. Показано влияние кислотности среды на скорость реакции и образующиеся продукты. Получен ряд новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия. Описаны процессы изотопного обмена в системах (Na₃[Ir(NO₂)₆]+Na¹⁵NO₂+H₂O) и (*гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]+H₂¹⁷O), оценены константы скорости для этих процессов.

Разработана простая, экспрессная методика получения высококонцентрированных по иридию растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], не содержащих примесей галогенид-ионов или катионов щелочных металлов. Показано, что нитроаквакомплексы иридия, и *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в частности, демонстрируют высокую стабильность не только в кислых водных растворах, но и в твердом состоянии при длительном хранении. Установлено, что *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] может быть применен как универсальный предшественник для синтеза смешаннолигандных нитрокомплексов иридия и приготовления иридийсодержащих функциональных материалов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология включает в себя изучение процесса гидролиза комплексов M₃[Ir(NO₂)₆], где M = K⁺, Na⁺, NH₄⁺, в кислых водных растворах набором физико-химических методов, исследование замещения аквалигандов в нитроаквакомплексах иридия на органические и неорганические лиганды и изучение образующихся комплексных соединений набором спектральных методов; приготовление серии Ir/g-C₃N₄ катализаторов окисления воды, тестирование полученных гетерогенных катализаторов, а также самого *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в качестве гомогенного катализатора, с применением NaIO₄ в качестве жертвенного реагента.

Основными методами исследования растворов были электронная спектроскопия поглощения, масс-спектрометрия и ЯМР на ядрах ¹H, ¹⁵N, ¹⁷O. В случае кристаллических и других твердых образцов были применены по-

рошковая и монокристалльная рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, а также электронная микроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия.

На защиту выносятся:

- Результаты исследований процессов акватации гексанитроиридат(III) в растворе.
- Оптимизированная методика приготовления растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ с высокой концентрацией иридия, не содержащих примесей галогенид-ионов или катионов щелочных металлов.
- Данные о реакционной способности *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в процессах обмена лигандов в растворе и результаты исследования его термолита в твердой фазе.
- Методики синтеза ряда смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) и строение полученных соединений.
- Методика приготовления гетерогенных катализаторов $\text{Ir}_x/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ окисления воды с использованием *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве предшественника и данные о влиянии условий термической обработки материалов на морфологию получаемых катализаторов и химическое состояние иридия на носителе.
- Экспериментальные данные о каталитической активности и стабильности катализаторов $\text{Ir}_x/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ в реакции фотокаталитического окисления воды.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели и задачи исследования. Непосредственно автором проведены все работы по исследованию процессов гидролиза нитроиридат(III) щелочных металлов и аммония, разработана оптимальная методика приготовления растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР на различных ядрах, масс-спектрометрии и других спектральных методов, проведены все исследования растворов методами электронной спектроскопии и потенциометрии, синтезированы все описанные в работе соединения, а также проведена расшифровка части полученных дифракционных данных, разработаны методики нанесения *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ на поверхность носителей и подобраны условия для приготовления нанесенных иридийсодержащих катализаторов, проведена часть экспериментов по изучению каталитической активности полученных катализаторов, проведен анализ всех полученных в результате исследований данных.

Апробация

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях: 6 Международная Школа-конференция по катализу для молодых ученых «Catalyst Design: From Molecular to Industrial

Level» (ИК СО РАН, Новосибирск, 2021); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021); XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022), VI Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы «ICFM-2022» (ИНХ СО РАН, Новосибирск), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2022).

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 3 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

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

Кроме того, работа выполнялась при поддержке грантом РФФИ №21-13-00314, а результаты исследования отмечены стипендиями Правительства Российской Федерации (2021-2022 гг.), Правительства НСО (2021-2022 гг.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2021-2022 гг.).

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 52 рисунка, 11 таблицы и 24 приложения. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (181 наименование) и приложений.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному

направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе»

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор сведений об аква- и нитрокомплексах иридия(III) и о нитроаквакомплексах (АНК) МПГ. В случае нитрокомплексов иридия, в основном, описаны только разнообразные гексанитроиридаты с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Касательно АНК МПГ, в главе представлены сведения о способах синтеза этих соединений, а также данные об их кислотно-основных свойствах. Изложен материал о практическом применении аквакомплексов иридия в качестве гомогенных катализаторов в реакциях получения водорода из муравьиной кислоты и окисления воды до кислорода. Для каталитического процесса окисления воды описаны способы проведения каталитического тестирования подобных гомогенных катализаторов и представлены данные о возможных механизмах реакции. В завершении главы также описаны способы получения гетерогенных иридийсодержащих катализаторов окисления воды, в том числе с применением аквакомплексов иридия.

Опираясь на имеющиеся в литературе данные об АНК МПГ и аквакомплексах иридия сделан вывод, что АНК иридия представляют интерес в качестве универсального предшественника для получения смешаннолигандных комплексов иридия и в качестве предшественников для приготовления иридийсодержащих функциональных материалов.

Во **второй главе** приведён перечень использованных реактивов и оборудования, описаны методы синтеза всех представленных в работе соединений и описаны методики выполнения приведенных в работе экспериментов. Для выполнения работы было использовано следующее оборудование: спектрофотометр СФ-102; спектрометр Shimadzu UV-VIS-NIR UV-3101 PC; ИК-спектрометры Scimitar FTS 2000 и ФТ-801 (Симэкс); CHNS-анализатор vario MICRO cube; ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE 500; термоанализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter1; масс-спектрометр Agilent 6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC; дифрактометры ДРОН-RM4 и Bruker D8 Advance; дифрактометры Bruker-Nonius X8Apex и Bruker D8 Venture; спектрометр SPECS SurfaceNanoAnalysis GmbH; электронный микроскоп ThemisZ.

Третья глава посвящена описанию и обсуждению полученных результатов и состоит из 6 параграфов.

В первом параграфе описаны получение и характеристика задействованных в работе стартовых соединений: гексанитроиридатов калия, натрия и аммония. Во втором параграфе рассмотрена кинетика изотопного обмена ^{15}N в системе $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]-\text{Na}^{15}\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$, на основе полученных результатов, сформулирована новая, экономичная методика получения обогащенных по изотопу ^{15}N препаратов $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, которые, далее, была применены для исследования нитроаквакомплексов иридия (III).

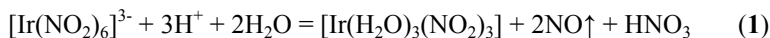
Синтез и исследование *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$

Гидролиз солей $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$

Третий параграф посвящен систематическому изучению гидролиза солей $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$. Для исследования получаемых растворов нитроаквакомплексов иридия в работе применяли комбинацию из ЯМР спектроскопии на ядрах ^{15}N и электроспрей масс-спектрометрии. Эти два метода позволяли получать данные как о структуре соединений в растворе, так и об их брутто-составе.

На начальном этапе исследований была воспроизведена методика синтеза растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, описанная в работе Коренева [1]. Навеску соли $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ помещали в 0,1 М раствор минеральной кислоты (HNO_3 , HClO_4 или H_2SO_4). В ходе кипячения суспензии происходило удаление координированных к иридию нитритных анионов в виде азотистой кислоты, которая из-за низкой стабильности подвергалась диспропорционированию с образованием оксидов азота и азотной кислоты (1).

Так как гексанитроиридат калия является плохо растворимым в воде соединением, то о завершении гидролиза можно было судить по растворению осадка соли.



С помощью спектроскопии ЯМР на ядре ^{15}N и электроспрей масс-спектрометрии показано, что основным продуктом реакции является комплекс *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. При этом, установлено, что процесс гидролиза требует более длительного кипячения смесей, чем было указано в работе [1], а в получаемых растворах, даже после длительного кипячения, может

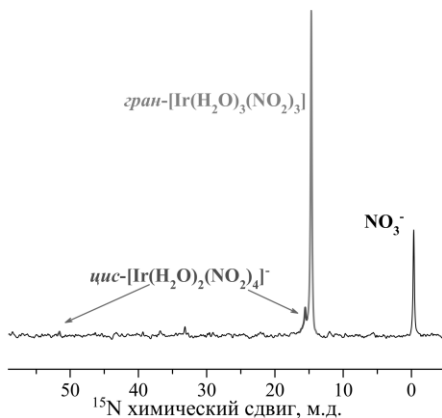


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{15}N для раствора, полученного при кипячении $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в 0,1 М растворе HClO_4 .

быть обнаружена форма *цис*- $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (Рис. 1). Аналогичные эксперименты были проведены для хорошо растворимой в воде соли $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$. В случае растворов, нагреваемых в течение 15 минут и одного часа в спектрах ЯМР обнаружены сигналы, относящиеся к последовательным продуктам аквафикации гексанитроиридат аниона вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{3-n}$ (Рис. 2). Так как для растворимой натриевой соли также требуется длительное кипячение для образования растворов, где *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ является доминирующей формой, был сделан вывод о том, что низкая скорость гидролиза гексанитроиридатов(III) лимитируется не растворимостью его солей, а связана с кинетической инертностью нитрокомплексов иридия.

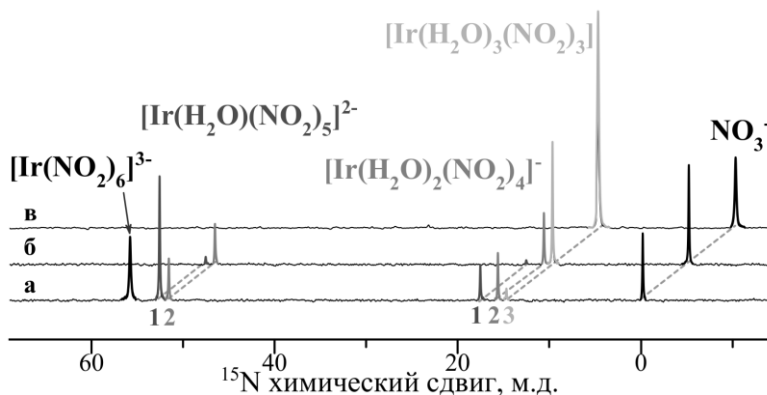
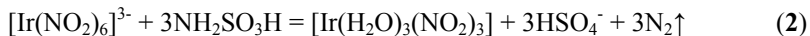


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{15}N раствора $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в 0,1М HNO_3 после а) 15 минут, б) 1 часа и в) 5 часов кипячения. Цифры под сигналами указывают на количество аквалигандов в составе соответствующего нитроаквакомплекса вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{3-n}$. Смещение спектров относительно а) составляет 5 м.д и 10 м.д. соответственно. $C(\text{Ir})=0,15 \text{ M}$

Далее, был рассмотрен гидролиз солей $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ в присутствии сульфаминовой кислоты. В отличие от азотной, хлорной и серной кислот в данном случае предполагалось, что процесс аквафикации аниона $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ может быть промотирован конпропорционированием образующейся в ходе реакции азотистой кислоты с сульфаминат анионами согласно уравнению (2).

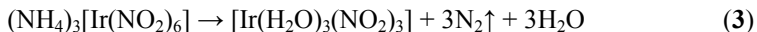


Экспериментально установлено, что добавление $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ не приводит к существенному увеличению скорости растворения $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ и для завершения реакции также требуется кипячение суспензий в течение 4–5 часов. С другой стороны, в ходе кипячения не наблюдается образование бурого газа NO_2 , что согласуется с предположением о протекании конпропорционирования.

По данным ЯМР на ядрах ^{15}N , в случае применения сульфаминовой кислоты, основным продуктом реакции является *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, но в растворах также может быть обнаружена форма *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]^-$ (Рис. 3а).

В случае серной и сульфаминовой кислот, установлено, что при длительном хранении растворов полученные нитроаквакомплексы иридия могут вступать в реакцию с кислотными остатками, что хорошо видно по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ^{15}N (Рис. 3б). Для сравнения, в спектрах растворов, полученных с применением азотной или хлорной кислот, не наблюдается существенных изменений даже спустя год хранения при комнатной температуре.

Далее в этом параграфе был рассмотрен гидролиз соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$. В отличие от гексанитроиридатов калия и натрия, аммонийная соль может быть рассмотрена как однокомпонентный аналог системы $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6] + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. В этом случае катионы аммония также могут вступать в реакцию конпропорционирования с нитролигандами, исходя из чего можно ожидать стехиометрического протекания реакции с образованием тринитротриаквакомплекса иридия и молекулярного азота (3).



Первоначально, исследование гидролиза $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ проводили в 0,1 М растворе азотной кислоты при температуре кипения смеси. Было установлено, что по сравнению с гексанитроиридатом калия растворение соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ происходит значительно быстрее. Далее, для удобства, образцы, полученные акваацией соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в растворах азотной кислоты, будут обозначены как АНК_ННО₃.

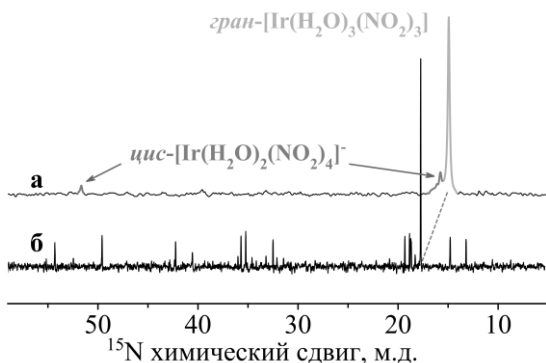


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{15}N для раствора *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, полученного в присутствии $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. а) свежеприготовленный раствор, б) раствор после 3 месяцев хранения при комнатной температуре. Спектр б) смещен относительно а) на 5 м.д.

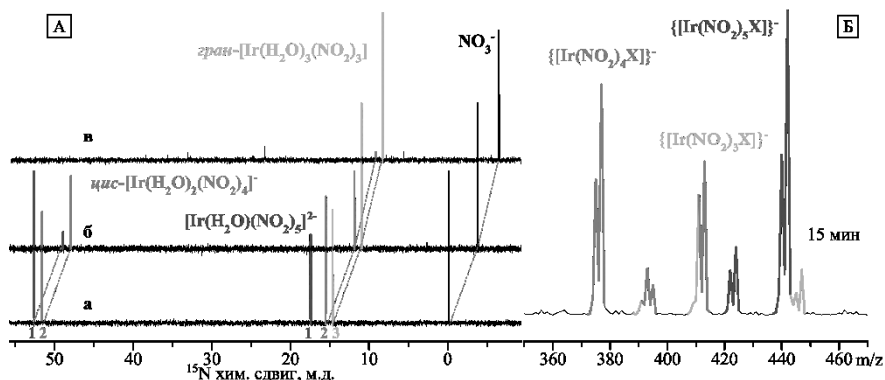


Рис. 4. А) Спектры ЯМР ^{15}N растворов АНК_ННО₃, полученных при кипячении в течение а) 15 минут, б) 1 часа и в) 5 часов. Цифры под сигналами указывают на количество аквалигандов в составе соответствующего нитроаквакомплекса вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{3-n}$. Смещение спектра б) относительно а) составляет 5 м.д. $C(\text{Ir}) = 0,3 \text{ М}$ Б) Масс-спектр раствора АНК_ННО₃, полученного после 15 минут кипячения.

По данным ^{15}N ЯМР спектроскопии установлено, что картина гидролиза гексанитроиридат аниона в случае соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ похожа, на наблюдаемую для растворимой натриевой соли. После 15 минут кипячения (Рис. 4А) в спектре раствора АНК_ННО₃ были обнаружены сигналы, относящиеся к набору последовательных продуктов акватации гексанитроиридат-аниона, начиная с $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_5]^{2-}$ и заканчивая конечным продуктом - *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, при этом сигнала для $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ в спектре обнаружено не было, так как непрореагировавшая соль $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ выпадала в осадок. В масс-спектрах получаемого раствора обнаружены сигналы, соответствующие аддуктам всех трех форм нитроаквакомплексов (Рис. 4Б). При дальнейшем кипячении раствора АНК_ННО₃ (в течение 1 и 5 часов), по данным ЯМР спектроскопии, происходит исчезновение сначала сигналов от моноаквакомплекса иридия $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_5]^{2-}$, а затем и практически полное исчезновение сигналов *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]^-$, в то время как сигнал *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ становится доминирующим в спектре.

Несмотря на то, что при кипячении суспензий $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в разбавленной ННО₃ нам не удалось обнаружить промотирующего влияния наличия в реакционной смеси катионов аммония, этот эффект был отмечен при переходе к гидротермальным условиям. Так, при температуре 120 °С уже после 10–15 минут могут быть получены растворы, в которых доминирующей формой иридия являлся *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, а доля формы *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]^-$ не превышает 15 % (Рис. 5), дальнейшее нагревание в течение 1 часа приводит к переходу всего иридия в растворе в форму *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$.

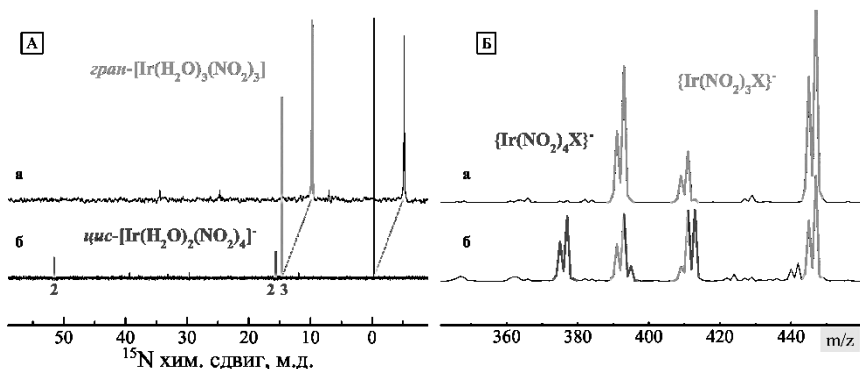


Рис. 5. А) Спектры ЯМР ^{15}N растворов АНК_ННО₃, нагретых при температуре в 120 °С в течение а) 15 минут и б) 1 часа. Цифры под сигналами указывают на количество аквалигандов в составе соответствующего нитроаквакомплекса вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{3-n}$. Смещение спектра б) относительно а) составляет 5 м.д. Б) Масс-спектры для аналогичных растворов АНК_ННО₃

Кроме того, в случае гидротермального нагревания солей $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M} = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ было обнаружено, что только для соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ возможен гидролиз в водных растворах, без добавления кислот. В таких условиях растворение соли происходит значительно медленнее, чем в кислых растворах и занимает порядка 1 часа при температуре смеси 140 °С и около 5 часов при 120 °С. При этом, независимо от температуры нагревания смеси, по данным ЯМР спектроскопии, в растворах на ряду с сигналами для *тран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ (доминирующая форма) и *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]^-$ были обнаружены новые сигналы, которые, по всей

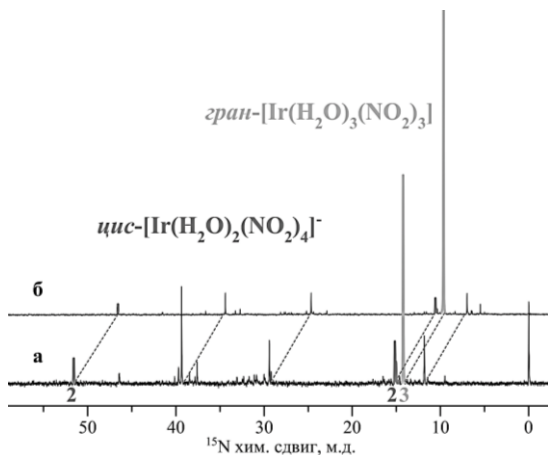


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{15}N для растворов АНК_Н₂О (140 °С) после а) 15 минут и б) 5 часов нагревания. Смещение спектра б) относительно а) составляет 5 м.д. Цифры под сигналами указывают на количество аквалигандов в составе соответствующего нитроаквакомплекса вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{3-n}$.

видимости, могут быть отнесены к продуктам конденсации нитроаквакомплексов (Рис. 6).

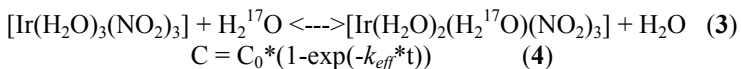
Таким образом, гидротермальная обработка $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в растворе HNO_3 была определена как наиболее удобный и быстрый способ синтеза *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$.

Изучение свойств *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$

В четвертом параграфе описаны свойства *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в растворе и в виде твердого продукта, полученного испарением раствора.

Показано, что тринитротриаквакомплекс иридия обладает крайне высокой растворимостью в воде и органических растворителях, смешивающихся с водой. Кроме того, данное соединение в водном растворе ведет себя как слабая многоосновная кислота, при подщелачивании растворов происходит последовательное депротонирование аквалигандов, что визуально наблюдается как появление насыщенной желтой окраски растворов.

Наличие сильного *транс*-влияния со стороны нитролигандов способствует лабилизации аквалигандов по отношению к замещению. Оценка константы скорости обмена для соединения *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ была проведена с помощью ЯМР на ядре ^{17}O . Для этого, порошок *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ перерастворили в тяжелой воде (^{18}O -98 ат. %, ^{17}O -1 ат. %, ^{16}O -1 ат. %) и поместили в ЯМР спектрометр, в котором полученный раствор нагревали при 50°C . Было установлено, что уже в течение первых десятков минут в спектрах ЯМР на ядрах ^{17}O такого раствора появляется широкий сигнала при 80 м.д., относящийся к координированной к иридию воде, интенсивность этого сигнала постепенно возрастала (Рис. 7). Исходя из низкой концентрации ^{17}O в растворе обменный процесс в *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ был описан реакцией (3).



Наблюдаемый рост доли формы $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2^{17}\text{O})(\text{NO}_2)_3]$ хорошо описывается в координатах псевдо-первого порядка (Рис. 7А), согласно уравнению (4). Таким образом, эффективная константа скорости изотопного обмена составляет $(1,14 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (50°C), что существенно превосходит эту величину для $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($1,1 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$) [2].

Так как для использования *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве предшественника для иридийсодержащих катализаторов было бы удобно получить это соединение в твердом виде, то было важно изучить оказывает ли влияние испарение растворов этого комплекса на его свойства.

Установлено, что образующийся при испарении растворов АНК_ HNO_3 аморфный порошок по данным элементного анализа хорошо согласуется с составом *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. При этом по данным РФЭС, наблюдаемые в спектре уровня $\text{Ir}4f$ энергии близки к установленным для $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$. Кроме того, по данным электроспрей масс-спектрометрии при перерастворо-

рении в воде подобных порошков состав получаемых растворов не отличается от свежеприготовленных растворов АНК_ННО₃.

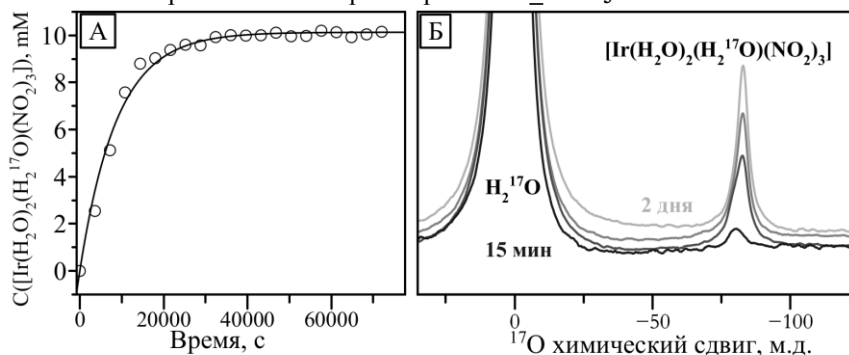


Рис. 7. А) Кривая накопления *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2^{17}\text{O})(\text{NO}_2)_3]$, полученная из результатов ЯМР спектроскопии на ядрах ^{17}O . Б) Спектры ЯМР ^{17}O для раствора АНК_ННО₃, полученные в ходе нагревания. Начальные условия эксперимента $C(\text{Ir})=0,26$ М, $C(\text{H}_2^{18}\text{O})=54,95$ М, $C(\text{H}_2^{17}\text{O})=0,55$ М, $T=50^\circ\text{C}$.

Термические свойства *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в восстановительной (He/H_2) и окислительной (Ar/O_2) атмосферах были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, сопряженной с масс-спектрометрией газообразных продуктов реакции. Было установлено, что в окислительной атмосфере полное разложение образца до IrO_2 (57,0 масс. %) происходит при температуре менее 350°C . Доминирующие сигналы, регистрируемые в масс-спектрах ($m/z=18, 28, 30, 46$) соответствуют продуктам фрагментации H_2O , NO_2^- в окислительной атмосфере. В восстановительной атмосфере полное разложение до металлического иридия (49,6 масс. %) наблюдается при 250°C .

Для моделирования ситуации, когда *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ используются в качестве предшественника для получения иридийсодержащих материалов, методом пропитки были приготовлены образцы *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 масс. % иридия), прокаленные на воздухе и в токе водорода при 400°C . По данным РФЭС при прокаливании образца на воздухе, в спектре уровня $\text{Ir}4f$ появляется дублет с энергией связей электронов $\text{Ir}4f_{7/2}$ и $\text{Ir}4f_{5/2}$ равными 62,8 и 65,7 эВ, что соответствует аморфному оксиду иридия (IrO_x). В спектре образца, полученного прокаливанием предшественника в восстановительной атмосфере обнаруживается два дублетных сигнала, относящихся к металлическому иридию (60,7 и 63,7 эВ) и IrO_2 со структурой рутила (62,0 и 65,0 эВ). Появление оксида иридия в образце, прокаленном в токе водорода, скорее всего, связано с окислением поверхности наночастиц металлического иридия на воздухе, уже после прокаливании.

Получение смешаннолигандных нитрокомплексов иридия из АНК

Пятый параграф посвящен получению новых смешаннолигандных нитрокомплексов иридия. Установлено, что полиядерные нитроаквакомплексы иридия в отличие от мономерных могут быть успешно изучены с помощью рентгеноструктурного метода анализа.

Так, при добавлении к твердому препарату *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] водных растворов карбоната калия происходит образование желтого осадка димерного комплекса K₄[Ir₂(μ²-OH)₂(μ²-CO₃)(NO₂)₆] (Рис 8А). В качестве мостиковых лигандов в данном случае выступают гидроксо- и карбонатолиганды, подобное сочетание лигандов ранее не было описано для соединений родия или иридия, одно было представлено в случае кобальта [3]. Выход данного соединения не превышает 20%, что связано с хорошей растворимостью комплекса K₄[Ir₂(μ²-OH)₂(μ²-CO₃)(NO₂)₆] в воде и образованием других продуктов конденсации тринитротриаквакомплекса иридия в растворе. Из аналогичных карбонатных растворов, при добавлении катионов бария или рубидия, были выделены кристаллы соединений Ba_{0,5}K₄[Ir₃(μ³-O)(μ²-OH)₃(NO₂)₉]·3H₂O (Рис. 8Б) и K₅Rb_{0,5}[Ir₃(μ³-O)(μ²-OH)₃(NO₂)₉](NO₃)_{0,5}·2,5H₂O. В качестве мостиковых лигандов в трехъядерном комплексном анионе выступают гидроксо- и оксолиганды. В обоих случаях комплексные анионы расположены вокруг катионов бария/рубидия и полностью изолируют их за счет нитролигандов.

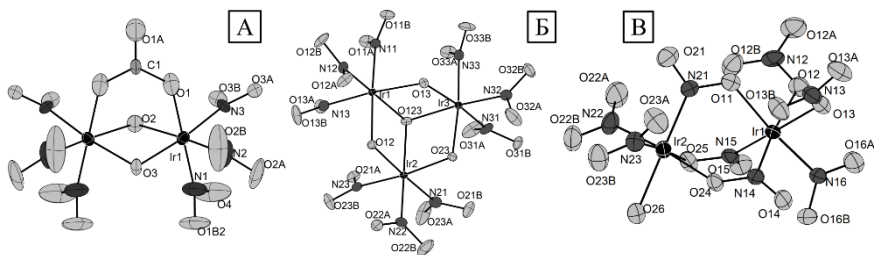


Рис. 8. Геометрия комплексного аниона в составе соединения А) K₄[Ir₂(μ²-OH)₂(μ²-CO₃)(NO₂)₉], Б) Ba_{0,5}K₄[Ir₃(μ³-O)(μ²-OH)₃(NO₂)₉]·3H₂O, В) (H₃O)_{x+2}[Ir₂(H₂O)(μ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂](NO₃)_x·CB[8]₂CB[10]

При растворении порошка *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в концентрированной азотной кислоте (15,9 М) в присутствии смеси кукурбит[*n*]урилов (*n* = 8, 10) нами были получены кристаллы еще одного продукта конденсации тринитротриаквакомплекса иридия вида (H₃O)_{x+2}[Ir₂(H₂O)(μ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂](NO₃)_x·CB[8]₂CB[10]. В составе комплексного аниона [Ir₂(H₂O)(μ²-NO₂)₃(NO₂)₃(NO₃)₂]²⁻ в качестве мостиковых лигандов выступают три нитролиганда, один из которых расположен в противоположном, относительно двух других, направлении (Рис. 8В).

Возможность замещения аквалигандов была рассмотрена на примере 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Установлено, что для протекания процесса необходимо проводить реакцию в узком диапазоне pH от 5 до 6. Такое ограничение связано с тем, что в сильноокислых растворах N-гетероциклические соединения протонированы и не вступают в реакцию, а в щелочных растворах аквалиганды превращаются в гидроксолиганды, что также препятствует прохождению реакции.

В случае кипячения растворов *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] с 2,2'-дипиридилем, нами было получено соединение вида *гран*-[Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃], охарактеризованное набором физико-химических методов. Из щелочного водноэтанольного раствора этого комплекса были выращены кристаллы соли Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]·2H₂O, успешно изученные методом рентгеноструктурного анализа, геометрия комплексного аниона в составе соли представлена на (Рис. 9А).

Для 1,10-фенантролина были проведены аналогичные эксперименты. По данным спектральных методов анализа происходит образование соединения вида *гран*-[Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃], однако, на ряду с ним зафиксирован ряд побочных продуктов, связанных с протонированием фенантролина. Кроме того, установлено, что замещение аквалигандов происходит и для *цис*-[Ir(H₂O)₂(NO₂)₄]⁻, что может приводить к смеси продуктов. Из воднометанольных щелочных растворов такой смеси нами были выращены кристаллы соединения Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O) (Рис. 9Б).

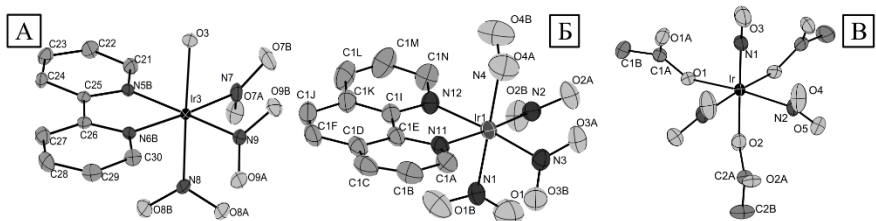


Рис. 9. Геометрия комплексного аниона в составе соединений А) Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃]·2H₂O, Б) Na[Ir(phen)(NO₂)₄](phen)(H₂O) и В) геометрия комплекса [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂]

Таким образом, показано, что несмотря на легкость замещение аквалигандов в составе нитроаквакомплексов, для успешного синтеза соединений вида [Ir(H₂O)(L)(NO₂)₃], требуется подбор оптимальных условий проведения синтеза (pH, соотношение реагентов и т.д.).

В продолжение исследований реакционной способности *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃], показано, что под действием уксусного ангидрида он подвергается ацилированию, а на ряду с этим процессом происходит превращение одного из нитролигандов в нитрозогруппу с образованием соединения [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] (Рис. 9В). Полученное соединение является

одним из немногих примеров нитрозокомплексов иридия(III). Наличие нитрозогруппы в составе соединения подтверждено методом ИК-спектроскопии по наличию полосы поглощения при 1980 см^{-1} , характерной для валентных колебаний (N-O) нитрозогруппы. Для сравнения, в случае хорошо описанного нитрозокомплекса иридия $K[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, данная полоса поглощения находится при 2006 см^{-1} [4]. По данным рентгеноструктурного анализа, в случае нитрозогруппы, длина связи Ir-N составляет $1,78\text{ \AA}$, что значительно короче аналогичных связей в случае нитролигандов ($2,08\text{ \AA}$), а связь N-O в нитрозо группе равняется $1,14\text{ \AA}$. Данная группа расположена практически линейно, угол Ir-N-O составляет $170,2^\circ$.

Таким образом было показано, что нитроаквакомплексы иридия могут быть модифицированы как за счет замещения аквалигандов, так и трансформации нитролигандов, при этом образующиеся смешаннолигандные комплексы наследуют геометрию предшественников.

Исследование *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве предшественника для гомо- и гетерогенных катализаторов окисления воды

Шестой параграф посвящен применению растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве предшественников для гомо- и гетерогенных катализаторов.

На первом этапе исследований *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ был протестирован в качестве гомогенного катализатора окисления воды в присутствии периодата натрия. Было установлено, что комплекс проявляет активность в этой реакции, однако значительно уступает хорошо изученному гомогенному катализатору $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}^*]^{2+}$ [5]. Поэтому, несмотря на стабильность *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в данном каталитическом процессе, это соединение не представляет большого интереса в качестве гомогенного катализатора окисления воды, а дальнейшие исследования были направлены на его применение в качестве предшественника для гетерогенных катализаторов.

Для иллюстрации этого также рассмотрена каталитическая реакция окисления воды в присутствии жертвенного агента. В качестве носителя был выбран графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Такой носитель обеспечивает возможность применения света видимой области ($460\text{--}430\text{ нм}$) для промотирования каталитического процесса. Для нанесения иридия на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ использовали метод пропитки, а в качестве предшественника использовали свежеприготовленные растворы *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ – **АНК_ННО₃** (120°C , 1 ч). С целью изучить влияние различных условий термической обработки на свойства получаемых катализаторов, материалы после процедуры пропитки и высушивания подвергли прокаливанию на воздухе при 200 и 400°C , или в токе H_2 при температуре в 400°C . Эти материалы далее будут обозначены как **Ir_x/g-C₃N₄_air_200**, **Ir_x/g-C₃N₄_air_400**, **Ir_x/g-C₃N₄_H₂**, где x – массовое содержание иридия в диапазоне от $0,005$ до $0,5$ масс. %.

Для исследования химического состояния иридия и морфологии поверхности из каждой серии были отобраны катализаторы с $0,25$ масс. %

иридия. Такое содержание металла позволяло надежно охарактеризовать материал с помощью комплекса методов, включающий РФА, РФЭС, ИК-спектроскопию, СДО, а также электронную микроскопию. Установлено, что при прокаливании материалов на воздухе при 200 °С происходит преобразование нанесенного *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] в аморфный оксид иридия, равномерно распределенный по поверхности носителя в виде частиц размером менее одного нанометра. Прокаливание материалов при 400 °С на воздухе приводит к агрегации наночастиц аморфного оксида иридия до размера порядка 3-4 нм. Прокаливание в токе водорода при той же температуре приводит к образованию наночастиц металлического иридия, покрытого пленкой оксида иридия(IV), размер этих частиц порядка 3-4 нм.

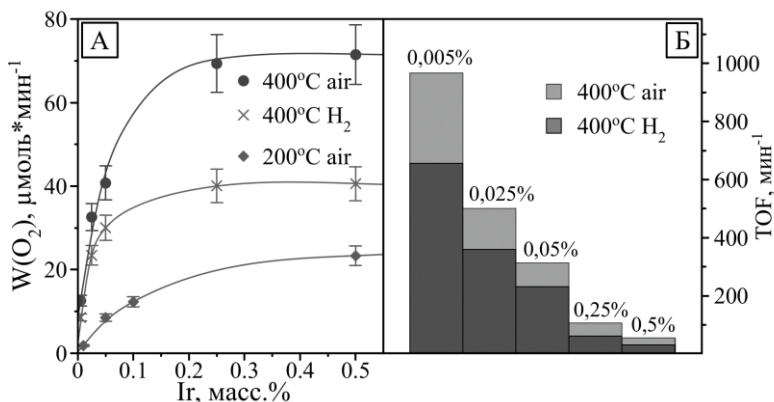


Рис. 10. А) Скорость выделения кислорода из водного раствора NaIO_4 при облучении видимым светом (411 нм, 25°C) для трех серий катализаторов. Б) Значения TOF, рассчитанные для серий фотокатализаторов $\text{Ir/g-C}_3\text{N}_4\text{-air-400}$ и $\text{Ir/g-C}_3\text{N}_4\text{-H}_2$.

Полученные катализаторы были испытаны в реакции окисления воды до кислорода с применением NaIO_4 в качестве жертвенного реагента. Изменение каталитической активности образцов проводили в темноте и при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{max}} = 411$ нм). Было установлено, что серия $\text{Ir/g-C}_3\text{N}_4\text{-air-400}$ демонстрирует наибольшую активность в условиях каталитической реакции (Рис. 10А). При этом облучение реакционной смеси приводит ($\text{Ir}_{0,25}/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-air-400}$) к 20-кратному увеличению скорости выделения кислорода по сравнению с темновым процессом. Максимальная достигнутая скорость выделения кислорода составила $70 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ (Рис. 10Б), она была зарегистрирована для катализаторов с содержанием иридия 0,25 и 0,5 масс. %. В пересчете на один атом иридия эти величины соответствуют 98 и 55 превращений в минуту на одном центре иридия (TOF - turnover frequency), что сравнимо (по порядку) с наилучшими результатами, достигнутыми для гетерогенных катализаторов. При этом для катализаторов с

низким содержанием иридия эта величина значительно возрастает, достигая 967 мин^{-1} в случае катализатора $\text{Ir}_{0,005}/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-air-400}$, что уже находится на одном уровне с наилучшими гомогенными катализаторами окисления воды.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Гидролиз солей $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$, в температурном диапазоне $100\text{-}140^\circ\text{C}$ приводит к последовательному замещению нитролигандов с образованием растворов нитроаквакомплексов $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{n-3}$ ($n = 1\text{-}3$). Состав продуктов гидролиза зависит от природы катиона, температуры, продолжительности нагревания и кислотности среды.

2. При длительном нагревании растворов или суспензий солей $\text{M}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ доминирующей формой в гидролизатах является молекулярный комплекс *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. Ввиду протекания параллельных процессов, в растворах могут присутствовать полиядерные нитроаквакомплексы иридия и продукты координации кислотных остатков к нитроаквакомплексам иридия.

3. Оптимальным экспрессным методом приготовления растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, не содержащих катионы щелочных металлов, является гидротермальное растворение соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в разбавленном растворе азотной кислоты в течении 1 часа при температуре 120°C . Данный процесс, приводящий к образованию растворов с долей формы *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3] > 95\%$, промотируется конпропорционированием выделяющейся азотистой кислоты с катионами аммония.

4. Сильное *транс*-влияние нитролигандов способствует лабилизации координированных молекул воды в *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. Превращение *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ с образованием смешаннолигандных нитрокомплексов иридия(III) возможно, как за счет замены лабильных аквалигандов, так и за счет модификации нитролигандов. В сильнокислой и сильнощелочной среде протекает конденсация *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ с образованием полиядерных комплексов иридия.

5. Термическое разложение *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в окислительной атмосфере приводит к образованию частиц IrO_2 , а в восстановительной — металлического иридия. В случае растворов *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, приготовленных по оптимизированной методике, отсутствие примесей других элементов позволяет использовать их в качестве удобного предшественника при получении гетерогенных катализаторов и других иридийсодержащих материалов.

6. Гетерогенные каталитические системы $\text{Ir}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, приготовленные с использованием *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве иридийсодержащего предшественника, демонстрируют высокую активность в реакции окисления воды. В пересчете на один атом иридия активность катализаторов $\text{Ir}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ значительно превосходит наблюдаемую для известных гетерогенных

катализаторов и сопоставима с наиболее эффективными гомогенными катализаторами, описанными в литературе.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korolkov I., Sheven D., Berdyugin S., Korenev S. New heteroleptic iridium(III) nitro complexes derived from *fac*-[Ir(NO₂)₃(H₂O)₃] // J. Mol. Struct. – 2019. – Vol. 1182. – P. 100–108.

2. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б., Ткачев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Шевень Д.Г., Корнев С.В. Смешаннолигандные нитрокомплексы иридия(III) с фенантролином // Журн. структур. химии. – 2019. – Т. 60. – №. 4. – С. 666–672.

3. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Sheven D., Eltsov I., Asanov I., Sidorenko N., Saraev A., Gerasimov E., Kurenkova A., Kozlova E. Highly Active Visible Light-Promoted Ir/g-C₃N₄ Photocatalysts for the Water Oxidation Reaction Prepared from a Halogen-Free Iridium Precursor // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – № 31. – P. 35600–35612.

4. Topchiyan P.A., Vasilchenko D.B., Application of iridium(III) aquanitrocomplexes for the preparation of supported Ir-Ni catalysts for selective decomposition of N₂H₄·H₂O // 6 International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 16-19 May 2021. Novosibirsk, 2021. P.29.

5. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б. Получение и исследование нитроаквакомплексов иридия(III) // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии. 3–8 октября 2021 г. с. Ольгинка, 2021. С. 209.

6. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б. Исследование *гран*-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] и его практическое применение в качестве предшественника для гетерогенного катализа // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». 18–23 сентября 2022. с. Небуг, 2022. С. 237.

7. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б. Получение и исследование нитроаквакомплексов иридия(III) // IV Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2022)». 27–30 сентября 2022. г. Новосибирск, 2022. С. 103.

8. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б. Исследование акванитрокомплексов иридия(III) // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 3–7 октября 2022. г. Новосибирск, 2022. С. 43.

9. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б. Получение биметаллических NiIr сплавных частиц с использованием нитро и акванитрокомплексов иридия(III), применение в гетерогенном катализе // XXIII Международная Чер-

няевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 3–7 октября 2022. г. Новосибирск, 2022. С. 163.

Список цитируемой литературы

1. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Малкова В.И. Федотов М.А. Синтез и свойства тринитротриакокомплекса иридия(III) и его производных // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 696–698.
2. Cusanelli A., Frey U., Richens D.T., Merbach A.E. The *Slowest* Water Exchange at a Homoleptic Mononuclear Metal Center: Variable-Temperature and Variable-Pressure ^{17}O NMR Study on $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. № 22. P. 5265–5271.
3. Ama T., Yonemura T., Yoshimura T. Preparation, characterization, and structures of dinuclear cobalt(III) complexes triply bridged by two μ -hydroxo and one μ -carbonato // Bull Chem. Soc. Jpn. 2008. Vol. 81. № 10. P. 1296–1298.
4. Escola N., Bikiel D.E., Baggio R., di Salvo F., Doctorovich F. NO+, NO•, NO-! Nitrosyl siblings from $[\text{IrCl}_5(\text{NO})]^-$ // Inorg. Chim Acta. 2011. Vol. 374. № 1. P. 528–539.
5. Menendez Rodriguez G., Gatto G., Zuccaccia C., Macchioni A. Benchmarking Water Oxidation Catalysts Based on Iridium Complexes: Clues and Doubts on the Nature of Active Species // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. № 22. P. 4503–4509.

Автор выражает особую благодарность научному руководителю с.н.с. ИИХ СО РАН, к.х.н. Васильченко Даниле Борисовичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов; д.х.н. Корневу С.В., д.х.н. Костину Г.А., д.х.н. Емельянову В.А. и всему коллективу лаборатории химии редких платиновых металлов за поддержку и помощь на всех этапах выполнения работы. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИИХ СО РАН и коллегам из ИИХ СО РАН: Ткачёву С.В. за проведение ЯМР исследований, к.ф.-м.н. Шевеню Д.Г. за проведение масс-спектрометрических исследований, к.х.н. Комарову В.Ю., к.х.н. Байдиной И.А. за проведение рентгеноструктурных исследований, к.ф.-м.н. Асанову И.П. за исследования методом РФЭС, к.х.н. Плюснину П.Е. за проведение ДСК исследований, к.х.н. Зубаревой А.П. за проведение СНН-анализа и Юшиной И.В. за исследование методом СДО. Автор благодарит к.х.н. Ельцова И.В. (НГУ) за проведение ЯМР исследований, Сидоренко Н.Д. и Журенок А.В. (ИК СО РАН) за проведение каталитических экспериментов, а также к.ф.-м.н. Герасимова Е.Ю. (ИК СО РАН) за проведение исследований методом микроскопии.

ТОПЧИЯН Полина Артемьевна

**АКВАНИТРОКОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ,
СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.12.2022.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 185

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090