

На правах рукописи

МАРТЫНОВА Светлана Анатольевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ- ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С Pt, Ir, Os, Re, Cu**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научные руководители

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией
Корнев Сергей Васильевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Филатов Евгений Юрьевич

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Тимошкин Алексей Юрьевич
Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Исупов Виталий Петрович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «14» октября 2015 г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «21» августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение металлических порошков платиновых металлов путем термолиза комплексных соединений-предшественников, содержащих в своем составе сразу два разных металла, позволяет легко комбинировать эти металлы друг с другом и задавать разные их соотношения. Данный подход открывает большие перспективы при создании новых функциональных материалов.

Другим важным преимуществом данного подхода является возможность получения метастабильных фаз твердых растворов двух металлов, получение которых невозможно осуществить классическими подходами. Особый интерес в этом плане представляет возможность образования таких метастабильных фаз в системе Ru—Cu, в которой металлы практически не смешиваются как в твердом, так и в жидком состоянии.

Катализаторы на основе рутения обладают высокой селективностью, благодаря чему, они являются очень перспективными в прикладном аспекте и конкурируют с катализаторами на основе таких металлов как Pt, Rh, Ir. В связи с этим, актуально расширение круга предшественников для синтеза рутений-содержащих биметаллических систем.

Цель работы состояла в разработке и оптимизации методик синтеза двойных комплексных солей (ДКС) — предшественников биметаллических систем Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu, в изучении термического поведения ДКС и исследовании продуктов их разложения.

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

- синтез и характеристика новых комплексных соединений-предшественников биметаллических порошков Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu систем;
- постадийное изучение термического разложения соединений-предшественников в атмосферах гелия и водорода;
- характеристика физико-химическими методами (рентгено-фазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопией (SEM)) полученных биметаллических продуктов.

Научная новизна. Впервые синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 13 новых рутений-содержащих ДКС и 4 твердых раствора на их основе. Для 8 новых рутениевых соединений, содержащих платиновые (Pt, Ir, Os) и переходные металлы (Re, Cu), определены структуры методом рентгено-структурного анализа (РСА): изоструктурный ряд состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$, где $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов определены

параметры кристаллической ячейки для пяти новых соединений: изоструктурный ряд состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$, где $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$.

Изучен термолит 13 комплексных соединений в атмосферах гелия и водорода. Установлены промежуточные продукты термолита и предложен поэтапный механизм процесса на основании данных РФА и ИК-спектроскопии (ИК), в том числе с привлечением *in situ* этих методов, химического анализа, термогравиметрии (ТГ), дифференциального-термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии выделяющихся газов (МС-ЕГА)

Исследованы конечные продукты термолита в различных атмосферах (восстановительной, инертной и окислительной) синтезированных в данной работе комплексных соединений-предшественников, представляющие собой металлические наноразмерные фазы (в восстановительной или инертной атмосфере, как правило, образуются металлические твердые растворы, а в окислительной – оксиды металлов).

Практическая значимость работы состоит в том, что получена информация, необходимая для контролируемого (размер, состав) синтеза наноразмерных биметаллических частиц путем термодеструкции комплексных соединений, содержащих платиновые (Ru, Pt, Ir, Os) и переходные металлы (Re, Cu) в различных атмосферах, а также информация о составе промежуточных продуктов разложения и стадиях, через которые протекает термодеструкция.

На защиту выносятся:

- разработка и оптимизация методик синтеза 17 новых ДКС, в том числе 4 твердых раствора на основе ДКС;
- кристаллографические характеристики 8 новых ДКС и кристаллографические данные, уточненные по порошку для 5 новых ДКС;
- экспериментальные данные о процессах термического разложения комплексных солей в различных атмосферах и их интерпретация;
- способ получения пересыщенных метастабильных твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XVIII международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Россия, Москва, 2006), на XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Россия, Новосибирск, 2007), на XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2008» (Россия, Москва, 2008), на XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Россия, Санкт-Петербург, 2009), на 25 Европейском съезде кристаллографов ESM 25 (Турция, Стамбул, 2009), на 7-ом семинаре СО РАН – УРО РАН «Термодинамика

и материаловедение» (Россия, Новосибирск, 2010), на 40-ой Международной конференции по координационной химии ICCS40 (Испания, Валенсия, 2012), на XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Россия, Красноярск, 2013), на XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Россия, Казань, 2014).

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен синтез комплексных соединений-предшественников, проведен термогравиметрический анализ комплексных соединений и интерпретированы термограммы и результаты анализа газообразных продуктов термического разложения. Соискателем выполнен синтез наноразмерных биметаллических частиц и их термообработка. Соискатель участвовал в разработке плана исследований, в обсуждении результатов рентгеноструктурного анализа и спектроскопических данных. Написание научных статей и обсуждение полученных результатов проводилось совместно с соавторами работ и научными руководителями.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (**ИНХ СО РАН**) в период 2007-2014 гг. в соответствии с аспирантским планом, с планами НИР ИНХ СО РАН и была выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ОХНМ РАН 2006-2008, программы Президиума РАН «Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов», поддержана грантами РФФИ № 07-03-01038-а, 08-03-00603-а, № 11-03-00668-а, № 12-02-00354-а, №14-03-00129-а, грантом Президента Российской Федерации №МК-1934.2013.3 и системой междисциплинарных интеграционных программ СО РАН № 112, № 124 и № 64.

Публикации. Соискатель имеет 17 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе: 7 статей в отечественных и международных журналах (список ВАК) и 10 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 141 странице, содержит 23 таблицы и 81 рисунок, и приложение на 11 листах. Работа состоит из введения, обзора литературы (часть 1: гл. 1-2), экспериментальной части (часть 2: гл. 1-2), результатов и их обсуждений (часть 3: гл. 1-3), выводов, заключения и списка цитируемой литературы (137 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В первой части представлен литературный обзор, обобщающий и систематизирующий имеющиеся сведения о фазовых диаграммах биметаллических

систем, рассматриваемых в диссертации. Кроме того, рассмотрены основные методы получения биметаллических порошков. Особое внимание уделено синтезу биметаллических наночастиц термолизом ДКС и их твердых растворов. На основании анализа литературных данных определены ключевые направления исследования и сформулирована его постановка задачи.

Во второй части (экспериментальная часть) приведены сведения об использованных в работе исходных соединениях и оборудовании, описаны методики получения синтезированных комплексных соединений-предшественников.

При подходе к синтезу ДКС, подбирали устойчивые исходные соединения, содержащие нужные нам металлы. Основными требованиями были их хорошая растворимость в воде, и низкая растворимость образующихся из них ДКС. В качестве основного рутений-содержащего предшественника для синтеза ДКС составов 1:1 и 2:1, использовали $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Заряд координационной сферы данного соединения позволяет получить комплексы со стехиометрией 1:1 с такими анионами как $[\text{MCl}_6]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$). Такой подход позволяет получать соединения, содержащие в своем составе необходимые металлы-комплексобразователи. Синтез ДКС необходимо проводить с высокой чистотой и максимальным выходом. Оптимизация методик заключалась в подборе условий для получения количественных выходов.

Синтез ДКС состава 1:1 проводился смешиванием растворов, содержащих соответствующие комплексные ионы – $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{MCl}_6]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$). Низкая растворимость ДКС в воде позволяет достичь в этих условиях практически количественных выходов.

Для ряда ДКС состава 2:1 синтез проводили добавлением к сухому мелкокристаллическому $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ раствора, содержащего соответствующий гексахлорометаллат анион в среде 0,1 М НСl. Через пять суток исходный $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ полностью растворялся, выпавшие крупные кристаллы соли $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ отделяли от раствора.

Для получения предшественников с различным исходным составом по металлам в системе рутений – иридий синтезированы твердые растворы ДКС. Полученные данные об изоструктурности солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{RuCl}_6]$ позволили оптимизировать методику синтеза и получить ряд твердых растворов ДКС состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ (где $x = 0,50; 0,66; 0,80; 0,90$) методом соосаждения из водных растворов. Методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) для ДКС и энергодисперсионного анализа биметаллических продуктов разложения этих соединений, показано совпадение с точностью до 5 ат.% соотношения металлов с заданными при синтезе.

Синтез рутений–медных ДКС $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили смешением горячих (60–70°C) растворов, содержащих соответствую-

ющие комплексные ионы. Для полного растворения $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавляли небольшие количества $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. После охлаждения полученных растворов до комнатной температуры выпавшие осадки отфильтровывали.

Выходы для всех синтезированных соединений лежали в диапазоне от 80-98%.

В третьей части приведены результаты по синтезу и характеристике ДКС, исследованию их термических свойств и проведено обсуждение полученных результатов.

Синтезированные соединения характеризовались с помощью набора методов. Однофазность поликристаллов синтезированных комплексных соединений подтверждалась структурными данными в совокупности с РФА. ИК- и элементный анализ использовали для подтверждения чистоты и состава соединений. Все продукты термолита ДКС характеризовались РФА, с помощью которого решались следующие задачи: определение количества и состава фаз, определение кристаллографических параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) продуктов разложения и оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) моно- и биметаллических фаз. В некоторых случаях, для изучения морфологии продуктов термолита ДКС и оценки размеров частиц и их агломератов получали SEM-микротографии. Данные о процессе термического разложения получали с использованием *in situ* и *ex situ* экспериментов. В качестве методов *in situ* использовали РФА, ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ, ИК и спектроскопию протяженной рентгеновской тонкой структуры вещества (XAFS).

Кристаллические структуры ДКС

Структуры ДКС состава 1:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($M = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$).

При анализе кристаллографических данных было установлено, что изоформульные соединения составов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ ($M = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$; $L = \text{Cl}, \text{Br}$) изоструктурны между собой и относятся к типу «искаженный октаэдр-октаэдр».

ДКС с соотношением металлов $\text{Ru}:\text{M} = 1:1$, а также твердые растворы состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x = 0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), кристаллизуются в моноклинной сингонии, в одной простран-

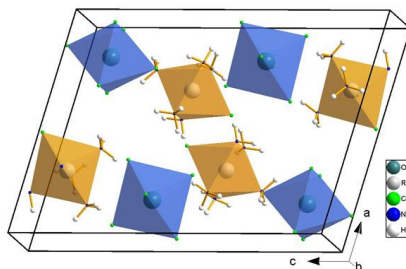


Рис. 1. Вид кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$
пр. гр. $P2_1/m$, $Z=4$

ственной группе $P2_1/m$ и изоструктурны ДКС $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ (рис. 1), изученной ранее и описанной в работе [1]. Уточнение параметров кристаллической ячейки проводили по порошку. ПЭЯ для ДКС состава 1:1 приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$, $M = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$

Соединение	Параметры элементарной ячейки: (a,b,c, Å и V, Å ³)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$a=11,633(2), b=8,351(1), c=15,296(3), \beta=90,86(2)^\circ, V=1485,8(1)$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$a=11,593(2), b=8,318(1), c=15,234(3), \beta=90,70(2)^\circ, V=1468,9(1)$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	$a=11,339(2), b=8,396(1), c=15,952(3), \beta=104,62(2)^\circ, V=1469,5(1)$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$	$a=11,310(2), b=8,332(1), c=15,184(3), \beta=90,03(2)^\circ, V=1430,9(1)$

Структуры ДКС состава 2:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$).

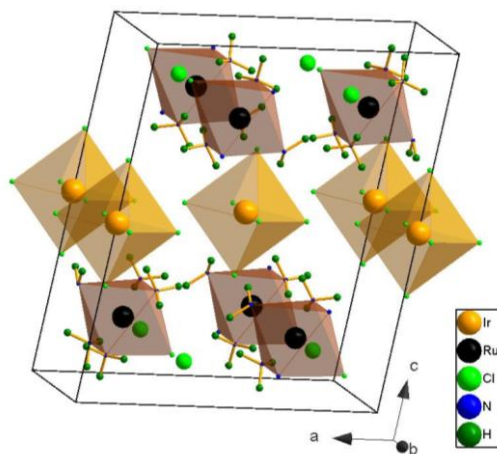


Рис. 2. Вид кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ пр. гр. $C 2/m, Z=2$

Структуры всех соединений были определены методом РСА (табл. 2). Установлено, что соли данного ряда кристаллизуются в пространственной группе $C 2/m$. Все соли изоструктурны друг другу и ранее изученым

солям $[\text{M}^1(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^2\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ ($M^1 = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}; M^2 = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) [2; 3]. Кристаллические структуры всех соединений представляют собой плотную упаковку, построенную из чередующихся дискретных комплексных катионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, анионов $[\text{MCl}_6]^{2-}$ и Cl^- .

[1] Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. Синтез $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($M = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$), изучение продуктов их термоллиза. Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ // Журн. структур. химии. – 2002. – Т. 43. – №. 3. – С. 527-534.

[2] Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Живонитко В.В., Венедиктов А.Б., Коренев С.В. Кристаллическое строение двойных комплексных солей состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44. – N. 1. – С. 74 – 83.

[3] Garnier E. Structure of bis[pentaamminechloroiridium(III)] hexachloroplatinate(IV) dichloride // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 1993. – V. 49. – №. 3. – P. 578 – 580.

Кристаллографические данные для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$, $\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$

Соединение	Параметры элементарной ячейки: (a,b,c, Å и V, Å ³)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	$a=11,309(2)$, $b=8,014(1)$, $c=13,450(2)$, $\beta=99,76(2)^\circ$, $V=1201,3(1)$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	$a=11,266(2)$, $b=7,974(1)$, $c=13,448(2)$, $\beta=99,60(2)^\circ$, $V=1191,2(1)$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	$a=11,261(2)$, $b=7,949(1)$, $c=13,452(2)$, $\beta=99,49(1)^\circ$, $V=1187,6(1)$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$	$a=11,288(2)$, $b=7,938(1)$, $c=13,433(2)$, $\beta=99,23(3)^\circ$, $V=1187,9(1)$

Структуры ДКС, содержащих рутений и медь. В качестве соединений-предшественников для получения биметаллических продуктов содержащих рутений и медь были синтезированы следующие комплексные соли: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ ($a = 7,628(5)\text{Å}$, $b = 13,105(8)\text{Å}$, $c = 14,964(7)\text{Å}$, $\beta = 97,85(2)$, $V=1481,81(15)\text{Å}^3$, пр.гр. $P 2_1/n$, $Z=4$), $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($a = 7,112(2)\text{Å}$, $b = 10,394(3)\text{Å}$, $c = 10,628(3)\text{Å}$, $\alpha = 97,03(1)$, $\beta = 107,61(1)$, $\gamma = 92,86(1)$, $V = 740,10(4)\text{Å}^3$, пр.гр. $P -1$, $Z=1$), $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,646(4)\text{Å}$, $b = 11,377(4)\text{Å}$, $c = 16,081(7)\text{Å}$, $\alpha = 80,56(1)$, $\beta = 82,23(1)$, $\gamma = 88,12(1)$, $V = 1903,83(13)\text{Å}^3$, пр. гр. $P -1$, $Z=2$). Структура данных ДКС установлена методом РСА монокристаллов.

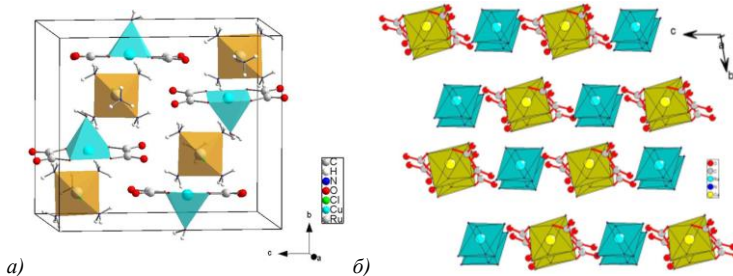


Рис. 3. Вид кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ (а) и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (б)

Все структуры состоят из изолированных, чередующихся комплексных катионов и анионов. Расстояния $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ по аксиальным позициям лежит в диапазоне $2,32-2,62\text{Å}$, а кратчайшие расстояния между металлами катионной и анионной частей оставляют от $4,94-5,83\text{Å}$. На рис. 3 и 4 показаны общий вид кристаллической структуры и структура координационных полиэдров для ДКС, содержащих рутений и медь.

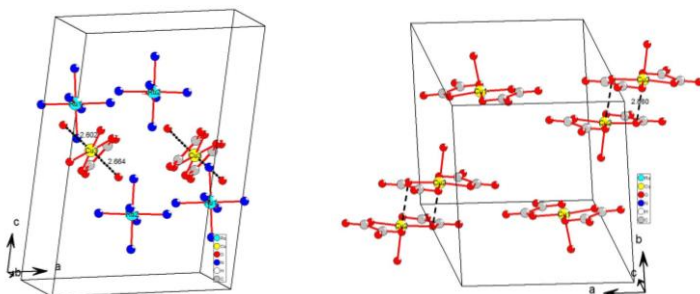


Рис. 4. Взаимное расположение фрагментов кристаллической структуры $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Пунктиром показаны дополнительные координационные связи меди 4 + 1 и 4 + 2

Термическое поведение ДКС и свойства биметаллических продуктов их термоллиза. Биметаллические системы Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Re, Ru—Os

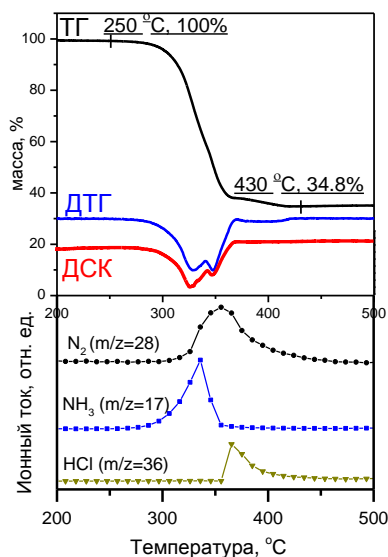


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС-АВГ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, He, 10 К/мин

Полученные экспериментальные данные хорошо соотносятся и подтверждают схему термоллиза (схема 1), предложенную японскими авторами [4]. В дальнейшем, эта информация использовалась для объяснения процессов, происходящих при разложении ДКС.

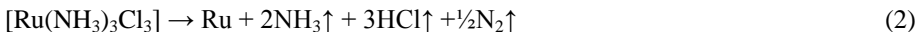
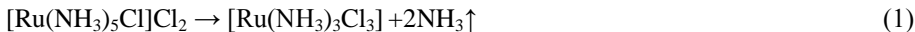
Термическое разложение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Большинство синтезированных ДКС содержат в качестве катионной части $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, поэтому проводили отдельное исследование данного предшественника и сравнивали с имеющимися литературными данными.

На начальной стадии разложения отмечено выделение NH_3 , максимум его выделения совпадает с началом выделения N_2 , что было связано с восстановлением рутения. Далее, отмечено начало выделения HCl . Потеря массы на последней стадии термоллиза (около 5% по массе), связана с возгонкой NH_4Cl . Специально проведенный термогравиметрический эксперимент индивидуального соединения NH_4Cl подтвердил данное предположение.

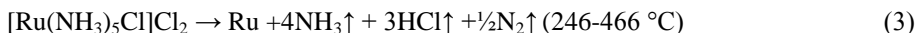
Полученные экспериментальные данные хорошо соотносятся и подтверждают схему термоллиза (схема 1), предложенную японскими авторами [4]. В дальнейшем, эта информация использовалась для объяснения процессов, происходящих при разложении ДКС.

[4] Ohyoshi A., Hiraki S., Kawasaki H. Thermal Decomposition Reaction of Halogenoammineruthenium(III) Halide Complexes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1974. – V. 47. – №. 4. – P. 841–846.

Схема 1:



Суммарная реакция, протекающая в системе:



[Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆]₂ и [Ru(NH₃)₅Cl]₂[PtCl₆]₂. Система Ru—Pt. Из синтезированных ДКС с анионом [PtCl₆]²⁻ наибольший интерес представляла ДКС с соотношением металлов 1:1, т.к. продукт термоллиза данной соли Ru_{0,5}Pt_{0,5} по составу попадает в однофазную область существования твердого раствора Ru_xPt_{1-x} (где 0,4 < x < 1) на основе платины. В связи с этим, термоллиз ДКС состава 1:1 исследован более подробно.

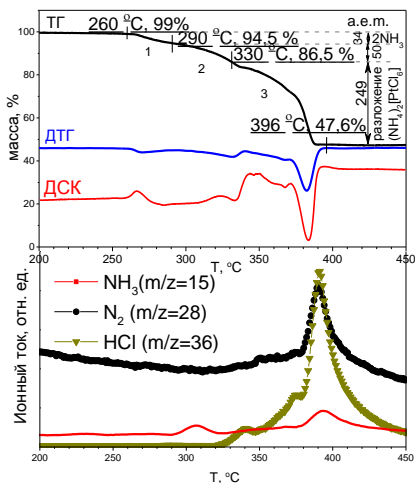


Рис. 6. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС-АВГ для [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆], He, 10К/мин

разложения. Отмечено, что с увеличением температуры интенсивность дифракционных пиков исходного ДКС уменьшается. При температурах свыше 300°C на дифрактограммах появляются пики, соответствующие (NH₄)₂[PtCl₆] и металлической гранцентрированной кубической (ГЦК) фазы.

Продуктами разложения в вакуумной камере является смесь твердого раствора на основе ГЦК-решетки платины и неразложившегося (NH₄)₂[PtCl₆]. При данных температурах кристаллизация фазы с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) не обнаружена, так как, по видимому, рутений-содержащее соединение находится в рентгеноаморфном состоянии.

[Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] (рис. 6) разлагается в три ступени. Для того, чтобы установить характер процессов, происходящих при термоллизе, проводили *in situ* РФА исследование в высокотемпературной камере со ступенчатым нагревом и съемкой через каждые 20°C. На рис. 7 приведены дифрактограммы [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] и продуктов его

[Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] (рис. 6) разлагается в три ступени. Для того, чтобы установить характер процессов, происходящих при термоллизе, проводили *in situ* РФА исследование в высокотемпературной камере со ступенчатым нагревом и съемкой через каждые 20°C. На рис. 7 приведены дифрактограммы [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] и продуктов его

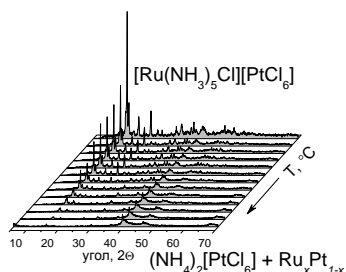
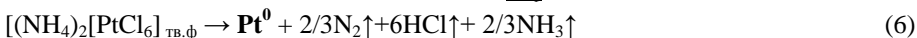
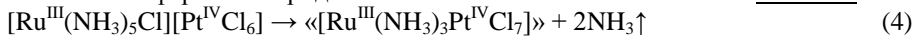


Рис. 7. *In-situ* дифрактограммы [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] (высокотемпературная камера, дифрактометр BRUKER D8)

На основании сопоставления экспериментальных и литературных данных, предложена схема термоллиза (схема 2). Экзоэффект на начальной стадии, связан с образованием полимерного промежуточного соединения. В отличие от $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, при удалении из внутренней координационной сферы рутения 2-ух молекул аммиака, дефицит лигандов не может быть скомпенсирован за счет внешнесферных хлорид ионов.

Схема 2:



Результаты проведенного нами дополнительного эксперимента синхронного термического анализа индивидуального соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ хорошо соотносится с последней стадией термоллиза

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$.

Ход кривых ТГ для ДКС состава 1:1 и 2:1 близки по характеру (рис. 6 и 8). Как и для ДКС состава 1:1, соединение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (рис. 8) разлагается в интервале температур 260–390 °С в три плохо разделенные стадии. В случае ДКС состава 2:1, есть внешнесферные хлорид ионы, которые могут переходить во внутреннюю сферу комплекса. На кривой ТГ данного соединения ступени выделены более четко.

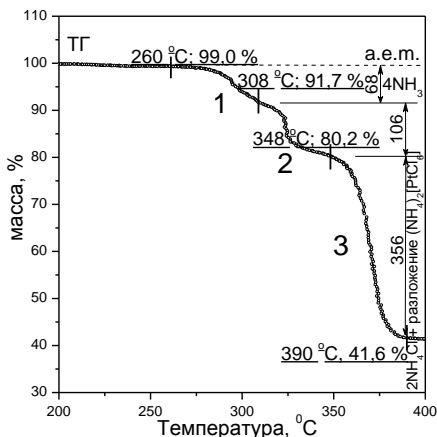
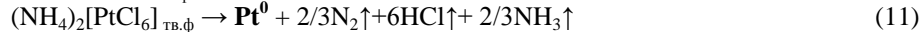
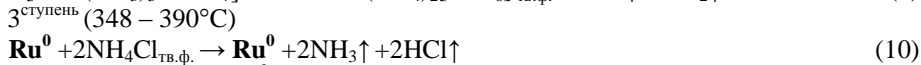
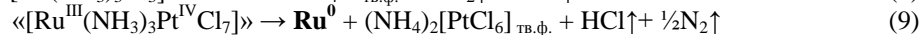
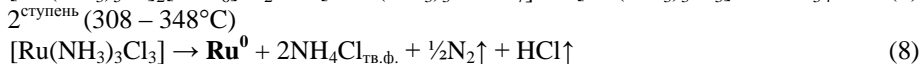
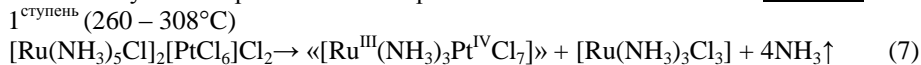


Рис. 8. Кривая ТГ, для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$, He, 10К/мин

Если данное соединение рассматривать как смесь двух индивидуальных комплексов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$, и сложить в одинаковых температурных диапазонах схемы 1 и 2, то получается схема 3, которая хорошо соответствует экспериментальной кривой ТГ.

Схема 3:



Исходя из данных фазовой диаграммы системы Ru—Pt продукт термолита соли $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ по составу попадает в однофазную область, однако в результате проведенных экспериментов, продукты термолита данной ДКС являлись двухфазными (табл. 3). Равновесный твердый раствор удалось получить или длительным отжигом двухфазного образца или при проведении термолита в режиме термоудара.

Особенностью разложения этих соединений является образование устойчивого промежуточного соединения платины, в связи с этим температуры разложения катионных и анионных частей довольно сильно разнесены по температуре.

Т а б л и ц а 3

Данные РФА для продуктов термолита $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$	Условия термолита	Данные рентгено-фазового анализа
Эксперимент 1	H_2 , 650 °C, 10K/min, отжиг 30 min	ГЦК($Fm\bar{3}m$) + ГПУ($P6_3/mmc$) ПЭЯ не определялись
Эксперимент 2	H_2 , 750 °C, 8 часов	$\text{Ru}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$: $a = 3,857(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 57,38(6) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,35 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 3 Метод термоудара	H_2 , 750 °C	$\text{Ru}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$: $a = 3,857(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 57,38(9) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,35 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 4	He , 500 °C, 10K/min	$\text{Ru}_{0,02}\text{Pt}_{0,98}$: $a = 3,921(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 60,29(6) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 15,07 \text{ \AA}^3$
		$\text{Ru}_{0,91}\text{Pt}_{0,09}$: $a = 2,712(2)$, $c = 4,305(3) \text{ \AA}$, $Z = 2$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $V = 27,42(7) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 13,71 \text{ \AA}^3$

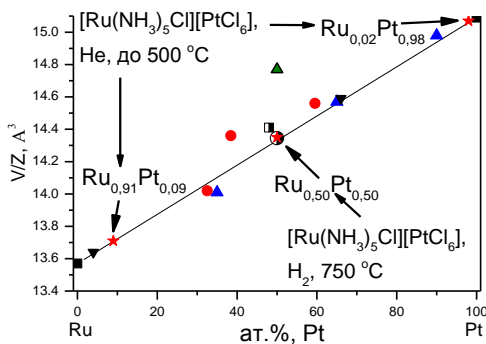


Рис. 9. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Pt (красными звездочками показаны экспериментальные точки, полученные в данной работе)

Кристаллографические характеристики твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ хорошо соотносятся с диаграммой Ретгерса, построенной для этой системы и с некоторыми литературными данными (рис. 9).

Продукты термолита ДКС состава 2:1 в атмосферах водорода и гелия являлись двухфазными.

[Ru(NH₃)₅Cl][IrCl₆] и [Ru(NH₃)₅Cl]₂[IrCl₆]Cl₂. Данные соединения разлагаются в интервале температур 230–390 (290–380)°С соответственно (рис. 10). В обоих случаях на кривой ДТГ можно отметить, что основная потеря массы происходит в одну ступень в температурном интервале 330–400°С (340–370°С). При этом общая потеря массы соответствует разложению до чистых металлов.

Особенностью разложения соли состава 1:1 является наличие на 1 ступени разложения экзоэффекта (кривая ДСК), при этом соединение теряет около 3–5% по массе (рис. 10 а).

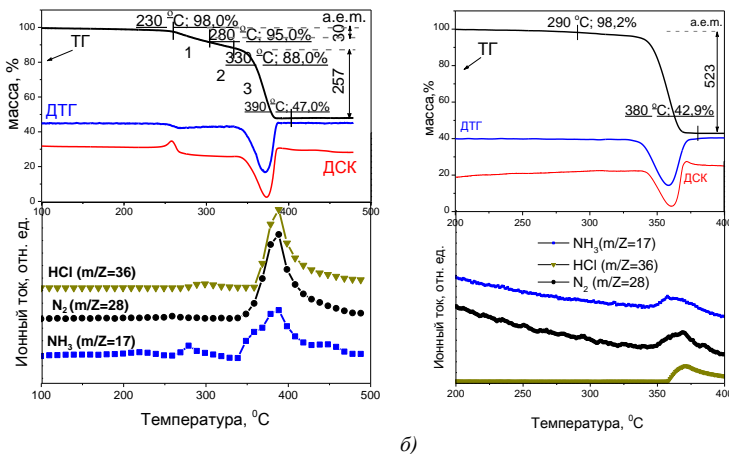


Рис. 10. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ для [Ru(NH₃)₅Cl][IrCl₆] (а) и ТГ и ДТА для [Ru(NH₃)₅Cl]₂[IrCl₆]Cl₂ (б), He, 10К/мин.

Для выяснения природы экзоэффекта и изучения термического разложения данной ДКС были проведены дополнительные исследования промежуточных продуктов разложения методами ИК, XAFS, МС-АВГ, РФА.

Из анализа литературных данных [5, 6] и термического анализа сделано предположение об обмене лигандами между центральными атомами Ru и Ir и/или полимеризации образца. Данные XAFS подтверждают гипотезу обмена лигандами. Установлено, что в образце [Ru(NH₃)₅Cl][IrCl₆], нагретом до 300 °С, эффективное координационное число атома Ir составляет ~3,6(4) для

[5] Корнев С.В., Филатов С.В., Шубин Ю.В., Михеев А.Н., Громилов С.А., Венедиктов А.Б., Митькин В.Н., Култышев Р.Г. Изучение процессов термического разложения соли [Pd(NH₃)₄][IrCl₆] в различных условиях // Журн. неорганической химии. – 1996. – Т. 41. – № 5. – С. 770–776.

[6] Asanova T., Asanov I., Kim M.-G., Gerasimov E., Zadesenets A., Plyusnin P., Korenev S. On formation mechanism of Pd–Ir bimetallic nanoparticles through thermal decomposition of [Pd(NH₃)₄][IrCl₆] // J. Nanopart. Res. – 2013. – V. 15. – №. 10. – P. 1–15.

атомов азота и $\sim 2,4(4)$ для атомов хлора (табл. 4), т.е. происходит миграция молекул аммиака к иридию.

Т а б л и ц а 4

Данные EXAFS для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и его промежуточного продукта термолиты при 300°C

Образец	край	связь	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	N	R -фактор, %
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	$\text{Ir } L_3$	$\text{Ir}-\text{Cl}$	2,338(5)	0,0025(3)	6	1
промежуточный продукт 300°C	$\text{Ir } L_3$	$\text{Ir}-\text{N}$	2,079(6)	0,003(1)	3,6(4)	1
	$\text{Ir } L_3$	$\text{Ir}-\text{Cl}$	2,366(7)	0,0012(5)	2,4(4)	1

где: R (Å) – межатомное расстояние, σ^2 – фактор Дебая – Валлера, N – координационное число, R (%) – характеризует качество подгонки

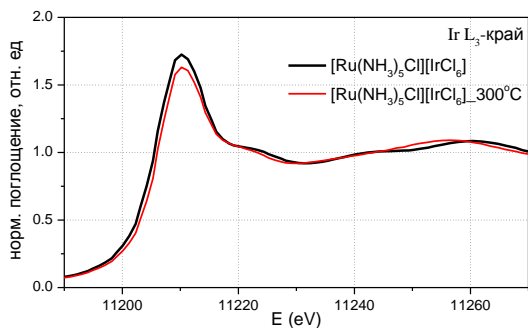


Рис. 11. XANES для $\text{Ir } L_3$ -края $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и продукта его термического разложения, He, 300°C

окружение Ir в исходной ДКС, по данным XAFS, совпадает с данными PCA и соответствует 6 атомам Cl (табл. 4). Одновременно с перегруппировкой происходит восстановление Ir(IV) до Ir(III) аммиаком. На это указывает: во-первых, визуальное изменение окраски соединения с коричневой на темно-зеленую, характерную для соединений Ir (III). Во-вторых, XANES спектры Ir L_3 -краев (рис. 11) показывают, что в образце, нагретом до 300°C , уменьшается площадь под белой линией, которая пропорциональна плотности незанятых состояний, что соответствует уменьшению степени окисления иридия. В-третьих, в области температур $280\text{--}300^\circ\text{C}$ в ИК-спектре соединения регистрируется появление новой интенсивной полосы при 1404 см^{-1} (рис.12 а), отнесенной к деформационным колебаниям связей (N-H) в катионе аммония. МС-ЕГА показал незначительное выделение молекулярного азота, почти одновременно с экзоэффектом (рис. 10).

Структура промежуточного образца, полученного при 300°C , не установлена: проведенный РФА показал, что образец является полностью рентгеноаморфным и, вероятнее всего, представляет собой полимерное соединение с чередующимися амминными и хлоридными мостиками. Лигандное

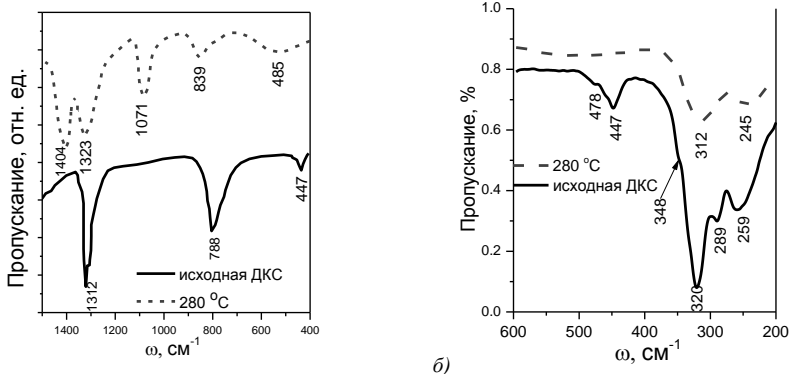


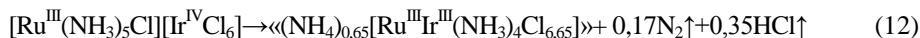
Рис. 12. ИК-спектры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и продукта его термического разложения при 280°C в средней области (а) и дальней области спектра (б), Не

В длинноволновой области ИК-спектра $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (рис. 12 б) с увеличением температуры до 280°C полоса $\nu(\text{RuN})$ при 447 см^{-1} практически исчезает, а интенсивности полос при 320 см^{-1} и 289 см^{-1} , отнесенных к валентным колебаниям связи $\text{Ir}-\text{Cl}$ и $\text{Ru}-\text{Cl}$ соответственно, уменьшаются и при 280°C наблюдается одна широкая полоса с максимумом 312 см^{-1} , вклад в которую могут вносить обе вышеописанные полосы. Эти данные также подтверждают гипотезу об обмене лигандами между центральными атомами Ru и Ir и полимеризацию образца.

На основании всех проведенных исследований и литературных данных предложена следующая схема термолита данного соединения (схема 4):

Схема 4:

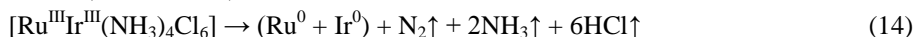
1^{ступень} ($230 - 290^\circ\text{C}$)



2^{ступень} ($280 - 330^\circ\text{C}$)



3^{ступень} ($330 - 390^\circ\text{C}$)



Для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ зафиксировать наличие экзоэффекта не удалось. Кривая ТГ (рис. 10 б) не содержит никаких дополнительных ступеней, суть происходящих процессов близка к схеме термолита $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$. Изучая термолит синтезированного ряда твердых растворов ДКС, отмечено постепенное уменьшение величины экзоэффекта на начальной стадии термолита с увеличением содержания катиона $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (рис. 13). Эксперименты, по количественному определению

величины экзоэффекта, проводили в идентичных условиях для всех образцов. Средние значения величины экзоэффекта первой ступени разложения приведены в табл. 5.

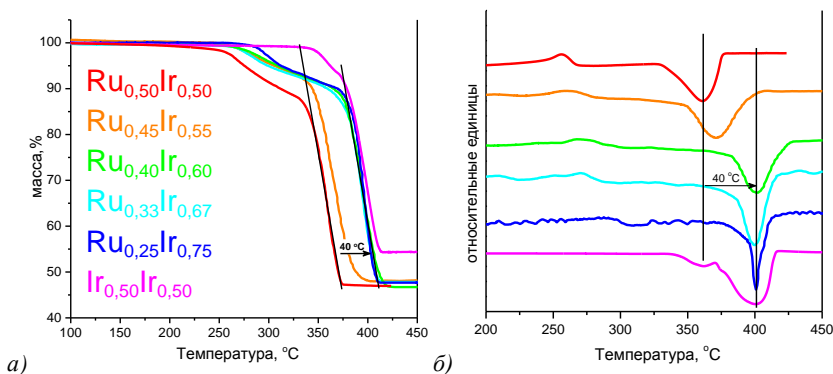


Рис. 13. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) твердых растворов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), He, 10К/мин.

Т а б л и ц а 5

Тепловой эффект первой ступени разложения твердых растворов состава $[\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]^*$

Состав ДКС	$Q_{\text{ср}}$, Дж/г	$Q_{\text{ср}}$, кДж/моль
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	36	23
$[\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	12	8
$[\text{Ru}_{0,66}\text{Ir}_{0,34}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	5	3
$[\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	1	0,5

* $[\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ – компактная запись $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$

Оцененные величины экзоэффекта показали, что по порядку величины эффект совпадает с наблюдаемым ранее для соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ [5].

Продукты термолиты иридий-содержащих ДКС. Система Ru—Ir. Согласно диаграмме состояния Ru—Ir, продукт термолиты ДКС состава 1:1 по составу попадает в двухфазную область. Во всех проведенных экспериментах, вне зависимости от условий термического разложения, продукты термолиты данной соли, согласно РФА являлись двухфазными. Продукты термолиты соли 2:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ по составу попадают в однофазную область устойчивости ГПУ-решетки рутения.

Продукты термолиты твердых растворов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ в зависимости от x попадают в различные области фазовой диаграммы (при $x = 0-0,2$ в двухфазную область, при $x = 0,2-1$ в область устойчивости ГЦК-фазы).

В некоторых случаях, в восстановительной атмосфере, для соотношения металлов, по составу попадающих в однофазную область ($\text{Ru}_{0,33}\text{Ir}_{0,67}$, $\text{Ru}_{0,40}\text{Ir}_{0,60}$), продукты термоллиза были двухфазны.

ПЭЯ, полученные в работе [7], хорошо соответствуют правилу Ретгерса о линейной зависимости атомного объема V/Z (объема, приходящегося на атом) от состава. Для данной системы $\text{Ru}-\text{Ir}$ отмечается небольшое положительное отклонение (рис. 14). Точки, относящиеся к биметаллическим фазам, полученным в рамках данной работы, коррелируют с линейной зависимостью состава биметаллического продукта от объема ячейки (рис. 14 а). Имея такую калибровочную кривую, провели оценку составов фаз, содержащихся в двухфазных продуктах термоллиза (рис. 14 б).

В результате изучения влияния атмосферы на фазовый состав продуктов термоллиза в системе рутений-иридий, найдено, что около границ двухфазной области фазовой диаграммы в восстановительной атмосфере образуются двухфазные продукты термоллиза, а в инертной однофазные.

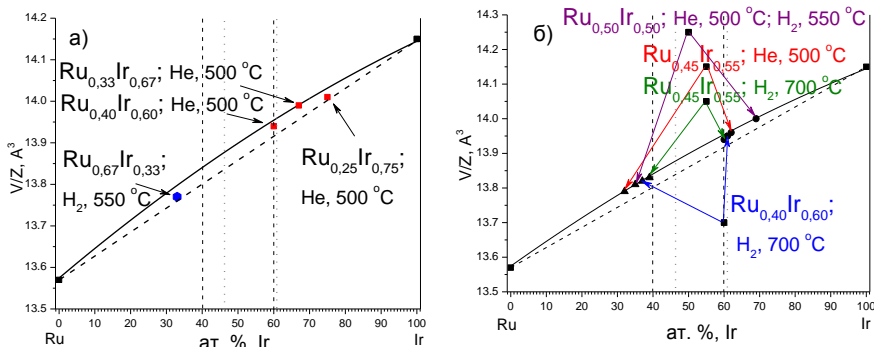


Рис. 14. Диаграмма Ретгерса системы $\text{Ru}-\text{Ir}$ с полученными данными: однофазные (а), двухфазные (б).

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$. Система $\text{Ru}-\text{Re}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$. Система $\text{Ru}-\text{Os}$. Системы рутений-рений и рутений-осмий также подробно изучены. ДКС, содержащие рутений-рений, разлагаются в интервале температур 250-490 (260 - 445) °С, для составов 1:1 и 2:1 соответственно. В обоих случаях термоллиз проходит в 3-4 ступени, которые очень плохо разделены и плавно переходят одна в другую на кривой ТГ. В целом процессы разложения этих двух солей близки по характеру за тем исключением, что при термоллизе ДКС состава 1:1 на кривой ДСК отмечено выделение энергии, а термоллиз ДКС 2:1 протекает без экзоэффекта.

[7] Raub E. Die Ruthenium—Iridium-Legierungen // Z. Metallkde. – 1964. – V. 55. – №. 6. – P. 316 – 320.

ДКС, содержащие рутений-осмий, разлагаются в интервале температур 260-500 (280-445) °С для солей состава 1:1 и 2:1 соответственно. В обоих случаях термолит протекает в две ступени. Как и для ДКС, содержащих рутений-рений, для состава 1:1 наблюдается экзоэффект на кривой ДСК, а для состава 2:1 выделение тепла не фиксируется.

Из данных фазовых диаграмм следует, что металлы образуют непрерывный ряд твердых растворов, что и получило свое подтверждение при исследовании металлических образцов – продуктов термолита ДКС (рис.15).

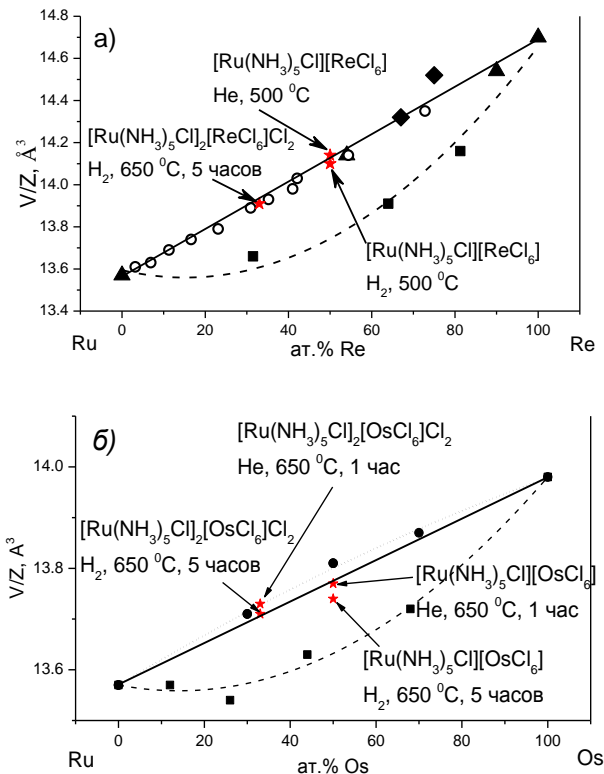


Рис. 15. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Re (а) и Ru—Os (б)
(красными звездочками показаны экспериментальные точки, полученные в данной работе)

Термический анализ соединений, содержащих рутений и медь. Металлические продукты термолита.

Термолит в инертной атмосфере. Термическое разложение ДКС состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в инертной атмосфере происходит в 4 ступени в

интервале температур 150-550°C (рис. 16). Особенностью термолита данной ДКС является последняя ступень сопровождаемая двумя эндоэффектами.

Для данной ДКС проведен синхронный термический анализ газовой фазы с охарактеризацией продуктов, полученных с остановкой при температурах, отмеченных на рис.16, с использованием набора физико-химических методов (ИК, РФА, СНН).

In situ и *ex situ* ИК-исследования дали более детальную картину происходящих процессов и подтвердили, предложенный механизм и строение промежуточных продуктов термолита.

В режиме *in situ* (рис. 17) в средней области ИК-спектра, до 300 °С происходит только потеря координированной воды, после достижения этой температуры начинается быстрое уменьшение максимумов интенсивностей полос связей (N-H) и изменения в спектрах колебаний связей (O-C=O).

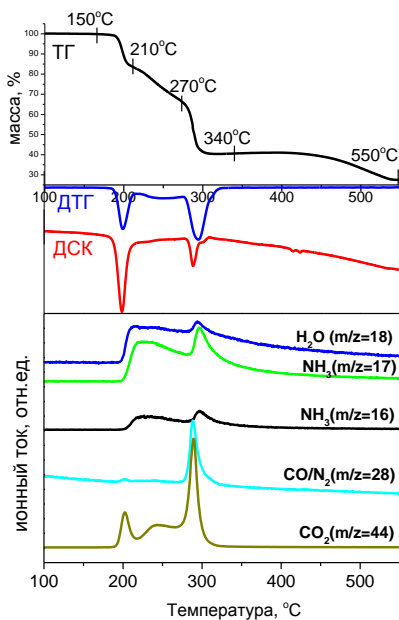


Рис. 16. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$, He , 10К/мин

ительный термогравиметрический эксперимент индивидуального соединения $\text{CuCl}(\text{I})$, подтвердил, что последняя стадия соответствует его возгонке.

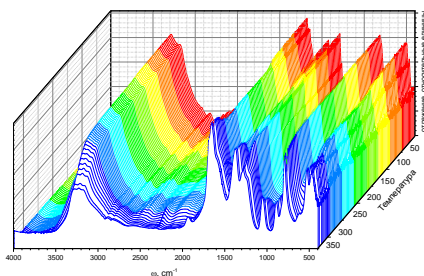


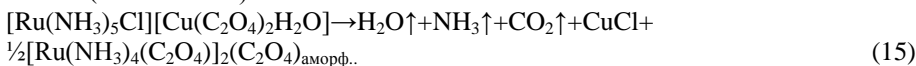
Рис. 17. Результаты *in-situ* ИК-спектроскопии для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в интервале 25 -400 °С, N_2 , 2К/мин

Ex situ ИК эксперименты, также подтвердили изменение симметрии катионов, частичной миграции молекул аммиака и происходящие температурные изменения в оксалатных лигандах.

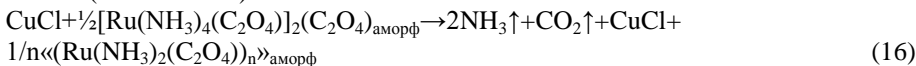
На основании полученных данных предложена схема термолита данного соединения (схема 5). Проведенный дополни-

Схема 5:

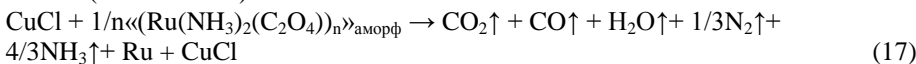
1 ступень (180 – 210 °С):



2 ступень (210 – 280 °С):



3 ступень (280 – 340 °С):



4 ступень (340 – 550 °С):



Термолиз в восстановительной и окислительной атмосфере.

В атмосфере водорода ход кривой потери массы полностью повторяет ТГ в атмосфере гелия за исключением последней стадии (рис. 19). Образующийся CuCl(I) восстанавливается на третьей стадии водородом до металлической меди. Массовая доля продуктов составила 33,9%, что в пределах ошибки совпадает с теоретическими расчетами (34,3%).

В окислительной атмосфере на кривой ТГ наблюдаются четыре стадии (рис. 18), которые подробно не изучали. Конечными продуктами разложения на воздухе, по данным РФА, является смесь CuO, Ru и RuO₂.

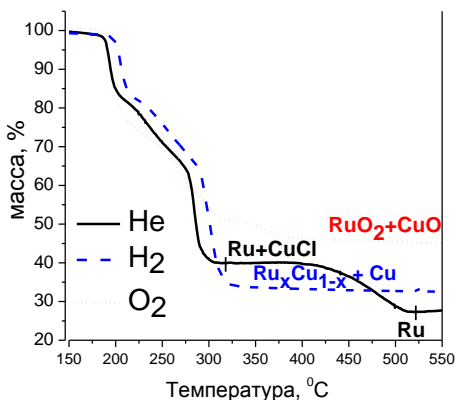


Рис. 18. Кривые ТГ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$

Металлические продукты разложения ДКС, содержащих рутений и медь. Продукты разложения всех ДКС, содержащих медь, в атмосфере водорода и гелия содержат метастабильные твердые растворы Ru_xCu_{1-x} (где x = 0,11 – 0,25). Максимальное вхождение меди в кристаллическую решетку рутения получено для соединения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что связано с большим содержанием меди в данной ДКС. В табл. 6 представлены данные РФА по составу и свойствам продуктов термолиза ДКС, содержащих Ru и Cu.

Значения V/Z металлических продуктов, полученных термоллизом рутений-медь содержащих ДКС, хорошо ложатся на прямую, соединяющую объемы элементарных ячеек (рис. 19).

Т а б л и ц а 6

Состав продуктов термоллиза ДКС, содержащих рутений и медь

Атмосфера ДКС	Скорость нагрева К/мин	He	H ₂	воздух
[Ru(NH ₃) ₅ Cl] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O]	10	520 °C: CuCl + Ru _{0,97} Cu _{0,03} (<i>a</i> = 2,699, <i>c</i> = 4,285 Å, <i>V/Z</i> = 13,52 Å ³)	400 °C: Cu + Ru _{0,86} Cu _{0,14} , (<i>a</i> = 2,686, <i>c</i> = 4,267 Å, <i>V/Z</i> = 13,33 Å ³)	600 °C: RuO ₂ + CuO
[RuNO(NH ₃) ₄ OH] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O]· 0,5H ₂ O	10	300 °C: Cu ₂ O+ Ru _{0,91} Cu _{0,09} (<i>a</i> = 2,693, <i>c</i> = 4,268 Å, <i>V/Z</i> = 13,40 Å ³)	280 °C: Cu + Ru _{0,91} Cu _{0,09} (<i>a</i> = 2,690, <i>c</i> = 4,281 Å, <i>V/Z</i> = 13,42 Å ³)	250 °C: Ru + CuO
	1	260 °C: Cu ₂ O + Ru _{0,91} Cu _{0,09} (<i>a</i> = 2,694, <i>c</i> = 4,272 Å, <i>V/Z</i> = 13,42 Å ³)	260 °C: Cu + Ru _{0,90} Cu _{0,10} (<i>a</i> = 2,693, <i>c</i> = 4,268 Å, <i>V/Z</i> = 13,40 Å ³)	350 °C: CuO + RuO ₂ + Ru
[RuNO(NH ₃) ₅] ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O]· 2H ₂ O	10	350 °C: Cu + Cu ₂ O+ Ru _{0,93} Cu _{0,07} (<i>a</i> = 2,696, <i>c</i> = 4,271 Å, <i>V/Z</i> = 13,45 Å ³)	400 °C: Cu + Cu _{0,23} Ru _{0,77} (<i>a</i> = 2,670, <i>c</i> = 4,26 Å, <i>V/Z</i> = 13,18 Å ³)	—

Продукт термоллиза ДКС состава [Ru(NH₃)₅Cl][Cu(C₂O₄)₂H₂O] в окислительной атмосфере про-

тестировали в качестве катализатора дожига СО. Отмечено, что продукт проявляет каталитическую активность в этом процессе.

Таким образом, для всех продуктов термоллиза ДКС, содержащих Ru и Cu, в атмосфере H₂ получены метастабильные твердые растворы с большим содержанием меди, чем в атмосфере гелия. Наиболее оптимальными условиями получения метастабильных порошков Ru_{*x*}Cu_{1-*x*} являются восстановительная атмосфера и конечная температура термоллиза ДКС.

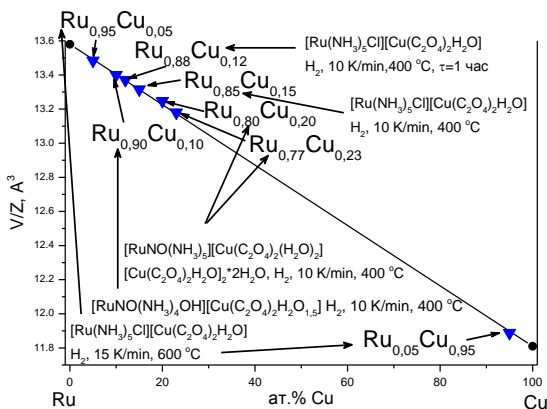


Рис. 19. Экспериментальные точки, полученные в системе Ru-Cu

Для получения метастабильных порошков Ru_{*x*}Cu_{1-*x*} являются восстановительная атмосфера и конечная температура термоллиза ДКС.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны и оптимизированы по выходу методики синтеза 13 новых двойных комплексных солей, содержащих в своем составе такие системы металлов, как Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu, с выходами от 80 до 98%. Методом PCA определены кристаллические структуры 8 ДКС. Установлено, что соединения ряда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir, Pt, Re, Os}$; $\text{L} = \text{Cl, Br}$) изоструктурны и относятся к пространственной группе $\text{P2}_1/\text{m}$, а соединения ряда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ $\text{M} = \text{Ir, Pt; Re; Os}$ – к пространственной группе C 2/m .

2. Исследованы процессы термолитиза 13 соединений в различных газовых атмосферах, при различных температурных режимах. На основании данных, полученных комплексом физико-химических методов исследования, предложены стехиометрические механизмы процессов термолитиза.

3. Разработана методика синтеза фаз состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), являющихся изоморфными твердыми растворами, в структурах которых позиции $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ статистически замещены $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Показано совпадение соотношения содержания металлов как в растворе, из которого производится осаждение, так и в образующемся твердом растворе.

4. Обнаружено наличие экзоэффекта на начальной стадии термолитиза синтезированного ряда твердых растворов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$). Экзоэффект связан с процессом восстановления Ir(IV) до Ir(III) аммиаком. Показано, что величина экзоэффекта уменьшается с увеличением содержания ионов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в твердом растворе ДКС. Продуктами термолитиза являются одно- или двухфазные высокодисперсные твердые растворы $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$.

5. Найдено, что около границ двухфазной области фазовой диаграммы в восстановительной атмосфере образуются двухфазные продукты термолитиза, а в инертной однофазные. Таким образом, показано влияние атмосферы на фазовый состав продуктов термолитиза в системе рутений-иридий.

6. Предложен постадийный механизм термолитиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в инертной атмосфере, на основании исследования термических свойств данного соединения и изучения его промежуточных продуктов разложения.

7. Показано, что использование в качестве предшественников наносплавов двойных комплексных солей позволяет получать метастабильные твердые растворы даже в случае практически несмешивающихся в равновесных условиях металлов, таких как рутений и медь. В частности, продемонстрирована возможность получения метастабильных твердых растворов в системе Ru—Cu с содержанием Cu до 23 ат. %.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез, свойства и продукты термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 7. – С. 541-545.
2. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Изучение твердых растворов состава $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$, приготовленных путем термолита координационных соединений. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 11. – С. 1843-1848.
3. Filatov E.Y., Martynova S.A., Korenev S.V., Shubin Y.V. Synthesis and properties of dioxalatocuprates (II) and ruthenium (III) aminocomplexes salts. // Acta Cryst. – 2008. – A64. – P. C422.
4. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Корнев С.В. Рентгенографическое исследование $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ и продуктов их термолита. Кристаллохимический анализ системы Ru—Re. // Журн. структур. химии. – 2009. – Т.50, №1. – С. 126-132.
5. Yusenko K.V., Martynova S.A., Gromilov S.A. Ru—Re, Ru—Os, and Re—Os solid solutions – preparation under mild conditions, powder XRD investigation and phase diagram analysis. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2009. – V. 30. – P. 269-275.
6. Корольков И.В., Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корнев С.В. Двойные комплексные соли с катионом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в качестве аниона: синтез и свойства. Кристаллическая структура $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$. // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 55, №9. – С. 1429-1433.
7. Martynova S.A., Filatov E.Yu, Korenev S.V., Kuratieva N.V., Sheludyakova L.A., Plusnin P.E., Shubin YuV., Slavinskaya E.M., Boronin A.I. Low temperature synthesis of Ru—Cu alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap. // J. Solid State Chem. – 2014. – V. 212. – P. 42-47.
8. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Исследование комплексов-предшественников металлических твердых растворов состава $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$ // XVIII Международная Черняевская Конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, часть 1. Тез. докл. Москва, 2006. – С. 45-47.
9. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез и свойства комплексов, содержащих гексахлороплатинат (IV) и хлоропентааммин рутения (III) // XVIII Международная Черняевская Конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, часть 1. Тез. докл. Москва, 2006. – С. 186-187.

10. Мартынова С.А. Двойные комплексные соли с катионом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{M}\Gamma_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$; $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$) в качестве анионов. // Материалы XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Тез. докл. Новосибирск, 2007. – С. 108-109.
11. Мартынова С.А., Филатов Е.Ю., Корнев С.В. Синтез и свойства солей, содержащих диоксалатокупрат (II) и аминоккомплексы рутения (III), а также продуктов их термического разложения. // Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ – 2008» Химия. Тез. докл. Москва, 2008. – С. 391.
12. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Мартынова С.А., Снытников П.В. Двойные комплексные соли — перспективные предшественники полиметаллических материалов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тез. докл. Санкт-Петербург, 2009. – С. 299.
13. Korolkov I., Martynova S., Yusenko K., Korenev S. Double Complex Salts with $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ cation and $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ anion: Synthesis and Properties. Crystal structure of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$. // 25 European Crystallographic Meeting, ECM 25, Istanbul, 2009. Acta Cryst. 2009. A65. – P. 284-285.
14. Korenev S., Filatov E., Martynova S., Kuratieva N., Plusnin P. Double complex salts as promising precursors of $\text{Cu}_x\text{Ru}_{1-x}$ metastable nanoalloys. // 40 International Conference on Coordination Chemistry – ICC40, Valencia, Spain 9-13 September, 2012. MS. A4. – P. 181.
15. Мартынова С.А., Филатов Е.Ю., Корнев С.В., Шубин Ю.В. Термическое разложение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в различных атмосферах. // XX Международная Черняевская Конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Красноярск, СФУ, 2013. – С. 49.
16. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Шелудякова Л.А., Асанова Т.И., Плюснин П.Е., Асанов И.П., Корнев С.В. Изучение процесса термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$. // XXVI Международная Чугаевская Конференция по координационной химии. Тез. докл. Казань, 2014. – С. 646.
17. Мартынова С.А., Филатов Е.Ю., Шелудякова Л.А., Плюснин П.Е., Корнев С.В., Изучение процесса термического разложения ДКС, содержащих рутений и медь, различными физико-химическими методами. // XXVI Международная Чугаевская Конференция по координационной химии. Тез. докл. Казань, 2014. – С. 191.

МАРТЫНОВА Светлана Анатольевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ- ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С Pt, Ir, Os, Re, Cu**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 10.08.2015.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 127

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

