

На правах рукописи

БЕРДЮГИН Семен Николаевич

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

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте 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, заведующий лабораторией,  
Романенко Анатолий Владимирович  
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,  
г. Новосибирск

доктор химических наук, заведующий лабораторией,  
Приходченко Пётр Валерьевич  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук», г. Москва

**Ведущая организация**

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»  
г. Москва

Защита состоится «20» мая 2020г. в 10.00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
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 института

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/ob-yavleniya-o-zashchitakh>

Автореферат разослан «26» марта 2020г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние десятилетия гидроксокомплексы родия(III) привлекают внимание исследователей, поскольку они выступают активными катализаторами перегруппировки альдоксинов в первичные амиды, а также реакций С-С присоединения и фотокаталитического разложения воды. Кроме того, интерес вызывают гидроксородаты(III) щелочных и щелочноземельных металлов, являющиеся предшественниками для низкотемпературного синтеза фаз оксородатов, обладающих рядом уникальных свойств.

Получение гидроксокомплексов родия(III), в большинстве случаев, осуществляется путем гидролиза соответствующих хлорокомплексов в сильнощелочной среде, несмотря на то, что сведения о стадийности, скорости данного процесса и зависимости состава продуктов от условий проведения реакции практически отсутствуют. Кроме этого, в щелочных растворах достоверно установлено образование полиядерных гидроксокомплексов родия(III) с мостиковыми ОН-лигандами. Наличие остаточных хлорид-анионов, а также полиядерных комплексов может в значительной мере повлиять на состав и свойства материалов, формируемых из гидроксокомплексов.

Процесс щелочного гидролиза имеет непосредственное отношение к приготовлению многих других родий-содержащих гетерогенных катализаторов, поскольку в приповерхностном к оксидному носителю (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) слое происходит существенный рост величины рН пропиточных растворов. Структура активного центра формируется уже в ходе нанесения благородного металла на материал носителя, а поскольку в случае родия для этого зачастую используются его хлорид или индивидуальные хлорокомплексы, сведения о щелочном гидролизе таких соединений становятся необходимыми для разработки высокоактивных катализаторов.

Приведенные выше примеры показывают, что исследование процессов образования гидроксокомплексов родия(III) из хлорокомплексов в растворах щелочей, является актуальной задачей современной химической науки, решение которой, несомненно, имеет практическое значение.

**Степень разработанности темы исследования.** К настоящему времени гидролиз хлорокомплексов родия(III) в щелочи, приводящий к образованию гидроксокомплексов изучен слабо, а имеющиеся данные носят несистематический характер. Известно, что в разбавленных растворах щелочей гидролиз хлорокомплексов протекает с образованием аморфного осадка гидратированного оксида родия(III), полное удаление хлорид-анионов из которого возможно только после многократного переосаждения. При высокой (более 0.1М) концентрации щелочи в растворе образуются гидроксокомплексы родия(III), хотя полнота замещения хлоридных лигандов на гидроксидные не была доказана экспериментально.

Гомолептический комплекс  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  является единственным примером структурно охарактеризованного гидроксокомплекса родия(III). Он был выделен в твердую фазу в виде солей состава  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) и

$\text{NaBa}[\text{Rh}(\text{OH})_6]$ , синтезированных в высококонцентрированных водных растворах  $\text{NaOH}/\text{KOH}$  при  $200^\circ\text{C}$ .

При длительном выдерживании щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III), происходит образование как минимум трех полиядерных гидроксокомплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами и числом атомов родия от 2 до 4. Строение этих соединений было косвенно установлено после выделения соответствующих аквагидроксокомплексов в виде солей с органическими противоионами. В то же время, зависимость состава растворов, содержащих полиядерные гидроксокомплексы родия(III), от условий проведения реакции не изучалась.

**Цели и задачи работы.** Целью данной работы является установление закономерностей образования моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов родия(III) из гексахлорородата(III) калия в растворах  $\text{NaOH}$  концентрации выше  $0.4\text{M}$ , и сравнение их каталитической активности в реакции перегруппировки оксимов в амиды.

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

- изучение комплексобразования в щелочном растворе гексахлорородата(III) калия в широком диапазоне температуры ( $0\text{-}70^\circ\text{C}$ ), концентраций  $\text{Rh}$  ( $0.001 - 0.01\text{M}$ ) и  $\text{NaOH}$  ( $0.5 - 5\text{M}$ ), при высокой ионной силе (до  $4\text{M}$ ) и концентрации хлорид-иона (до  $5\text{M}$ ) с помощью методов электронной спектроскопии;
- установление причин различия в скорости и пути гидролиза комплексов  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  путем расчета переходных состояний с привлечением квантово-химических методов;
- установление состава растворов, содержащих полиядерные гидроксокомплексы родия(III), на начальных этапах поликонденсации в различных условиях с помощью капиллярного зонного электрофореза;
- синтез и изучение свойств гидроксородатов(III) щелочноземельных металлов;
- получение полиядерных аквагидроксокомплексов родия(III) и изучение их структуры, стабильности в растворах и твердой фазе;
- сравнение активности катализаторов, в состав которых входят либо только моноядерный гидроксокомплекс родия(III), либо смесь гидроксокомплексов родия(III) различной ядерности заданного состава, в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид.

**Научная новизна.** В представленной работе впервые установлен детальный путь гидролиза хлорокомплексов родия(III) в щелочных условиях, который протекает в два этапа, значительно различающихся по скорости: замещение хлоридных лигандов и поликонденсация гидроксокомплексов. Показано более чем десятикратное ускорение замещения хлоридных лигандов при введении во внутреннюю координационную сферу гидроксид-анионов по сравнению с замещением в гексахлорородат-анионе и в аквахлорокомплексах в кислых условиях. Изучены процессы комплексобразования

родия в растворе NaOH во время процесса поликонденсации в широком диапазоне условий реакции и предложено два метода для идентификации гидроксокомплексов родия(III), образующихся в ходе этого процесса. Синтезировано и охарактеризовано новое соединение  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Разработана методика приготовления катализаторов на основе гидроксородатов(III) щелочноземельных металлов для реакции перегруппировки альдоксимов в первичные амиды. Изучено влияние полиядерных гидроксокомплексов родия(III) на активность этих катализаторов на примере перегруппировки бензальдоксима в бензамид.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе впервые получены наиболее полные данные о пути и скорости гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в щелочах, которые могут быть использованы для разработки методик синтеза катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) и соединений-предшественников полиметаллических оксидных фаз. Важным результатом является установление сильного лабилизирующего влияния гидроксолиганда на координационную сферу родия. Предложен метод определения состава растворов гидроксокомплексов родия(III) с помощью капиллярного зонного электрофореза, который может быть использован в аналитических целях. Новое соединение  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , синтезированное в настоящей работе, может быть востребовано для приготовления гетерогенных катализаторов и других родий-содержащих материалов. Впервые показана связь между активностью катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) и наличием в их составе полиядерных форм.

#### **На защиту выносятся**

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

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

2018), XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Смоленице, Словакия 2019), XI Международная конференция для молодых ученых по химии «Менделеев 2019» (Санкт-Петербург, 2019), XXII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019).

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

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

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

**Методология и методы исследования.** Методология включает в себя изучение щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III) набором физико-химических методов и проведение каталитических реакций с использованием гидросорбатов(III) щелочноземельных металлов. Основными методами исследования были электронная спектроскопия поглощения, капиллярный зонный электрофорез и высокоэффективная жидкостная хроматография. В некоторых случаях использовалась порошковая и монокристаллическая рентгено-

новская дифракция, ЯМР-спектроскопия, КР-спектроскопия, а также электронная микроскопия.

**Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 119 страницах, содержит 55 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (117 наименований) и приложений. Диссертационная работа проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

*В первой главе* представлены литературные данные о востребованности гидроксокомплексов родия(III) в аффинажной промышленности, о применении этих комплексов в качестве катализаторов, и о гидроксокомплексах родия в высоких степенях окисления. Особое внимание уделено описанным в литературе способам получения гидроксокомплексов родия(III). В большинстве случаев  $\text{RhCl}_3$  или соли, содержащие  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -анион, гидролизуют в водных растворах щелочей и постулируют образование исключительно  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ -аниона в ходе гидролиза. Однако в серии других работ показано, что гидроксокомплексы родия(III) претерпевают поликонденсацию при их длительном выдерживании в щелочных растворах. В ходе обзора литературы обнаружено, что количественные данные о скорости и полноте гидролиза хлорокомплексов родия(III) в щелочах отсутствуют, в отличие от детальной информации об акватации этих соединений в кислой среде. На основании анализа литературных данных сделан вывод об актуальности темы настоящей диссертационной работы и сформулированы цель и задачи исследования.

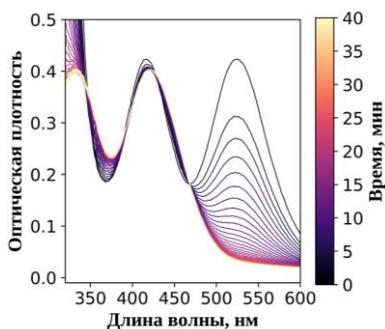
*Во второй главе* представлены использовавшиеся в ходе исследования приборы и материалы, приведены способы синтеза исходных соединений

( $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ ,  $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ ,  $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ,  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$ ). Представлена методика синтеза нового соединения ( $[Rh_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ). В главе описаны методы, примененные для определения скорости гидролиза  $[RhCl_6]^{3-}$  и  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$  в различных условиях, а также методики приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) и тестирования их активности в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид.

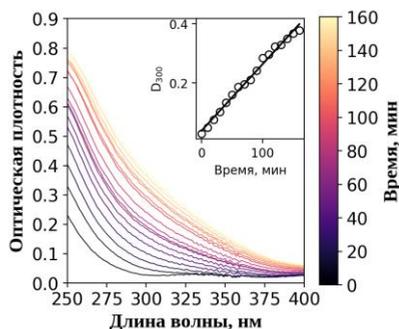
**Третья глава** посвящена описанию и обсуждению экспериментальных результатов, и сопоставлению их с данными, представленными в литературе.

**Общие сведения о гидролизе хлорокомплексов родия(III) в водных растворах щелочей.** Данная часть посвящена общему рассмотрению процессов, наблюдающихся при гидролизе хлорокомплексов родия(III) в водных растворах щелочей на примере  $[RhCl_6]^{3-}$ -аниона.

В ходе экспериментов обнаружено, что при растворении  $K_3[RhCl_6]$  в водном NaOH происходит два вида превращений. Первым является замещение хлоридных лигандов на гидроксидные, сопровождающееся гипсохромным сдвигом полос d-d переходов родия (Рис. 1). По данным метода электронной спектроскопии поглощения и потенциометрического анализа концентрации хлорид-анионов в растворе, замещение протекает количественно и образуется  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ .



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



**Рис. 2.** Изменение спектра раствора гидроксокомплексов родия(III) во время их поликонденсации ( $C(NaOH) = 2.0M$ ,  $C(Rh^{3+}) = 5.0$  mM,  $T = 60^\circ C$ )  
Во врезке: изменение поглощения на  $\lambda = 300$  нм от времени в тех же условиях

Вторым превращением является поликонденсация образовавшихся гидроксокомплексов, которая сопровождается увеличением поглощения в УФ-области, связанным с появлением полосы переноса заряда с родия на мостиковый гидроксолиганд (Рис. 2).

Примечательно, что при  $T < 25^\circ C$  и  $C(NaOH) > 0.5M$  поликонденсация протекает более чем на порядок медленнее, чем замещение хлоридных ли-

гандов. Благодаря такой особенности гидролиза хлорокомплексов родия(III) появляется возможность последовательно изучать образование  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  при пониженной температуре, а затем, при более высокой температуре – поликонденсацию гидроксокомплексов.

**Исследование процесса замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ .** В данной части обсуждается скорость гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в водных растворах NaOH с образованием  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , строится кинетическая модель реакции и предлагаются причины высокой реакционной способности хлорогидроксокомплексов родия(III) по сравнению с  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и аквахлорокомплексами родия(III).

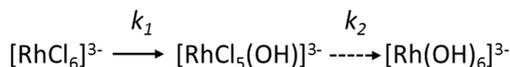


Рис. 3. Кинетическая модель реакции щелочного гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

Исследование образования  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  из  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  проводили в диапазоне  $T$  5-15°C,  $C(\text{NaOH})$  0.434-1.085M,  $C(\text{Rh})$  4.0-12.5mM, наблюдая за изменением поглощения щелочного раствора  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  на  $\lambda = 523$  нм ( $\varepsilon([\text{RhCl}_6]^{3-}) = 117 \pm 1$  л/(моль·см),  $\varepsilon([\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}) = 96 \pm 0.7$  л/(моль·см)  $\varepsilon([\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}) = 5 \pm 1$  л/(моль·см)). Поскольку NaOH был более чем в 100 кратном избытке по отношению к родию, изменение его концентрации в ходе реакции было пренебрежимо мало и не учитывалось в расчетах, и для аппроксимации экспериментальных данных использовалось приближение псевдопервого порядка.

Таблица 1  
Значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  (каждое значение получено путем усреднения констант для следующих концентраций родия: 4.0, 7.6 и 12.5 ммоль/л)

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

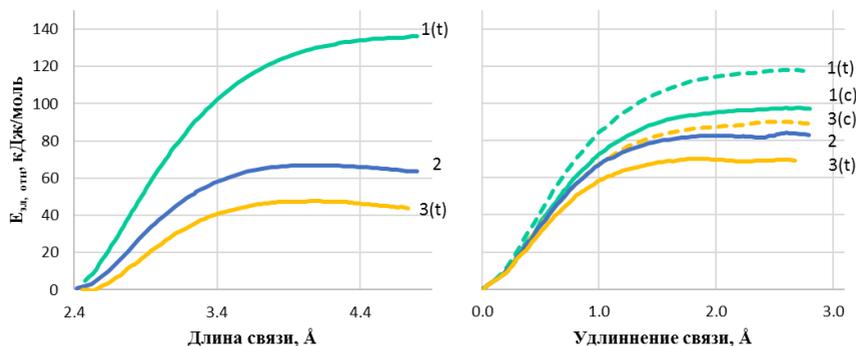
Поскольку в исходном водном растворе  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  из-за аквафикации присутствует  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , в работе изучалось одновременное расходование  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ . Обнаружено, что лимитирующей стадией гидролиза в указанных условиях является образование  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  с константой скорости  $k_1$ , а оставшиеся хлоридные лиганды претерпевают быстрое замещение с эффективной константой  $k_2$ , что описывается схемой на Рис. 3. Полученные константы скорости не имеют зависимости от  $C(\text{Rh})$ , что подтверждает корректность использования приближения псевдопервого порядка для описания кинетики гидролиза  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ . Для дальнейших расчетов константы, полученные для разных  $C(\text{Rh})$  усреднены, и представлены в Табл. 1. Соотношение  $k_2/k_1$  находится в диапазоне 15-20, из чего следует, что промежуточные продукты состава  $[\text{RhCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{3-}$  ( $n = 1 \dots 5$ ) не успевают накапливаться, в связи с чем спектр поглощения щелочного раствора  $\text{K}_3\text{RhCl}_6$  (Рис. 1) является суперпозицией спектров анионов  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Полученные константы были аппроксимированы уравнением Эйринга (1) (трансмиссионный коэффициент  $\chi = 1$ ), в результате чего были найдены значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ . Они не зависят от  $C(\text{NaOH})$ , что свидетельствует о постоянстве механизма реакции в изученных условиях. Средние значения этих величин, составляют:  $\Delta H^\ddagger_1 = 105 \pm 4$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger_1 = 59 \pm 10$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $\Delta H^\ddagger_2 = 96 \pm 4$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger_2 = 49 \pm 10$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Положительное значение  $\Delta S^\ddagger$  указывает на диссоциативный механизм протекания замещения.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (1)$$

Наблюдаемая зависимость  $k_1$  от  $C(\text{NaOH})$  линейная, причем при  $C(\text{NaOH}) = 0$  вычисленное значение  $k_1$  находится в диапазоне  $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что близко к константе аквафикации  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 15°C). Из этого следует, что, образование  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  проходит по двум маршрутам: 1) замещение хлорид-иона молекулой воды с ее последующим депротонированием; 2) непосредственное замещение хлоридного лиганда гидроксид-ионом.

Особый интерес в данной реакции представляет значительное ускорение замещения при введении гидроксолиганда во внутреннюю координационную сферу родия, поскольку при аквафикации скорость последующих стадий значительно замедляется. Для объяснения причин значительной разницы реакционной способности  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  и  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  были проведены DFT-расчеты изменения электронной энергии при образовании пятикоординированного переходного состояния (Рис. 4). Обнаружено, что наиболее низкой энергией обладает комплекс  $[\text{RhCl}_4(\text{OH})]^{2-}$  с апикальным расположением ОН-группы, энергия комплекса  $[\text{RhCl}_5]^{2-}$  на 20 кДж/моль больше, а наиболее высокая энергия у комплекса  $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  с расположением воды в вершине и основании пирамиды. Из-за такой разницы в активационных барьерах, гидролиз  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в щелочах протекает значительно быстрее, чем в кислотах.



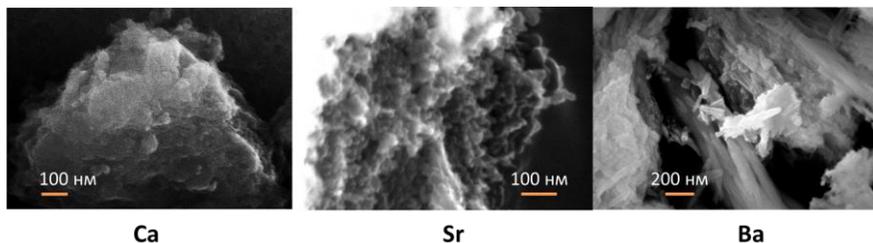
**Рис. 4.** DFT (PBE-D3) расчет зависимости электронной энергии от длины связи Rh-Cl с проведением оптимизации геометрии (*слева*) и без оптимизации (*справа*); исходный комплекс:  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (1),  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (2),  $[\text{RhCl}_5(\text{OH})]^{3-}$  (3)

*В скобках: t – Cl в транс-положении к H<sub>2</sub>O, c – Cl в цис-положении соответственно*  
*Все энергии рассчитаны относительно электронной энергии соответствующего комплекса в основном состоянии с оптимизированной геометрией*

Скорость реакции  $[\text{RhCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  зависит от того, какие еще ионы и в каком количестве входят в состав реакционной смеси. При увеличении ионной силы раствора, изменении катионов ионного фона с натрия на калий, а также при введении в раствор хлорида натрия в сопоставимой со щелочью концентрацией, наблюдается заметное уменьшение констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Тем не менее, во всех указанных случаях реакция проходит до конца с количественным образованием  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

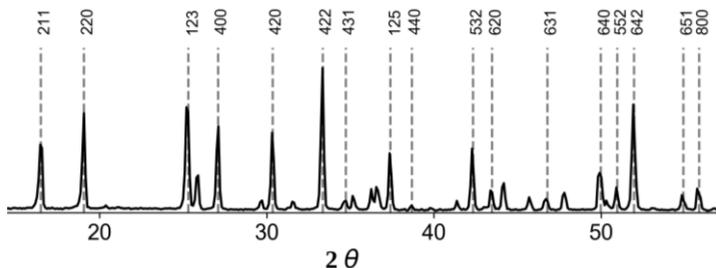
**Гексагидроксородаты(III) щелочноземельных металлов.** Данная часть посвящена описанию солей состава  $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). При добавлении к щелочному раствору, содержащему  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , нитратов щелочноземельных металлов происходит количественное осаждение родия в составе рентгеноаморфных осадков. С помощью сканирующей электронной микроскопии (Рис. 5) было показано, что осадки состоят из неограниченных частиц размерами от 10 нм, которые, по-видимому, образованы более мелкими кристаллитами. Размер частиц увеличивается при переходе от кальция к барию.

Для определения структуры полученных соединений была проведена их перекристаллизация в гидротермальных условиях из высококонцентрированного раствора-расплава NaOH ( $C = 50\text{M}$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$ ). Рентгенофазовый анализ (Рис. 6) показал, что продукты, полученные после этой процедуры, изоструктурны минералам типа гидрограната  $\text{M}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).



**Рис. 5.** Микрофотографии  $M_3[Rh(OH)_6]_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), осажденных из раствора, содержащего  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии

В КР-спектрах веществ до и после перекристаллизации присутствуют только сигналы, имеющие одинаковое положение и соответствующие колебаниям Rh-O ( $480\text{ см}^{-1}$  и  $520\text{ см}^{-1}$ ). По данным элементного анализа осадков до, соотношение Rh:M остается постоянным во время процедуры не меняется; На основании полученных данных был сделан вывод, что из растворов, содержащих  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , выделяются малорастворимые высокодисперсные фазы гидроксодатов(III) щелочноземельных металлов состава  $M_3[Rh(OH)_6]_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ). Эти соединения могут быть использованы для нанесения родия на поверхность оксидных носителей, а также как приготовления раствора сульфата родия(III), применяющегося в гальваностегии.



**Рис. 6.** Дифрактограмма соли  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  после гидротермальной перекристаллизации  
*Рефлексы  $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$  (PDF № 37-959) проиндексированы, их положение выделено вертикальными линиями; рефлексы без индексов соответствуют фазе  $SrCO_3$*

**Сравнение щелочного гидролиза хлорокомплексов платиновых металлов.** В данной части представлены сведения о пути и скоростях гидролиза комплексов  $[PtCl_4]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[IrCl_6]^{2-}$ , и их сравнение с полученными в настоящей работе данными о гидролизе хлорокомплексов родия(III). Показано, что только в случае родия наблюдается существенное ускорение гидролиза при последовательном замещении хлоридных лигандов на гидроксидные, в остальных случаях скорость реакции либо незначительно увеличивается, либо, напротив, уменьшается. Во всех указанных случаях, кроме  $[Pt(OH)_4]^{2-}$ , в растворах наблюдали процесс поликонденсации гидроксокомплексов. Одна-

ко, для гидроксокомплексов родия(III) этот процесс имеет невысокую, но достаточную скорость, для того чтобы за несколько часов выдерживания при комнатной температуре образовалась смесь полиядерных комплексов с небольшим числом центральных атомов (до 4). Изучение строения этих комплексов позволяет раскрыть детали процесса поликонденсации как в случае гидроксокомплексов родия(III), так и в случае подобных ему металлов.

**Изучение процесса поликонденсации.** Данная часть посвящена обсуждению экспериментальных данных, полученных при изучении скорости поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) с помощью методов электронной спектроскопии поглощения и капиллярного зонного электрофореза. В части приводится метод выделения полиядерных гидроксокомплексов родия(III) в виде солей с щелочноземельными металлами, описываются структура и свойства впервые синтезированной соли  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

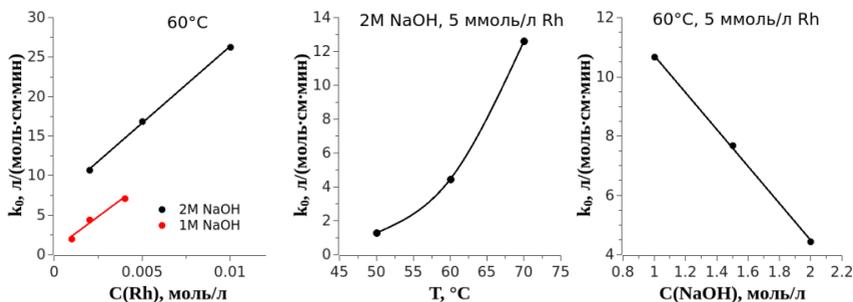


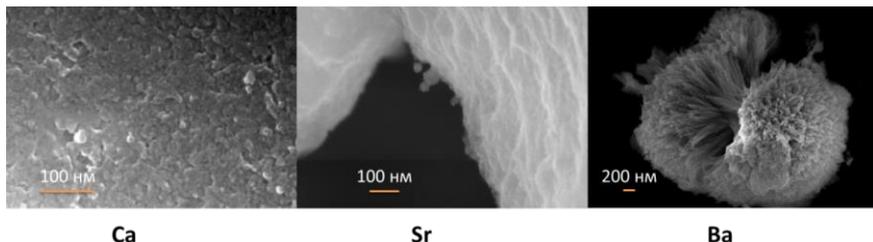
Рис. 7. Зависимость  $k_0$  от различных условий, определенная с помощью электронной спектроскопии растворов на длине волны 300 нм

Значение  $k_0$  пересчитаны в л/(моль·см·мин) для того, чтобы учесть разбавление растворов

При длительном выдерживании растворов  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]\text{-NaOH}$ , после завершения замещения хлоридных лигандов происходит конденсация с образованием полиядерных гидроксокомплексов с мостиковыми OH-группами. Исследование скорости поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) в щелочных растворах было проведено с помощью метода электронной спектроскопии поглощения. Исходный раствор, содержащий  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , был получен путем предварительного выдерживания  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в водном растворе NaOH соответствующей концентрации в течение 30 минут при 25°C. Нагреванием этого раствора до определенной температуры ускорялась реакция поликонденсации гидроксокомплексов родия(III). Для оценки скорости поликонденсации была построена зависимость поглощения раствора на длине волны 300 нм от времени, которая соответствует минимальному поглощению  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  (Рис. 2, врезка).

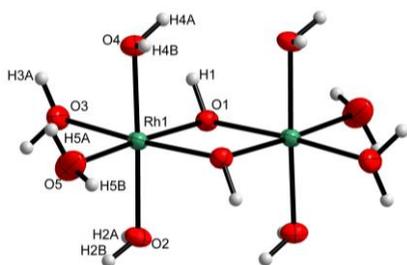
Рост поглощения был с высокой точностью аппроксимирован прямой, в результате чего была получена константа, использованная для оценки зави-

симости суммарной скорости поликонденсации от условий реакции. Так, при увеличении концентрации родия и температуры гидроксокомплексы конденсируются быстрее, однако при увеличении концентрации щелочи реакция замедляется (Рис. 7).

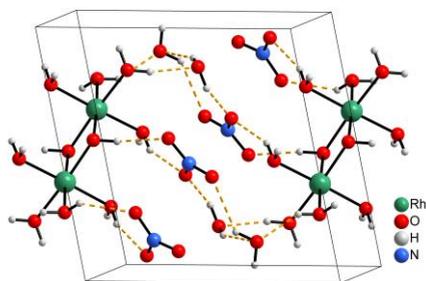


**Рис. 8.** Микрофотографии солей состава  $M_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$ , осажденных из раствора 5.0мМ  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  в 2.0М NaOH после 30 мин нагрева при 60°C  
*Изображения получены с помощью СЭМ*

При добавлении к растворам, содержащим полиядерные гидроксокомплексы родия(III), нитратов щелочноземельных металлов происходит быстрое образование малорастворимых рентгеноаморфных осадков состава  $M_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). По данным электронной микроскопии, в полученных веществах не обнаруживается четко выраженных кристаллитов, а морфология представляет собой массив бесформенных частиц малого размера (Рис. 8). Малая растворимость и высокая дисперсность этих соединений были использованы в настоящей работе при изучении составов щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) и для приготовления родий-содержащих гетерогенных катализаторов.



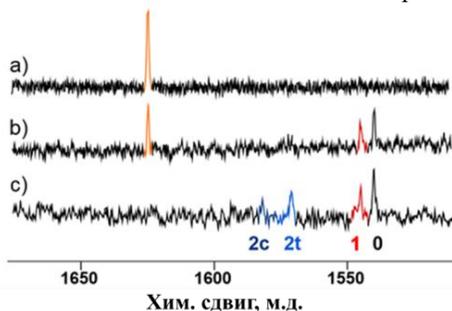
**Рис. 9.** Строение комплексного катиона  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$



**Рис. 10.** Упаковка структурных единиц в  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  пунктирными линиями обозначены водородные связи

Из растворов, полученных при обработке  $\text{Sr}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$  концентрированной азотной кислотой, был выделен димерный комплексный катион в виде соли состава  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Полученное соединение кристаллизуется в пространственной группе P-1 с параметрами ячейки  $a = 5.8763(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4749(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6249(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.905(1)^\circ$ ,  $\beta = 84.324(1)^\circ$ ,  $\gamma = 82.922(1)^\circ$ . Структурными единицами соединения являются димерные катионы состава  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (Рис. 9), нитрат-анионы и молекулы кристаллизационной воды. Они связаны между собой за счет разветвленной сети водородных связей, представленной на Рис. 10 пунктирными линиями. В КР-спектре соединения наблюдаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей Rh-O (504, 519, 557  $\text{см}^{-1}$ ). В электронном спектре поглощения содержатся полосы, соответствующие d-d переходам родия, а полосы переноса заряда с родия на лиганд перекрываются с полосами поглощения нитрат-аниона.



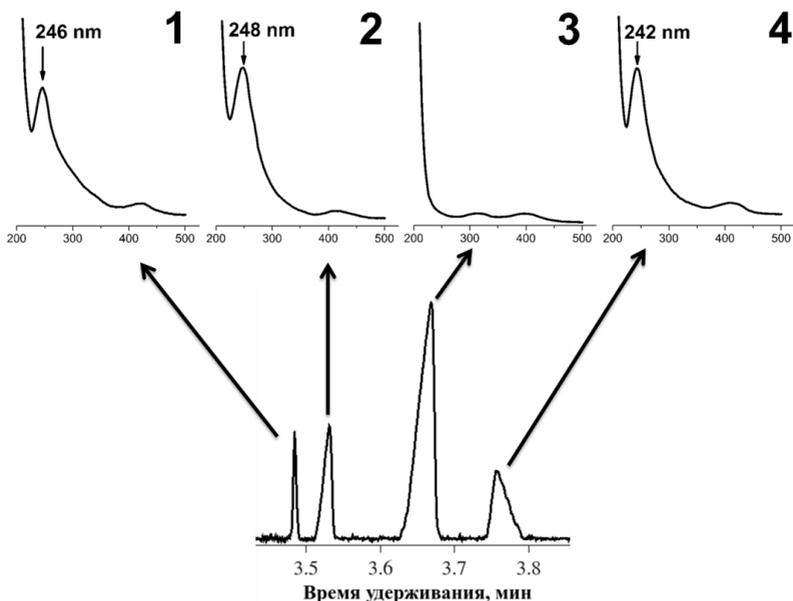
**Рис. 11.**  $^{103}\text{Rh}$  ЯМР спектр азотнокислого раствора  $[\text{Rh}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в разные моменты времени: после растворения (а); после недели выдерживания (б); после 2 недель выдерживания (с)  $C(\text{Rh}) = 0.2 \text{ M}$ ,  $C(\text{HNO}_3) = 5 \text{ M}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; Сигнал при 1625 м.д. относится к  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$

происходит её полное разложение с образованием  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  из-за того, что  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  не содержит оказывающих значительное влияние на состав продукта термолитиза органических фрагментов. Указанные свойства позволяют рассматривать данное соединение в качестве перспективного предшественника для приготовления гетерогенных катализаторов.

**Состав щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III).** Согласно литературным данным, в процессе поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) образуются не только димерный комплекс, выделенный в настоящей работе, но также комплексы с большим количеством центральных атомов. Поскольку все образующиеся формы имеют практически идентичные величины поглощения в ближнем УФ-диапазоне, невозможно определить вклад каждой формы в спектр образующегося в ходе процесса конденсации раствора. В связи с этим возникает необходимость использования разделительных методов, например, капиллярного зонного электрофореза, который был применен в настоящей работе.

Комплексный катион  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  обладает высокой устойчивостью даже в 5M  $\text{HNO}_3$ , и разрушается только при длительном выдерживании (более недели) раствора при комнатной температуре с образованием моноядерных аква- и аква-нитратных комплексов (Рис. 11).

Выделенное соединение хорошо растворяется в воде, спирте и ацетоне, а также не разрушается в них в течение длительного времени. Термический анализ соли в окислительной атмосфере показал, что при температуре выше  $450^\circ\text{C}$

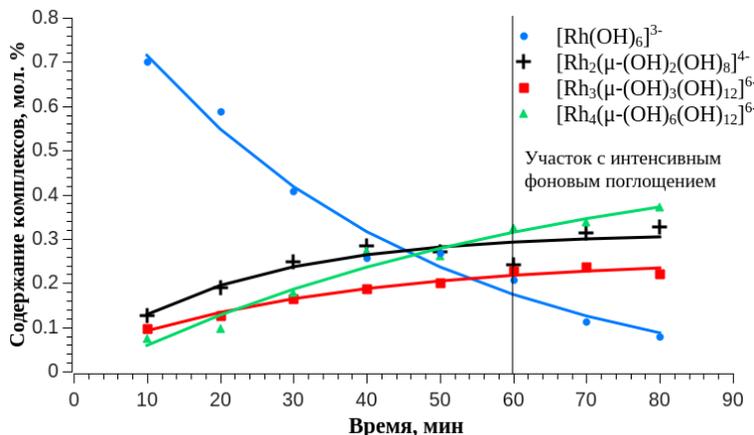


**Рис. 12.** Пример электрофореграммы раствора аквагидрохсокомплексов родия(III) в  $\text{HClO}_4$  и спектры поглощения отдельных фракций  
 Фоновый электролит:  $\text{NaClO}_4$  0.01 M +  $\text{HClO}_4$ , pH = 2.6. Условия анализа: гидродинамическое введение образца 30мбар·10с.; +20 кВ; UV детектирование,  $\lambda = 195$  нм, 25°C

Поскольку высокая концентрация щелочи приводит к разрушению капилляра, а в нейтральной среде образуется малорастворимый гидроксид родия(III), анализ необходимо проводить в кислой среде, в которой родий находится в виде стабильных в течение длительного периода времени аквагидрохсокомплексов (например, более недели в случае  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ , см. Рис. 11). Чтобы не подкислять щелочные растворы напрямую, вначале выделяли в твердую фазу гидросораты(III) стронция, которые, как указано выше, малорастворимы в щелочи, после чего растворяли их в 0.1M  $\text{HClO}_4$ . Полученные растворы анализировались методом капиллярного зонного электрофореза, при этом в качестве подвижной фазы был выбран раствор  $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$  с pH = 2.6 и  $I \approx 0.02$  M, а для детектирования использовали длину волны  $\lambda = 195$  нм, на которой все комплексы имеют практически одинаковый высокий коэффициент экстинкции. Разработка методики анализа кислых растворов аквагидрохсокомплексов родия(III) с помощью капиллярного зонного электрофореза, а также все разделительные эксперименты были выполнены Волчек В.В. (ИНХ СО РАН), что будет подробно описано в ее диссертационной работе.

Быстрое (секунды) осаждение  $\text{Sr}_{(3n-m)/2}[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]$  останавливает процесс конденсации, а дальнейшее растворение в кислоте не приводит к изменению соотношений комплексов различной ядерности из-за их высокой стабильности. Такой подход позволяет косвенно анализировать состав щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) (дальнейшие обсуждения относятся именно к этим формам).

Было обнаружено, что на начальных моментах поликонденсации в растворе содержится четыре формы родия (Рис. 12). Для идентификации мономерного и димерного комплекса (пики 3 и 4 на Рис. 12) были использованы реперные соединения –  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Пики 1 и 2 (Рис. 13) были идентифицированы как  $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$  и  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$  согласно представленным в литературе спектральным данным, а также основываясь на порядке выхода форм из колонки.



**Рис. 13.** Зависимость распределения родия по комплексным формам в растворе с  $C(\text{NaOH}) = 2.0\text{M}$  и  $C(\text{Rh}) = 2.0\text{mM}$  при  $T = 60^\circ\text{C}$  от времени нагревания  
 Условия анализа: фоновый электролит:  $\text{NaClO}_4$   $0.01\text{M}$  +  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{pH} = 2.6$ ; гидродинамическое введение образца  $30\text{мбар} \cdot 10\text{с}$ ;  $+20\text{кВ}$ ; UV детектирование,  $\lambda: 195\text{ нм}$ ,  $25^\circ\text{C}$

Исследование зависимости концентраций найденных комплексов от времени показало, что концентрация  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$  постоянно убывает (Рис. 13), причем при  $C(\text{Rh}) > 2.0\text{ mM}$  кривая расхождения этого комплекса аппроксимируется уравнением реакции первого порядка (Табл. 2). Примечательно, что константа скорости расхождения  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , также как и константа образования полиядерных комплексов, определенная спектрофотометрическим методом, убывают с увеличением концентрации щелочи. Полученные константы были использованы для оценки энергии активации реакции, которая составила  $96 \pm 2\text{ кДж/моль}$ , что сопоставимо с энергией активации для процесса обмена воды в  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ .

Таблица 2  
**Результаты линейной аппроксимации  
 кинетических кривых распада  
 $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , построенных в координатах  
 реакции первого порядка**

$C(\text{NaOH}), \text{M}$	$C(\text{Rh}), \text{mM}$	$T, ^\circ\text{C}$	$k_f \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
2.0	2.0	70	$36 \pm 14$
2.35	2.0	60	$1.11 \pm 0.07$
2.0	4.0	60	$2.2 \pm 0.1$
2.0	2.0	60	$2.3 \pm 0.2$
1.0	2.0	60	$6.4 \pm 0.6$
2.0	2.0	40	$0.13 \pm 0.04$

новном образуется димерный комплекс (Рис. 14). При длительном нагревании щелочных растворов в них образуется неразделяемая смесь высокоядерных гидроксокомплексов с числом атомов родия более 4, которые дают значительный вклад в базовую линию электрофореграмм, в связи с чем поликонденсация на данных этапах не изучалась.

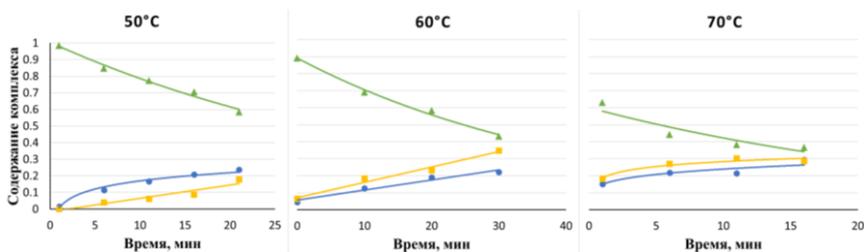


Рис. 14. Состав растворов гидроксокомплексов родия(III) ( $C(\text{Rh}) = 2.0\text{mM}$ ) в 2M NaOH в зависимости от времени выдерживания при различной температуре;

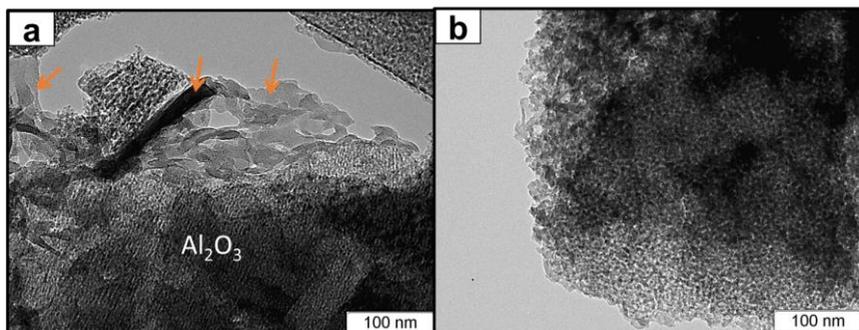
▲  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , ●  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_8]^{4-}$ , ■  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_{12}]^{6-} + [\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$

В завершение, была изучена корреляция между составом щелочного раствора, содержащего смесь гидроксокомплексов родия(III), и его поглощением. Для этого была приготовлена серия растворов  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  ( $C(\text{Rh}) = 2.0\text{mM}$ ) в NaOH различной концентрации (1.0M, 1.5M, 2.0M), которые были выдержаны при комнатной температуре до образования  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ , а затем прогреты при  $T = 60^\circ\text{C}$  до достижения  $D_{250} = 0.27 \pm 0.02$ . Методом капиллярного зонного электрофореза обнаружено, что состав растворов был одинаков в пределах погрешности 15%. Это имеет большую практическую ценность, поскольку дает возможность экспрессно, по сравнению с капиллярным зонным электрофорезом, качественно оценить состав растворов на начальных этапах конденсации, когда доминирующими формами являются гидроксокомплексы с числом ядер от 1 до 4.

**Каталитическая активность гидроксокомплексов родия(III) в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид.** В данной части обсужда-

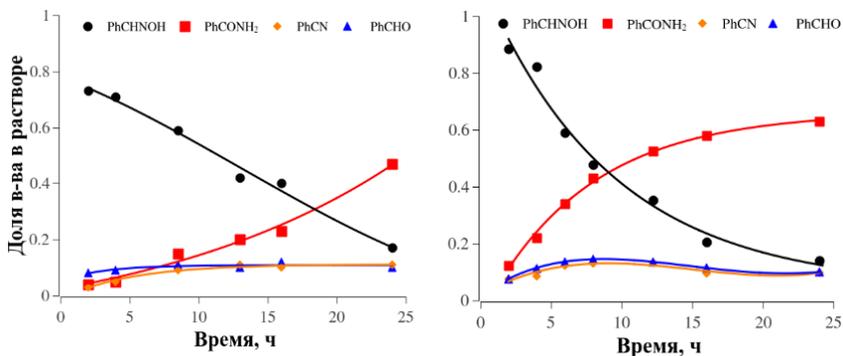
ются результаты тестирования катализаторов на основе гидроксородатов(III) щелочноземельных металлов. В качестве тестовой была выбрана реакция перегруппировки бензальдоксима в бензамид (140°C, H<sub>2</sub>O, 2 мол.% Rh). Нанесение родия проводили путем добавления к суспензии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в щелочном растворе гидроксокомплексов родия(III) соответствующих нитратов M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba). Обнаружено, что активность синтезированных катализаторов M<sub>3</sub>[Rh(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> убывает в ряду Ca > Sr > Ba, поэтому дальнейшие исследования проводили только с гидроксородатами(III) кальция.

Было приготовлено два катализатора, один из которых содержит исключительно [Rh(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-анион (**Катализатор М**), а второй образован смесью со следующим распределением родия по формам: 55% [Rh(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, 20% [Rh<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, 15% [Rh<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>6-</sup>, 5% [Rh<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>6-</sup> и 5% высокоядерные гидроксокомплексы (**Катализатор П**). Анализ катализаторов физико-химическими методами показал, что в **Катализаторе П** смесь гидроксородатов(III) кальция более дисперсная и равномернее распределена по поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по сравнению с частицами Ca<sub>3</sub>[Rh(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> в **Катализаторе М** (Рис. 15).



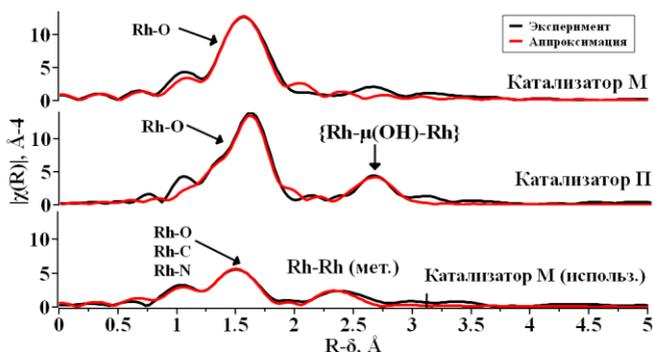
**Рис. 15.** Микрофотографии **Катализатора М** (слева) и **Катализатора П** (справа), полученные методом просвечивающего электронной микроскопии

Тестирование активности показало (Рис. 16), что в первые 8 часов у **Катализатора М** наблюдается активационный период, в ходе которого практически не образуется бензамид. В дальнейшем скорость образования амида постепенно увеличивается, при этом конверсия оксима остается линейной и составляет 2.6%/ч. В случае **Катализатора П** образование амида наблюдается с первых часов реакции, при этом кривая расходования оксима аппроксимируется экспоненциальным затуханием с константой  $k_1 = 8.9 \pm 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ . Величина TOF (Turnover frequency) в первые 8 часов реакции, составила  $1.1 \pm 0.1 \text{ ч}^{-1}$  для **Катализатора М** и  $3.6 \pm 0.1 \text{ ч}^{-1}$  для **Катализатора П**. Через 24 часа протекания реакции, конверсия оксима в случае **Катализатора М** составила 83%, выход амида 47%, а в случае **Катализатора П** – 86% и 63% соответственно.



**Рис. 16.** Зависимость состава реакционной смеси от времени для реакции перегруппировки бензальдоксиа в бензамид с использованием **Катализатора М** (слева) и **Катализатора II** (справа)  
*Условия реакции: 140°C, 100 мг PhCHNOH, 10 мл H<sub>2</sub>O, 2 мол % Rh.*

Изменения, произошедшие с **Катализатором М** после 14 часов функционирования, были изучены с помощью методов EXAFS-спектроскопии (Рис. 17), просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Было установлено, что родий восстанавливается в ходе реакции с образованием кластеров малого размера, а его координационная сфера кардинально изменяется из-за замещения гидроксолигандов на органические молекулы. Также обнаружено, что в отработавшем катализаторе отсутствует кальций, вымывающийся в реакционную среду.



**Рис. 17.** FT-EXAFS К-края Rh с весовым коэффициентом  $k^3\chi(k)$  и результаты аппроксимации, полученные для **Катализатора М**, **Катализатора II** до реакции и отработавшего **Катализатора М** после 14 часов реакции

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

Основываясь на полученных данных был сделан вывод, что более высокая активность **Катализатора П**, преимущественно, связана с высокой дисперсностью активного компонента, способствующей быстрому формированию активных центров и увеличению площади контакта с реакционной смесью, по сравнению с **Катализатором М**. Другим фактором, оказывающим влияние на активность, является наличие комплексов состава  $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]^{3n-m}$  с полиядерной структурой, предорганизованной для формирования активных, кластерных форм родия.

Сравнение активности полученных катализаторов с описанными ранее в литературе  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  нанесенный на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или мезопористые титаносиликаты), показывает сопоставимые значения активности, особенно в случае **Катализатора П**. Преимуществом нанесения гидроксородатов(III) щелочноземельных металлов по сравнению с гидроксидом родия(III) является возможность более точного контроля состава наносимого компонента. С этой точки зрения катализаторы, основанные на гидроксородатах(III) щелочноземельных металлов, являются удобными модельными системами для изучения процессов формирования активных центров катализаторов данного класса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы впервые наиболее полно изучен путь щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III). С теоретической точки зрения, наиболее важным является установление значительного ускорения реакций замещения хлоридных лигандов в координационной сфере родия при наличии в координационной сфере гидроксолиганда. Прикладными аспектами работы являются установление зависимости строения активных центров катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) на их активность и разработка способов контроля их состава. В связи с этим, данная научная работа может быть расширена оптимизацией методик синтеза полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и тестированием их каталитической активности в различных реакциях. Кроме этого, полученная информация о составе щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) может быть использована для приготовления  $\text{Rh}(\text{OH})_3$ , востребованного в гальваностегии, для синтеза бесхлоридных смешаннооксидных систем, а выделенная впервые соль  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  является перспективным предшественником гетерогенных катализаторов.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что в водных растворах щелочей с хлорокомплексами родия(III) протекают два процесса: замещение хлоридных лигандов на гидроксидные и поликонденсация образующихся гидроксокомплексов посредством формирования мостиковых гидроксо-лигандов. При нормальных условиях и достаточно высоких концентрациях щелочи в

- растворе ( $>0.5M$ ) скорость замещения на порядок выше скорости поликонденсации и указанные процессы проходят последовательно.
2. Установлено, что при наличии достаточного избытка щелочи в растворе, замещение хлоридных лигандов в комплексе  $[RhCl_6]^{3-}$  идет до конца, с количественным переходом родия в форму  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , даже при высокой концентрации хлорид ионов в растворе, сравнимой с концентрацией щелочи.
  3. Определена лимитирующая стадия замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в комплексе состава  $[RhCl_6]^{3-}$ , которой является замещение первого хлоридного лиганда. Замещение остальных лигандов совокупно протекает в 15-20 раз быстрее первой стадии. На скорость реакции  $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$  значительное влияние оказывают солевые эффекты.
  4. Установлено, что скорость конденсации  $[Rh(OH)_6]^{3-}$  с образованием полиядерных гидроксокомплексов увеличивается при повышении температуры и концентрации родия, однако сильно замедляется с повышением концентрации щелочи. Даже при непродолжительном нагревании щелочных растворов, содержащих  $[Rh(OH)_6]^{3-}$  протекание реакции поликонденсации приводит к образованию более четырех гидроксокомплексов родия, включая димерный, тримерный и тетрамерный комплексы.
  5. Показано, что установленная взаимосвязь между электронными спектрами поглощения и составом выдержанных щелочных растворов гидроксокомплексов родия(III) позволяет экспрессно контролировать глубину конденсации и, при необходимости, избегать образования крупных полимерных комплексов.
  6. Продемонстрировано, что осаждение как  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , так и полиядерных гидроксокомплексов родия(III), в виде солей с катионами ЩЗМ приводит к количественному извлечению родия из щелочных растворов. Данный подход позволяет осажать гидроксокомплексы родия(III) на различные носители, являясь удобным методом для приготовления гетерогенных катализаторов.
  7. Обнаружено, что в реакции перегруппировки бензальдоксим-бензамид каталитическая активность смеси полиядерных гидроксокомплексов родия и  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , осажденных на оксид алюминия в виде солей ЩЗМ, существенно превышает таковую для катализатора, содержащего только  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ .

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Vasilchenko D.B., Berdyugin S.N., Korenev S.V., O'Kennedy S., Gerber W.J. Spectroscopic and DFT Study of Rh III Chloro Complex Transformation in Alkaline Solutions // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – N 17. – P.10724-10734.

2. Berdyugin S.N., Vasilchenko D.B., Baidina I.A., Korenev S.V., Korolkov I.V. Crystal Structure and Properties of  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *J. Struct. Chem.* – 2018. – V. 59. – N 3. – P. 664-668.
3. Berdyugin S., Volchek V., Asanova T., Kolesov B., Gerasimov E., Filatov E., Vasilchenko D., Korenev S. Benzaldoxime to benzamide rearrangement catalysed by rhodium(III) hydroxocomplexes: The influence of polynuclear species // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. – V. 587. – P. 117242-117250.
4. Volchek V.V., Shuvaeva O.V., Berdyugin S.N., Vasilchenko D.B., Korenev S.V. The study of Rh(III) hydroxocomplexes using capillary zone electrophoresis with a UV-Vis detector: the development of the method // *Dalt. Trans.* – 2019. – V. 48. – N 33. – P. 12707-12712.

**Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:**

1. Berdyugin S.N., Vasilchenko D.B. Substitution of chloride to hydroxide ligands in  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  // ICCBIC-2017. – Smolenice, Slovakia, 4-9 June 2017. P. 22.
2. Бердюгин С.Н., Васильченко Д.Б. Катализ перегруппировки Бекмана гидроксокомплексами родия(III) // АПОХ-2018. – Шерегеш, Россия. 12-16 марта 2018. С. 106.
3. Бердюгин С.Н., Васильченко Д.Б. Разработка метода приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия(III) // Конференция молодых учёных, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана. – Новосибирск, Россия, 24-25 декабря 2018. С. 12.
4. Berdyugin S.N., Volchek V.V., Vasilchenko D.B. Preparation and catalytic activity of rhodium(III) hydroxocomplexes // ICCBIC-2019. – Smolenice, Slovakia, 2-7 June 2019. P. 26.
5. Berdyugin S.N., Volchek V.V., Vasilchenko D.B. Preparation and catalytic activity of rhodium (III) hydroxocomplexes // Mendeleev-2019. – Санкт-Петербург, Россия, 9-12 сентября 2019. С. 230.
6. Бердюгин С.Н., Волчек В.В., Васильченко Д.Б. Синтез и каталитическая активность гидроксокомплексов родия(III) // Черняев-2019. – Москва, Россия, 18-22 ноября 2019. С. 22.

**БЕРДЮГИН Семен Николаевич**

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

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 18.03.2020.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 47

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090