

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

На правах рукописи

ГАРКУЛЬ Илья Александрович

**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ОКСАЛАТЫ Pd И Rh С 3d-МЕТАЛЛАМИ
КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Задесенец Андрей Владимирович

Новосибирск – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Двойные комплексные соли.....	12
1.1.1. Строение комплексных соединений с несколькими металлоцентрами..	13
1.1.2. Термолиз ДКС	16
1.2. Диаграммы состояния двойных металлических систем	23
1.2.1. Системы М–Pd (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)	23
1.2.2. Системы М–Rh (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).....	26
1.3. Каталитические приложения биметаллических систем.....	29
1.3.1. Системы М–Pd (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)	29
1.3.2. Системы М–Rh (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).....	34
1.4. Заключение к литературному обзору.....	38
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1. Приборы, материалы, методики	39
2.2. Синтез соединений.....	41
2.2.1. Серия соединений с Pd	43
2.2.2. Серия соединений с Rh.....	45
2.3. Приготовление нанесенных образцов для каталитических испытаний	52
2.3.1. Системы М–Pd на подложке TiO ₂	52
2.3.2. Система Ni–Rh на подложке Al ₂ O ₃	53
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	55
3.1. Синтез соединений.....	55
3.1.1. Синтез [M–Pd] ⁿ (М = Ba, Mn, Co, Ni, Zn)	55
3.1.2. Синтез Na[Rh(H ₂ O) ₂ Ox ₂]·2H ₂ O и Na ₂ [Rh(H ₂ O)(OH)Ox ₂]·4H ₂ O	59
3.1.3. Синтез (H ₃ O)[Rh(H ₂ O) ₂ Ox ₂]·4H ₂ O.....	64
3.1.4. Синтез K[Rh(H ₂ O) ₂ Ox ₂]·3H ₂ O и K ₂ [Rh(H ₂ O)(OH)Ox ₂]·2H ₂ O.....	64
3.1.5. Синтез [M–Rh] ¹² и [M–Rh] ⁶ (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).....	65
3.2. Строение соединений	68
3.2.1. Кристаллическая структура K ₂ [Co(H ₂ O) ₆] ₂ [PdOx ₂] ₃ ·6H ₂ O	68
3.2.2. Кристаллические структуры [M(H ₂ O) ₆][PdOx ₂]·nH ₂ O (М = Co, Ni)	69
3.2.3. Кристаллическая структура [{Zn(H ₂ O) ₃ (PdOx ₂) } ₂ (μ-H ₂ O) ₂]·4H ₂ O.....	70
3.2.4. Кристаллическая структура { (μ-Ox)Pd(μ-Ox)Mn(H ₂ O) ₃ } _n ·nH ₂ O	72

3.2.5. Кристаллическая структура $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74
3.2.6. Кристаллическая структура $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	76
3.2.7. Кристаллическая структура $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77
3.2.8. Кристаллические структуры $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78
3.3. Термолиз комплексных соединений	81
3.3.1. Термолиз $[\text{Co-Pd}]^{10}$ в атмосфере He	81
3.3.2. Термолиз $[\text{Co-Pd}]^{10}$ в атмосферах H_2 и O_2	87
3.3.3. Термолиз $[\text{Ni-Pd}]^8$ в различных атмосферах	88
3.3.4. Дифрактометрическое изучение термолиза $[\text{Ni-Pd}]^8$ и $[\text{Co-Pd}]^{10}$ <i>in situ</i>	90
3.3.5. Термолиз $[\text{Zn-Pd}]^6$ в различных атмосферах	91
3.3.6. Термолиз $[\text{Mn-Pd}]^4$ в различных атмосферах	91
3.3.7. Термолиз $[\text{Co-Rh}]^{12}$ в различных атмосферах	93
3.3.8. Термолиз $[\text{Ni-Rh}]^6$ в различных атмосферах	95
3.3.9. Термолиз $[\text{Fe-Rh}]^6$ в различных атмосферах	96
3.3.10. Термолиз $[\text{Cu-Rh}]^6$ в различных атмосферах	96
3.3.11. Термолиз $[\text{Zn-Rh}]^6$ в различных атмосферах	98
3.3.12. Термолиз $[\text{Mn-Rh}]^6$ в различных атмосферах	99
3.3.13. Заключение по термическим свойствам	100
3.4. Состав, строение и каталитические свойства продуктов термолиза	102
3.4.1. Измерение каталитической активности M-Pd/TiO_2	102
3.4.2. Электронная микроскопия Ni-Pd/TiO_2	106
3.4.3. XAFS-спектроскопия M-Pd/TiO_2	106
3.4.4. Измерение каталитической активности $\text{Ni-Rh/Al}_2\text{O}_3$	107
3.4.5. Электронная микроскопия $\text{Ni-Rh/Al}_2\text{O}_3$	110
3.4.6. Заключение по каталитическим свойствам	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	115
БЛАГОДАРНОСТИ	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	118
ПРИЛОЖЕНИЯ	131

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ДКС – двойная комплексная соль

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК – инфракрасная спектроскопия

МФП – модуль Фурье-преобразования

НТПК – низкотемпературная паровая конверсия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СНН – элементный С, Н, N-анализ

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

HAADF – high-angle annular dark-field imaging (широкоугольная кольцевая визуализация в темном поле)

K_L – произведение растворимости

ppm – parts per million (миллионная доля; единица измерения, равная 10⁻⁶ от выбранного значения)

RCF – relative centrifugal field (относительное центробежное ускорение)

TOF – turnover frequency (число оборотов; максимальное количество продукта, образовавшегося на одном активном центре за единицу времени)

WHSV – weight hourly space velocity (объемная скорость подачи реакционной смеси)

H₂O_x – щавелевая кислота

NaRh-1 – Na[Rh(H₂O)₂Ox₂]·2H₂O с натрием в октаэдрическом окружении

NaRh-2 – Na[Rh(H₂O)₂Ox₂]·2H₂O с натрием в тригонально-призматическом окружении

[Mn-Pd]⁴ – {(μ-Ox)Pd(μ-Ox)Mn(H₂O)₃}_n·nH₂O

[M-Pd]¹⁰ – [M(H₂O)₆][PdOx₂]·4H₂O (M = Co, Ni)

[Ni-Pd]⁸ – [Ni(H₂O)₆][PdOx₂]·2H₂O

[Zn-Pd]⁶ – [{Zn(H₂O)₃(PdOx₂) }₂(μ-H₂O)₂]·4H₂O

[M-Rh]¹² – [M (H₂O)₂ { (μ-Ox)Rh(H₂O)₂Ox }₂]·6H₂O (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

[M-Rh]⁶ – MRh₂Ox₄·6H₂O (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

ВВЕДЕНИЕ

Наука способна расширить границы каждого государства, не сужая границы соседей, и увеличить благосостояние каждого народа, ничего не забирая у других.

У. Черчилль

Актуальность темы исследования

Дисперсные биметаллические системы широко известны и имеют большое значение в развитии современной промышленности. Невозможно переоценить их вклад в гетерогенном катализе. Но уникальные свойства таких систем зависят не только от состава. Важны размеры частиц и их морфология. И если состав изначально задается, то морфология продукта определяется способом получения. По этой причине существуют строгие ограничения к выбору предшественников, позволяющих добиться как высокой дисперсности, так и необходимой степени гомогенности.

Термическое разложение комплексных соединений, образованных двумя различными металлами, как метод получения искомых биметаллических систем используется многие годы. Очевидным преимуществом является то, что в предшественнике металлы уже перемешаны на молекулярном уровне, что приводит к высокому уровню гомогенности биметаллического продукта. Отдельного внимания заслужили высокодисперсные материалы на базе металлов платиновой группы в связи со своими выдающимися каталитическими характеристиками. Многочисленные исследования направлены на то, чтобы создать материалы с еще более высокой активностью или требующие меньших экономических затрат. Наиболее перспективным решением является добавление к платиновому металлу неблагородного металла. В этом случае даже небольшое улучшение каталитических свойств, в пересчете на одинаковое количество платинового металла, считается перспективным результатом из-за большого ценового различия благородных и неблагородных металлов. Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза координационных соединений,

содержащих одновременно благородные и неблагородные металлы, определению их строения, а также изучению их термических свойств и каталитической активности продуктов термолиза.

Степень разработанности темы исследования

На сегодняшний день получено множество координационных соединений с несколькими различными металлоцентрами, однако из них сравнительно мало комплексов, представленных одновременно 3d-металлами и металлами платиновой группы. Кроме того, в таких координационных соединениях внутренняя сфера преимущественно образована галогенидными и халькогенидными лигандами, что нежелательно для каталитического применения из-за возможности отравления катализатора. Целесообразнее использовать лиганды, обладающие восстановительными свойствами, чтобы проводить разложение не только в восстановительной, но и в инертной атмосфере. Помимо этого, лиганды-восстановители позволяют проводить разложение в меньшем диапазоне температур, что приводит к увеличению каталитической активности металлических продуктов термолиза. Кроме того, если рассматривать данные соединения в качестве предшественников потенциально активных компонентов в каталитических системах, то необходимо наделить их высокой растворимостью. Это позволит легко наносить предшественники на каталитические подложки. В свою очередь, высокую растворимость в воде придает комплексам аква-лиганд. Таким образом, одной из перспективных комбинаций лигандов может являться оксалат-ион и вода. В литературе к моменту начала нашего исследования не было описано ни одного примера гетерометаллического комплекса, содержащего металл платиновой группы, в котором лигандами являются лишь оксалат-ионы и вода. Такие соединения могут выступать эффективными предшественниками биметаллических высокодисперсных функциональных материалов.

Целью работы является получение эффективных предшественников наносплавов Pd и Rh с 3d-металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

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

- разработка методов синтеза новых оксалатных комплексов;
- установление строения полученных соединений;
- изучение термических свойств и характеристика продуктов термолиза в различных атмосферах;
- изучение каталитической активности биметаллических наносплавов в процессах фотоокисления СО и паровой конверсии предельных углеводородов.

Научная новизна работы

Синтезировано и охарактеризовано современными физико-химическими методами 26 новых комплексных соединений палладия и родия с оксалат-ионами в качестве лигандов. Для 19 соединений установлена кристаллическая структура методом РСА. Были установлены закономерности между условиями синтеза и составом новых соединений, а также их строением.

Обсуждаемые соединения являются перспективными предшественниками для получения биметаллических наносплавов М–Pd (М = Mn, Co, Ni, Zn) и М–Rh (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) по причине относительно низкой температуры разложения. Дополнительно вносит свой вклад то, что металлы в предшественниках уже перемешаны на молекулярном уровне.

Исследована каталитическая активность наносплавов М–Pd (М = Co, Ni, Zn) и Ni–Rh в различных процессах. Биметаллические системы с палладием были задействованы в процессе фотокаталитического окисления СО, где показали активность выше, чем у металлического палладия, что объясняется синергетическим эффектом. Биметаллическая система Ni–Rh была задействована в ходе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа (метан 54%, пропан 6% и вода 40%), где уже при 340 °С происходит полная конверсия пропана.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установление закономерностей между условиями синтеза обсуждаемых соединений и их составом является значимым вкладом в область координационной химии и химии платиновых металлов в частности. Разработанные способы получения биметаллических систем и их прекурсоров могут быть использованы для синтеза аналогичных соединений с другими металлами. Каталитическая активность полученных наносплавов выше, чем у их монометаллических аналогов, что позволяет задействовать их в значимых каталитических процессах, таких как фотоокисление СО и низкотемпературная паровая конверсия углеводородов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология и методы работы включают в себя:

- разработку методов синтеза координационных соединений палладия и родия с 3d-металлами;
- выращивание монокристаллов обсуждаемых соединений для РСА;
- исследование реакционных смесей методом ЯМР для изучения превращений и определения состава комплексных форм в растворе;
- каталитические испытания продуктов термолиза полученных комплексных соединений.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированные методики синтеза новых координационных соединений палладия и родия в комбинации с 3d-металлами, содержащие в качестве лигандов воду и оксалат-ионы;
- строение и структурные характеристики полученных соединений;
- закономерности и особенности процессов термического разложения синтезированных соединений;
- способы получения высокодисперсных биметаллических порошков в системах М–Pd и М–Rh путем термолиза в различных атмосферах.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность обсуждаемых результатов подтверждается различными физико-химическими методами, а также их согласованностью с данными других исследований. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, что свидетельствует об их значимости.

Апробация работы

Основные результаты работы по теме диссертации были представлены автором на 5 конференциях: 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2018), 57-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2019), XX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Ольгинка, 2021), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

Публикации результатов работы

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 статьи – в российских журналах и 3 статьи – в международных. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9 докладов.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части. Разработка методик синтеза полученных оксалатных комплексов родия и палладия. Выращивание монокристаллов искомых комплексов для РСА, интерпретация полученных данных ИК- и ЯМР-спектров, ТГА, ДСК и элементного анализа. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации совместно с соавторами и научным руководителем.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

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

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 53 рисунка, 5 таблиц и 4 приложения. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), выводов, заключения, списка цитируемой литературы (147 ссылок) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) 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». Кроме того, работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00693, руководитель А.В. Задесенец) и Российского научного фонда (проект № 21-73-20203, руководитель Е.Ю. Филатов).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Двойные комплексные соли

Гетерометаллические комплексные соединения могут иметь разное строение. В литературе для соединений, содержащих в своем составе одновременно комплексный катион и комплексный анион, встречаются такие названия, как гетероядерные комплексы [1], катионно-анионные соединения [2], бикомплексные соединения [3], двойные комплексные соли [4], а также есть и другие названия. Но как в русскоязычной [5–7], так и в англоязычной [8–12] литературе все чаще стал использоваться последний термин, поэтому далее в работе указанные соединения будут называться двойными комплексными солями (ДКС). Данное определение не только подчеркивает электростатическое взаимодействие между катионом и анионом и возможность электролитической диссоциации, но и говорит о строении частиц, а именно о координационной природе обоих ионов [13]. Дополнительная сложность исходит от того факта, что часть соединений в своей структуре содержит дискретные ионы, позволяя однозначно отнести их к классу ДКС, а у другой части некоторые или все центральные атомы связаны мостиковыми лигандами в общий фрагмент. Тем не менее, способ получения молекулярных соединений и их диссоциация в водном растворе полностью аналогичны ДКС. Поэтому обсуждать все соединения и сравнивать их между собой, за исключением строения, будем с позиции ДКС.

Впервые синтезированы и описаны ДКС были в начале XIX века. Родоначальником таких соединений стала «розовая соль Вокелена» $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ [14]. Позже, в 1828 году, А. Магнусом была получена аналогичная ДКС с платиной, которая впоследствии получила название «зеленая соль Магнуса» и имела состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ [15]. Кроме того, в числе первых опубликованных ДКС находятся такие соединения, как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.V. Rogojski, 1852 г.) [16], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (W. Gibbs, 1857 г.) [17], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{IrCl}_6]_3$ (W. Gibbs, 1865 г.) [18]. Следует отметить, что при становлении такой важной области в неорганической химии, как строение координационных

соединений, А. Вернер в качестве одного из примеров координационной полимерии приводил ДКС $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{RhCl}_6]$ и комплекс, в котором окружение родия состоит из двух типов лигандов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ [19]. Некоторые работы другого выдающегося химика С. Йоргенсена были посвящены ряду соединений общей формулы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}][\text{PtX}_6]$, где в качестве X выступают различные галогены [20]. Одним из химических методов установления строения комплексных соединений Л. А. Чугаевым было предложено осаждение исследуемой части в виде ДКС, содержащей анион $[\text{Ir}(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}_5]^-$, который образует малорастворимое соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}_5]_2$ [21].

С того времени было открыто и опубликовано множество соединений, представляющих собой ДКС, и интерес к такому классу соединений только растет. Отдельно в работах акцентируются структурные особенности соединений и их термические свойства, поскольку ДКС являются эффективными предшественниками для получения биметаллических систем, увеличивающих активность промышленных катализаторов.

1.1.1. Строение комплексных соединений с несколькими металлоцентрами

Структуры многих координационных соединений, состоящие из комплексных катионов и анионов, устроены так, что ионы занимают чередующиеся позиции в кристаллической решетке и связаны между собой только электростатическими взаимодействиями. Сами же ионы по типу координации можно разделить преимущественно на октаэдрические и плоскоквадратные. Таким образом, возможны комбинации октаэдр-октаэдр [22–29], октаэдр-квадрат [30–39] и квадрат-квадрат [40] с различными наборами как лигандов, так и комплексообразователей (рис. 1).

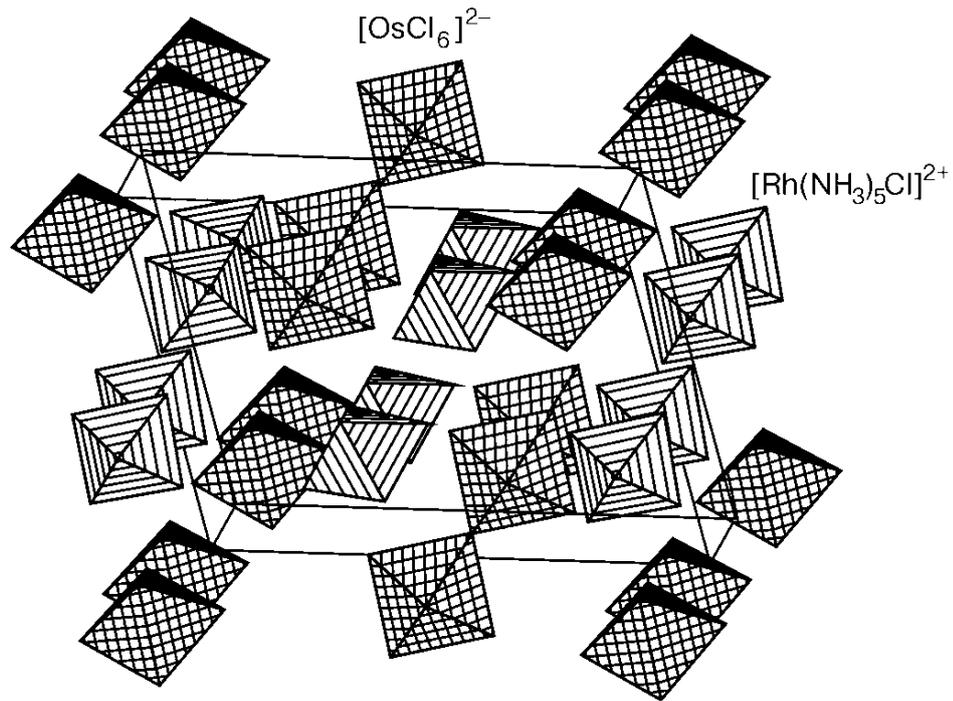


Рисунок 1. Кристаллическая структура $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$ [26].

Нередко встречаются структуры, образованные не дискретными ионами, как это происходит в солях, а мономолекулярными комплексами. В качестве примера можно привести одноядерные комплексы Ni, Cu, Zn и Pd с различными органическими лигандами [41–44]. Также известны комплексы с несколькими металлами в молекуле, такие как $[Cu_3(napxshz)_2(phen)_2]$ [45] (рис. 2) и $[PbCo(NO_2)_3(\mu-OH)_2]_2$ [46].

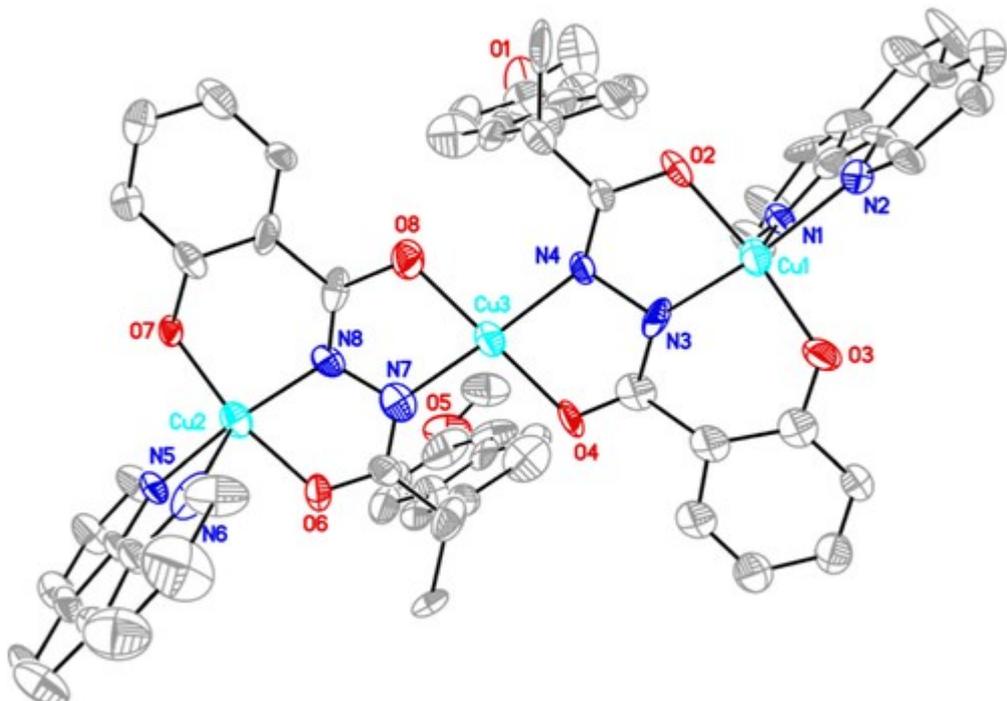


Рисунок 2. Кристаллическая структура $[Cu_3(napxshz)_2(phen)_2]$ [45].

Кроме структур с дискретными ионами или молекулами известны одномерные структуры (1D). Такие структуры обладают цепочечным мотивом. Для реализации такой структуры необходим мостиковый лиганд, который связывает полиэдры между собой через общие вершины или ребра, образуя 1D-полимеры [47]. Образование полимерных цепочек возможно и через формирование связей металл-металл, как в зеленой соли Магнуса (рис. 3), где длина связи Pt–Pt составляет 3.25 Å [48].

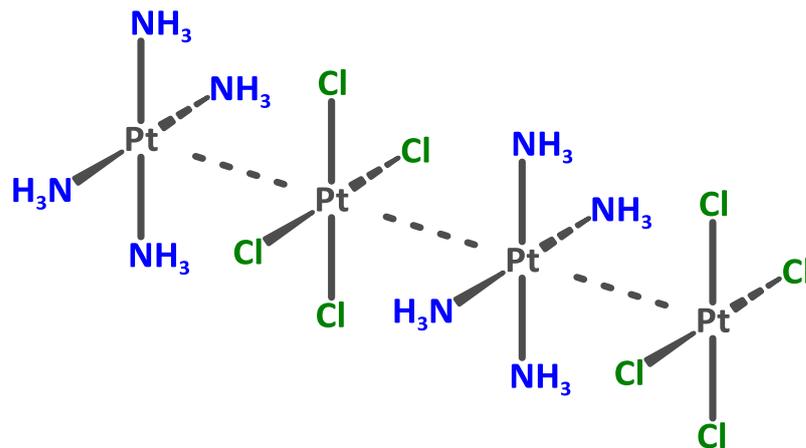


Рисунок 3. Кристаллическая структура $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

При наличии у полиэдров большего количества общих вершин или ребер возможно образование 2D-полимеров. В этом случае кристаллическая структура формируется из слоев (рис. 4) [49].

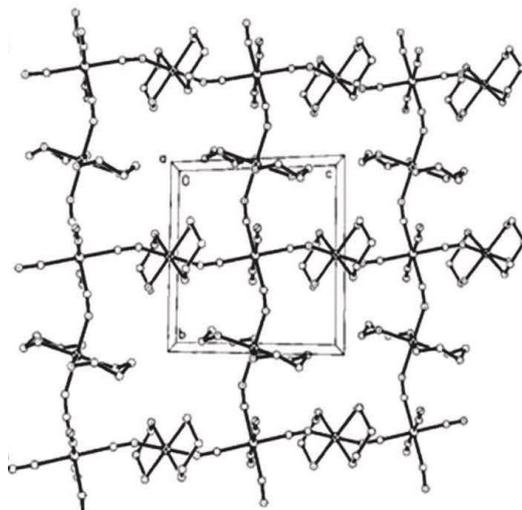


Рисунок 4. Кристаллическая структура $[Ni(tn)_2]_2[Cr(CN)_5(NO)]OH \cdot H_2O$, где *tn* – 1,3-пропандиамин [49].

Самый сложный тип кристаллической структуры координационных соединений с несколькими металлоцентрами – это 3D-полимер. Трехмерный

каркас образуется за счет еще большего количества мостиковых лигандов, где полиэдры связаны не только вершинами или ребрами, но еще и гранями (рис. 5) [50].

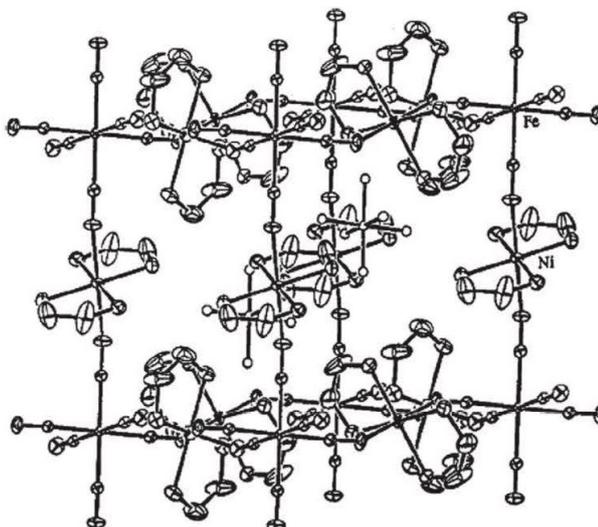


Рисунок 5. Кристаллическая структура $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6](PF_6)_2$ [50].

Подытоживая вышесказанное, можно сделать вывод, что геометрия комплексных частиц и природа лигандов определяют структурный мотив. Это в свою очередь приводит к возможности кристаллизации координационных соединений различного строения.

1.1.2. Термолиз ДКС

При обсуждении термических свойств ДКС важно отметить большое сходство по стадиям термических превращений при переходе от одного соединения к другому [51]. Ход разложения можно разделить на следующие стадии: потеря молекул растворителя из внешней сферы, термоизомеризация и потеря лигандов с последующим восстановлением металлов при наличии внешнего или внутреннего восстановителя, или образованием оксидных фаз в окислительной атмосфере.

подавляющее большинство ДКС получены в водных растворах. Некоторые из них содержат в своем составе гидратную воду, и при их термолизе в первую очередь происходит удаление молекул воды. Аналогично простым солям дегидратация ДКС происходит до 150 °С, причем некоторые соединения теряют

часть воды уже при комнатной температуре. Зачастую вместе с кристаллизационной водой удаляется и координационная [52].

Следующим этапом для некоторых ДКС является термоизомеризация. В этом процессе изменяется внутреннее окружение металлов в комплексах, а именно происходит обмен лигандов между комплексными ионами. Первым соединением, на котором был зафиксирован такой процесс, стала упомянутая выше соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Ее термолиз начинается с того, что при температуре в области $\sim 300^\circ\text{C}$ происходит обмен хлоридом и аммиаком между двумя комплексными ионами, что приводит к изомеризации до *транс*-дихлордиамминплатины(II). Позже данный механизм был изучен более детально (рис. 6), и оказалось, что при нагревании происходит миграция лигандов от одного комплекса к другому в два этапа. Сперва образуется *цис*-изомер, обладающий по-прежнему цепочечным строением, а затем *транс*-изомер, состоящий из дискретных молекул. И так как структура у зеленой соли Магнуса цепочечная, то реакция изомеризации не требует радикального изменения структуры [53].

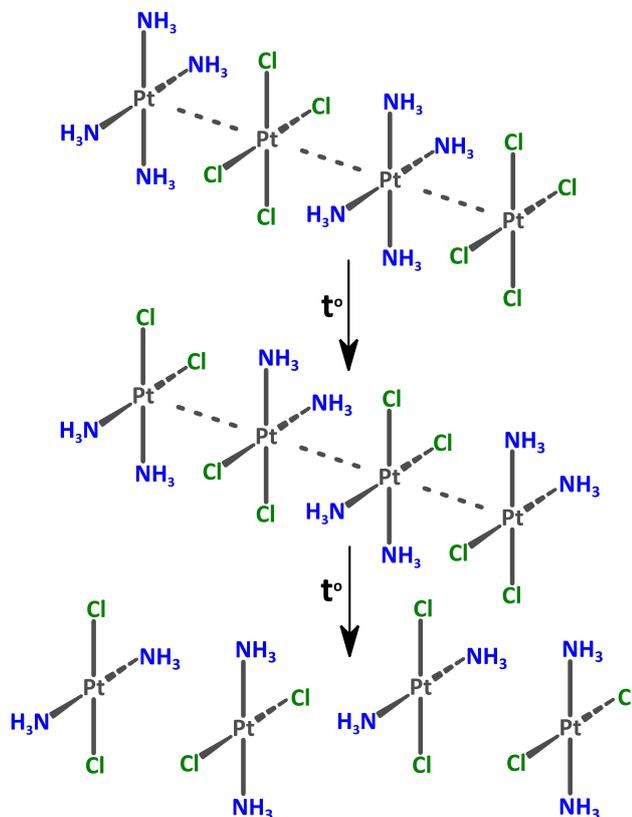


Рисунок 6. Изомеризация соли Магнуса до *транс*-дихлордиамминплатины(II).

Термоизомеризация характерна для плоскоквадратных и октаэдрических комплексов с различными лигандами, где возможно образование более устойчивой изомерной формы. Большое количество примеров внедрения во внутреннюю сферу лигандов извне можно увидеть на примере перегруппировки Андерсона [53]. Впервые эта перегруппировка была продемонстрирована в ходе разложения гексахлороплатината(IV) пиридиния $(\text{PyH})_2[\text{PtCl}_6]$ до $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_4]$ и HCl Томасом Андерсоном.

После удаления молекул растворителя и перераспределения лигандов происходит удаление последних. Температура этого процесса зависит от природы самих лигандов. Так, если внутренняя сфера образована молекулами, легко переходящими в газообразное состояние, или лигандами, проявляющими ярко выраженные восстановительные свойства, температура разрушения координационной сферы существенно меньше.

Иногда возможна потеря лигандов только из одного комплекса и обмен оставшихся лигандов между двумя металлами, в том числе с образованием полимерных соединений. В ряде случаев данные процессы могут сопровождаться изменением степеней окисления. При дальнейшем нагревании идет одновременное разложение катионной и анионной частей, причем эти процессы непосредственно влияют друг на друга и часто сопряжены между собой. Этот этап является самым значимым в процессе разложения, поскольку именно от него зависит степень гомогенности биметаллического продукта. При восстановлении металлы могут выделяться на различных стадиях термолиза, после чего происходит их взаимное растворение с образованием твердых растворов или интерметаллидов.

Влияние атмосферы

Термические свойства любого соединения могут быть отличны в различных атмосферах. ДКС в большей части не стали исключением, в связи с чем рассмотрим термолиз в разных атмосферах. Классически изучают процессы разложения в трех

типах атмосфер: окислительная (воздух, кислород), инертная (гелий, аргон, азот) и восстановительная (водород).

Окислительная атмосфера интересна тем, что термолиз в ней протекает так же как процесс разложения на воздухе, то есть в реальных условиях. В окислительной атмосфере преимущественно образуются оксидные фазы, но при наличии у прекурсора галогенид-ионов возможно образование галогенидных фаз, что кардинально расходится с первоначальной задачей получения биметаллических систем.

Инертная атмосфера позволяет изучить процесс разложения ДКС без химического влияния извне. В этом случае состав продуктов зависит только от природы металлов и лигандов. Благородные металлы, если это возможно, восстанавливаются намного легче других более активных металлов. Однако для этого нужен лиганд-восстановитель (NH_3 , Ox^{2-} ...), тогда в ходе термолиза образуется металлическая фаза. В случае, когда лиганд не обладает ярко выраженными восстановительными свойствами (NO_2^- , Cl^- , Br^- ...), продуктами являются оксиды и/или галогениды.

При изменении атмосферы с инертной на восстановительную происходит образование металлических продуктов. Причем, в зависимости от выбора металлов, возможно получение как твердых растворов, так и интерметаллидов, а кроме того, и образование полифазной системы при наличии области, в которой металлы ограниченно смешиваются. Справедливо будет заметить, что при выборе восстановительных лигандов инертная атмосфера позволяет получать такой же набор продуктов. Но в восстановительной атмосфере, в отличие от инертной, процесс восстановления протекает легче (при меньших температурах), особенно при наличии благородного металла, который, выделившись в элементарное состояние, промотирует процесс дальнейшего восстановления неблагородного металла.

Термическое разложение простых оксалатов и оксалатных комплексов

Поскольку тема диссертационной работы непосредственно связана с оксалатными комплексами, то требуют отдельного рассмотрения работы, посвященные термическому разложению в инертной атмосфере простых оксалатов и оксалат-ионов в составе ДКС. В обзоре [54] подробно изучены процессы разложения свыше двадцати оксалатов, которые по образующимся продуктам можно разделить на три типа.

Первый тип – когда при разложении оксалат-ион восстанавливает катион до металла. Это возможно в том случае, когда СО, образующийся при разложении оксалата, способен восстановить оксид соответствующего металла до элементарного состояния. Примером таких соединений являются оксалаты Со, Ni, Cu, Cd, Sn и Pb, то есть оксалаты металлов низкой активности.

Вторым типом являются оксалаты металлов, которые разлагаются с образованием СО, СО₂ и оксида соответствующего металла, поскольку их дальнейшее восстановление до металлического состояния с помощью СО термодинамически запрещено. Ко второму типу относятся оксалаты таких металлов, как Mg, Al, Cr, Mn и Zn. Заслуживают отдельного упоминания оксалаты Sb, Bi и Fe, процесс разложения которых протекает с образованием смеси металла и его оксида. Это объясняется тем, что несмотря на отрицательное изменение энергии Гиббса данного процесса, оно все равно достаточно мало, а кроме термодинамической составляющей, важную роль в этом случае играет кинетическая, которая не позволяет количественно проходить процессу восстановления металлов.

К последнему типу относят оксалаты, которые разлагаются до карбоната соответствующего металла. Это происходит по причине того, что оксиды наиболее активных металлов, при температуре разложения их оксалата, реагируют с СО₂, образуя термодинамически более устойчивые карбонаты. Одними из примеров

последнего типа являются оксалаты щелочных и щелочноземельных металлов, а именно Li, K, Na, Ca, Sr и Ba.

Переходя к биметаллическим системам, важно отметить, что присутствие благородного металла способно оказать серьезное влияние как на ход термолиза, так и на состав конечных продуктов. В частности, при термолизе оксалата цинка $ZnOx$ не происходит восстановление цинка до элементарного состояния. Но если рассмотреть ДКС, содержащие оксалат, цинк и металл платиновой группы, то в инертной атмосфере все же происходит восстановление обоих металлов. В работе [55] было показано, что разложение ДКС состава $[M(NH_3)_4][Zn(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Pd, Pt$) (рис. 7) приводит к образованию термодинамически более устойчивых интерметаллидов $ZnPd$ и $ZnPt$ соответственно, причем происходит это как в восстановительной, так и в инертной атмосфере.

В той же работе [55] изучается процесс термолиза аналогичных солей, в которых Zn заменен на Ni, $[M(NH_3)_4][Ni(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Pd, Pt$), где конечными продуктами являются в случае Pd неупорядоченный твердый раствор $Ni_{0.5}Pd_{0.5}$, а в случае Pt – интерметаллид $NiPt$. В инертной атмосфере на первой ступени разложения происходит полная дегидратация в одну ступень, после чего происходит потеря аммиака и восстановление обоих металлов (рис. 7).

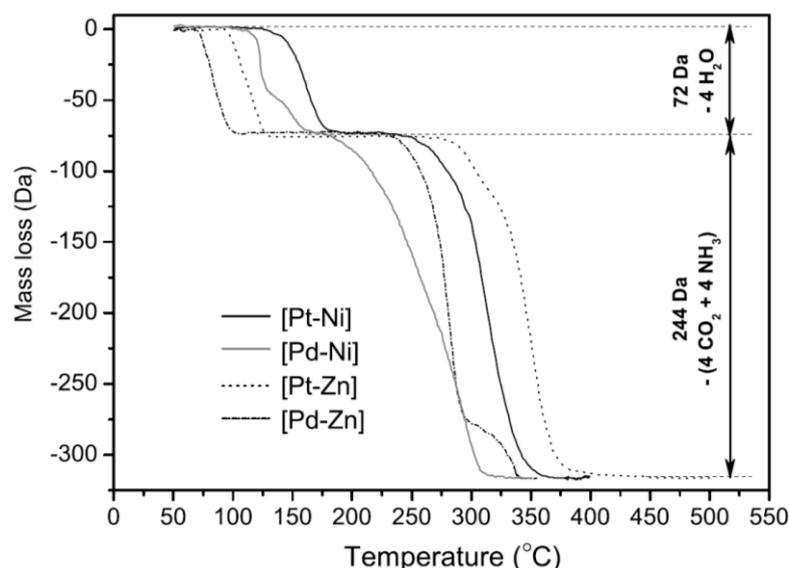


Рисунок 7. Кривые разложения $[M(NH_3)_4][M'(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Pt, Pd; M' = Zn, Ni$) в атмосфере He [55].

В случае солей с кобальтом, а именно $[M(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$), наблюдается сильное сходство по отношению к никелевым системам в работе [55]. К примеру, стадийность процессов, которая состоит снова из двух частей – дегидратации и восстановления металлов с потерей лигандов. В случае с Pd образуются твердые растворы $\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ во всем интервале температур, а в случае системы Co–Pt образуется твердый раствор во всем интервале, исключая область от 400 до 800 °C [56].

Отдельного внимания заслуживают и другие аммиачные и оксалатные соединения состава $[M(\text{NH}_3)_4][\text{CuOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$), которые были получены и исследованы авторами работы [57]. Независимо от выбора атмосферы: окислительной, инертной или восстановительной – первой стадией является дегидратация, а вслед за ней происходит восстановление металлов и, в случае атмосферы He или H_2 , образование полифазных биметаллических систем, которые гомогенизируются при дальнейшем нагревании, а в случае разложения на воздухе, после стадии восстановления происходит увеличение массы образца за счет окисления кислородом воздуха. В обсуждении термолиза аммиачно-оксалатных ДКС, состоящих из благородного и неблагородного металлов, следует отметить работу [58], авторы которой изучали ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MOx}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{CoOx}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В инертной атмосфере изучаемые в этой работе ДКС разлагаются одинаковым образом, но в разных температурных интервалах, а именно, после стадии потери воды в случае $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{CrOx}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит сопряженное восстановление металлов в области 200–250 °C в две ступени. В случае $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{FeOx}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ процесс восстановления происходит с меньшим экзоэффектом, и металлическая фаза образуется в области 250–400 °C с практически линейной потерей массы. Переходя к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{CoOx}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нужно отметить, что процесс восстановления Pt и Co происходит в интервале 275–410 °C, но с более резким уменьшением массы образца, причем в одну стадию.

1.2. Диаграммы состояния двойных металлических систем

Рассматривая такие объекты, как биметаллические системы, можно их классифицировать самыми различными способами. Наиболее важными критериями в рамках нашей работы являются фазовый состав и размер частиц. Под фазовым составом подразумевается возможность образования однофазных систем – твердых растворов или интерметаллидов, либо наоборот, об образовании полифазных систем. Другими словами, необходимо рассмотреть, какие металлы способны растворяться в друг друга, а какие нет. Наиболее простой способ классифицировать частицы по их размерам представлен в коллоидной химии, где различают ультрадисперсные (1–10 нм), высокодисперсные (10 нм – 1 мкм) и грубодисперсные системы (1–100 мкм). Размеры частиц определяются способами получения. В частности, для термолиза важна конечная температура разложения, поскольку нагревание зачастую приводит к укрупнению частиц.

1.2.1. Системы М–Pd (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Металлический палладий обладает ГЦК решеткой ($Fm\bar{3}m$) во всем интервале температур до температуры плавления. В большей степени смешивается с металлами, имеющими аналогичную кубическую решетку. Все диаграммы биметаллических систем М–Pd (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) приведены на рис. 8 [59, 60].

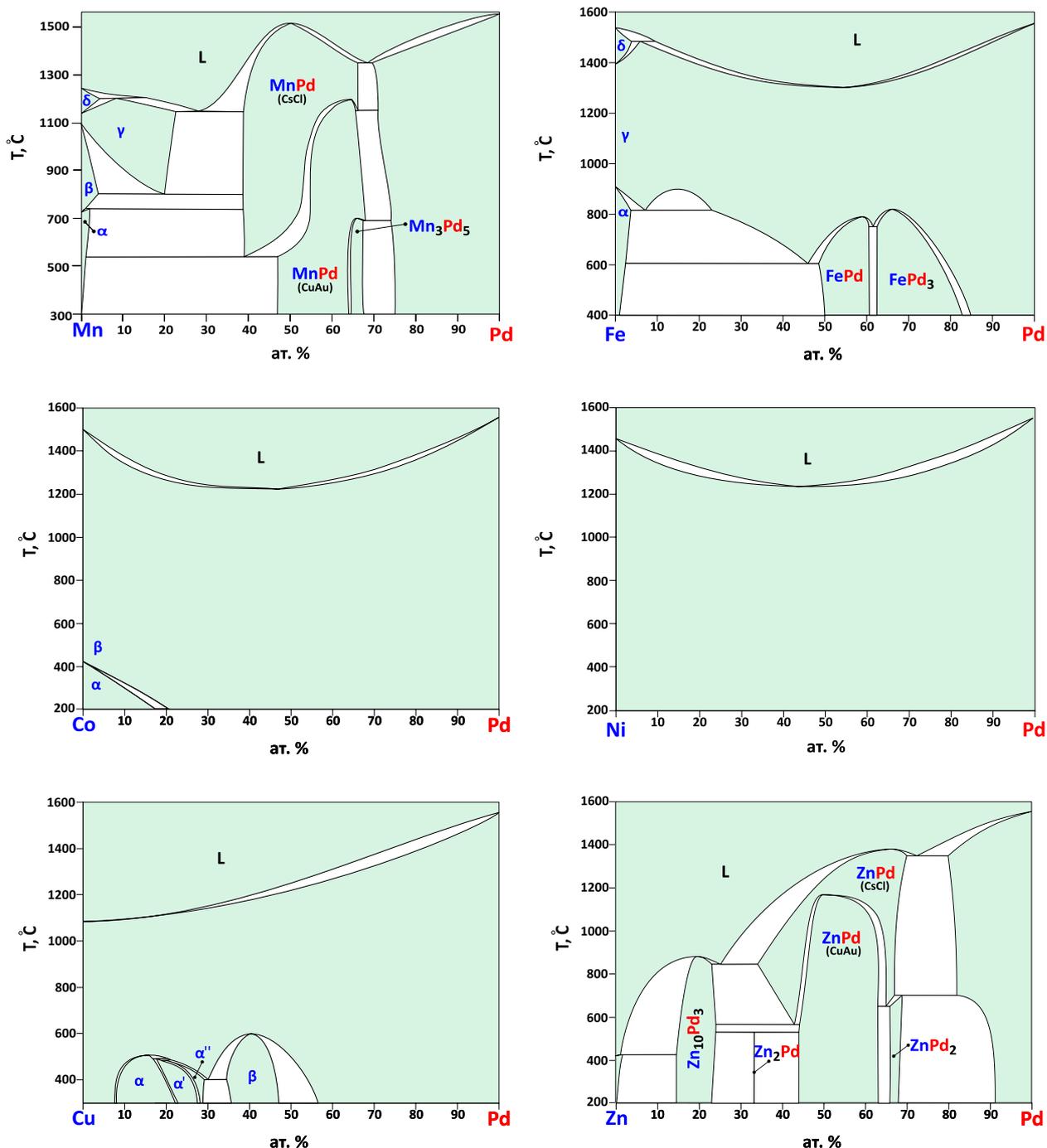


Рисунок 8. Фазовые диаграммы биметаллических систем $M\text{-Pd}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

Диаграмма системы Mn-Pd имеет эвтектический тип с ограниченными областями твердых растворов. Марганец имеет 4 полиморфные модификации: α ($I43m$), β ($P4_132$), γ ($Fm\bar{3}m$) и δ ($Im\bar{3}m$); причем α , γ и δ являются кубическими, а β – тетрагональной. Неупорядоченные твердые растворы, обозначенные как α , β , γ и δ , имеют структуру α , β , γ и δ марганца соответственно. Область, начинающаяся с ~ 75 ат. % по Pd, соответствует неупорядоченному твердому раствору со структурой Pd. Интерметаллид MnPd в зависимости от температуры имеет две различные

структуры. При более высокой температуре это структура CsCl ($Pm\bar{3}m$), при более низкой – CuAu ($P4/mmm$). Кроме областей существования интерметаллидов MnPd имеется область, принадлежащая фазе интерметаллида Mn_3Pd_5 со структурным типом Ga_3Pt_5 ($Cmmm$).

В системе Fe–Pd образуется непрерывный ряд твердых растворов, а также два интерметаллида. Железо само по себе имеет 4 полиморфные модификации α ($Im\bar{3}m$), β ($Im\bar{3}m$), γ ($Fm\bar{3}m$), δ ($Im\bar{3}m$). На диаграмме умышленно не указана β модификация, поскольку она отличается от α лишь небольшим изменением параметров ОЦК решетки и магнитными свойствами. В то время как α -Fe – ферромагнетик, β -Fe обладает парамагнитными свойствами. Неупорядоченные твердые растворы, обозначенные как α , γ и δ , имеют структуру α , γ и δ железа соответственно. Наибольшая область гомогенности γ -Fe и Pd объясняется тем, что оба металла имеют ГЦК решетку. Также в этой системе существуют области, принадлежащие фазам интерметаллидов FePd (CuAu, $P4/mmm$) и $FePd_3$ (Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$).

Для кобальта известны α ($P6_3/mmc$) и β ($Fm\bar{3}m$) модификации. В системе Co–Pd образуется непрерывный ряд неупорядоченных твердых растворов на базе α и β кобальта соответственно. Причем наибольшая область на базе β -Co объясняется одинаковой с палладием решеткой. Данные о интерметаллидах CoPd (CuAu, $P4/mmm$) и $CoPd_3$ (Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$) в этой системе в литературе присутствуют [59], однако, за неимением подтверждения других групп исследователей, в базах данных эти соединения не указывают.

Ni и Pd образуют непрерывный ряд твердых растворов. Это происходит из-за того, что оба металла имеют ГЦК решетку и достаточно мало различаются по атомным радиусам. Кроме того, для неограниченной растворимости важным условием выступает схожее электронное строение, что зачастую наблюдается для элементов, находящихся в одной группе.

Диаграмма состояния Cu–Pd характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Кроме того, имеет место образование интерметаллидов: α – прототип Cu_3Au ($Pm\bar{3}m$), α' – Cu_3Pd ($P4/mmm$), α'' – марказит FeS_2 ($Pnmm$), β – CsCl ($Pm\bar{3}m$). Исследованы два перитектоидных равновесия «неупорядоченный твердый раствор + $\alpha = \alpha'$ » при температуре 495 °С и «неупорядоченный твердый раствор + $\alpha' = \alpha''$ » при 475 °С с образованием длиннопериодных сверхструктурных фаз в областях α' и α'' [59]. В дополнение к этому в работе [61] были уточнены и скорректированы границы существования некоторых из обсуждаемых фаз, при том, что длиннопериодическая фаза α'' в представленной работе не обнаружена, из чего можно сделать вывод о том, что она не является равновесной.

Система Zn–Pd из всех обозреваемых биметаллических систем с палладием образует наибольшее количество интерметаллидов. Чистый цинк имеет гексагональную упаковку, что не создает предпосылок к смешиванию с палладием. Однако существуют области неупорядоченных твердых растворов как на основе кубического палладия ($Fm\bar{3}m$), так и на основе гексагонального цинка ($P6_3/mmc$). Кроме областей на основе чистых металлов, в системе Zn–Pd образуются следующие интерметаллиды: $\text{Zn}_{10}\text{Pd}_3$ (прототип Zn_8Cu_5 , $I\bar{4}3m$), ZnPd , который аналогично MnPd при более высоких температурах имеет строение CsCl ($Pm\bar{3}m$), а при низких – CuAu ($P4/mmm$), ZnPd_2 (прототип Co_2Si , $Pm\bar{3}m$), а также Zn_2Pd (прототип PbO , $Cmmm$), который имеет крайне узкую область гомогенности.

1.2.2. Системы M–Rh (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Металлический родий, аналогично палладию, обладает ГЦК решеткой ($Fm\bar{3}m$). В большей степени смешивается с металлами такого же строения. Все диаграммы биметаллических систем M–Rh (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) приведены на рис. 9 [59, 60, 62].

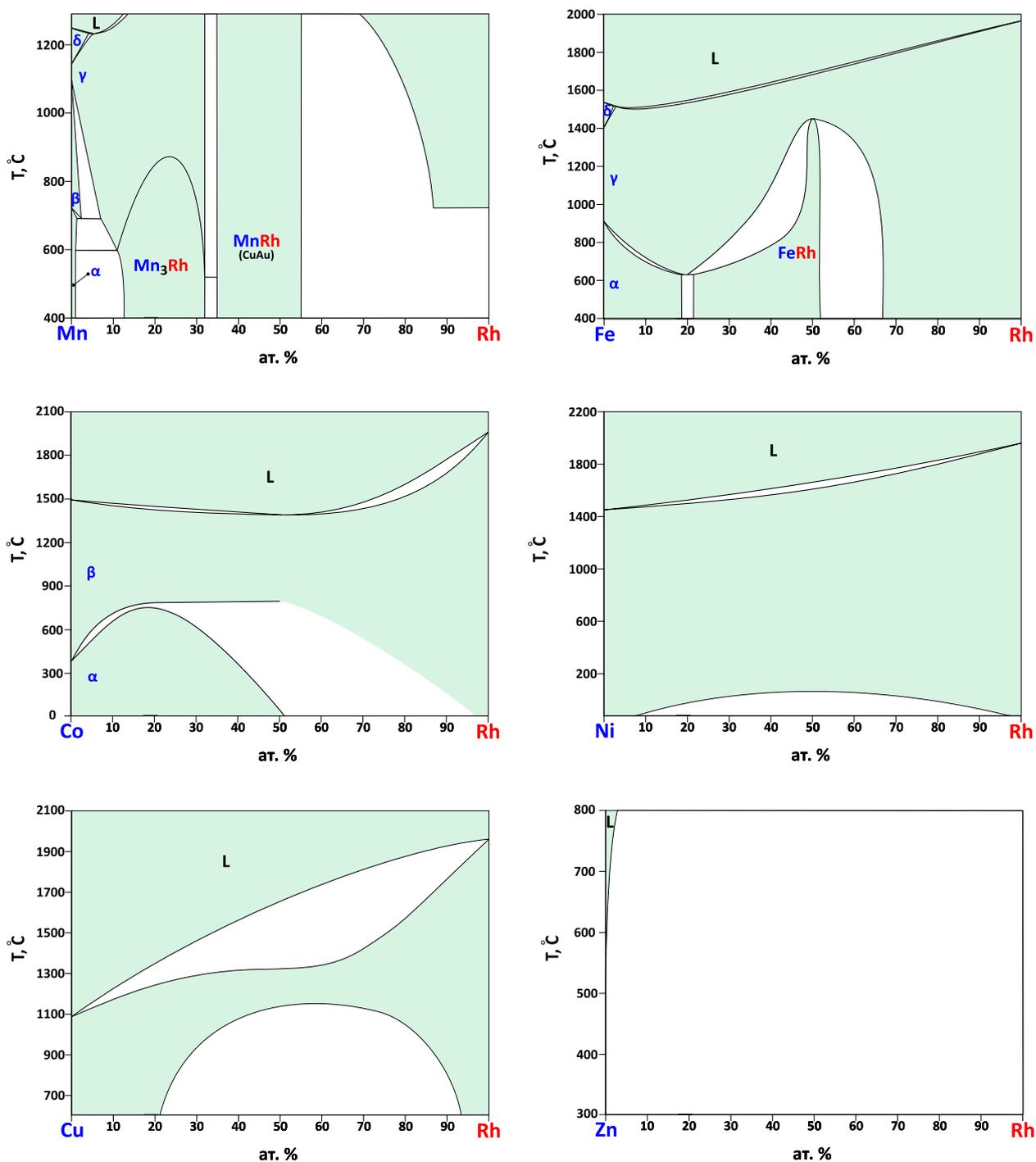


Рисунок 9. Фазовые диаграммы биметаллических систем M – Rh ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$).

Аналогично системе Mn – Pd , в системе Mn – Rh неупорядоченные твердые растворы, обозначенные как α , β , γ и δ , имеют структуру α , β , γ и δ марганца соответственно. Фазовая диаграмма Mn – Rh на сегодняшний день до конца не изучена, поэтому точная граница, разделяющая неупорядоченный твердый раствор γ и область существования интерметаллида Mn_3Rh (Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$), не установлена. Кроме того, не уточнены границы неупорядоченного твердого раствора богатого по родию ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$. Интересное сходство с системой Mn – Pd заключается в том,

что родий с марганцем также образует интерметаллид $MnRh$, который имеет низкотемпературную и высокотемпературную модификации. При более высокой температуре это структура $CsCl$ ($Pm\bar{3}m$), при более низкой – $CuAu$ ($P4/mmm$).

Система $Fe-Rh$ характеризуется непрерывным рядом твердых растворов в области между $\gamma-Fe$ и Rh при высоких температурах. При этом имеются две области неупорядоченных твердых растворов на основе $\alpha-Fe$ и область существования интерметаллида $FeRh$ (прототип $CsCl$, $Pm\bar{3}m$).

Равновесная диаграмма системы $Co-Rh$ до конца не изучена. Гипотетическая диаграмма состояния представляет непрерывный ряд твердых растворов между Rh и $\beta-Co$, легкость смешивания которых объясняется одинаковой ГЦК решеткой ($Fm\bar{3}m$). Кроме того, наблюдается область неупорядоченного твердого раствора на основе $\alpha-Co$ ($P6_3/mmc$).

Система $Ni-Rh$ характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов с ГЦК решеткой.

Между Cu и Rh образуется при кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов, который при понижении температуры до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ расслаивается на два твердых раствора, богатых по меди и родию соответственно. При дальнейшем понижении температуры область расслоения увеличивается.

Диаграмма состояния $Zn-Rh$ не построена. В работе [63] имеются данные об образовании интерметаллидных фаз $Zn_{11}Rh_2$ (Cu_5Zn_8 , $I\bar{4}3m$), $Zn_{13}Rh$ ($Zn_{13}Co$ $C2/m$) и $ZnRh$ ($CsCl$, $Pm\bar{3}m$). Стоит подчеркнуть, что, несмотря на крайне низкую растворимость цинка и родия друг в друге, объясняемую разностью кристаллических решеток, образование интерметаллидов и твердых растворов возможно.

Таким образом, биметаллические системы с Rh изучены не полностью, поскольку исследования затруднены из-за очень низкой диффузии этого тугоплавкого металла.

1.3. Каталитические приложения биметаллических систем

Платиновые металлы получили повсеместное применение в качестве катализаторов, и для большинства этих элементов данная отрасль составляет главную статью их мирового потребления. Тем не менее, благодаря своим уникальным свойствам, они сохраняют высокий потенциал для новых каталитических приложений.

Среди наиболее востребованных производств можно выделить процессы нефтепереработки, автокатализаторы и реакции тонкого органического синтеза. Например, использование Pt в этих направлениях превышает 70%, использование Pd – более 90%, а Rh, Ir и Ru почти полностью задействуются как активные компоненты в каталитических системах [64, 65]. Ввиду такого активного использования платиновых металлов, большое количество исследований направлено на то, чтобы заменить платиновые металлы на неблагородные, что связано с высокой стоимостью первых. Даже если неблагородные металлы проигрывают по параметру каталитической активности в разы, то это полностью компенсируется их ценой. Все же для многих процессов такая замена труднореализуема, в связи с чем необходимо использовать платиновые металлы с максимальной эффективностью. Внедрение второго металла может приводить к увеличению как селективности, так и активности относительно монометаллического аналога за счет кооперативного эффекта свойств [66–68]. В этой главе рассмотрим различные каталитические приложения биметаллических систем M–Pd и M–Rh, где в качестве M выступают металлы 3d-ряда от марганца до цинка.

1.3.1. Системы M–Pd (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Mn–Pd. Этилен в промышленности производится крекингом углеводородов с водяным паром и является одним из широко используемых мономеров. Этиленовая фракция содержит до двух процентов ацетилена, являющегося каталитическим ядом в процессах полимеризации и требующего предварительного

удаления. И в сравнении с чистым Pd, традиционно используемым в обсуждаемом процессе, биметаллический катализатор Mn–Pd проявляет более высокую активность и селективность в процессе селективного гидрирования ацетилена до этилена [69].

Наноразмерные Mn–Pd катализаторы в цеолитовой оболочке показали свою эффективность в процессе дегидрирования муравьиной кислоты и обратном процессе восстановления водородом диоксида углерода, что позволяет создать альтернативные способы получения и хранения водорода [70].

Fe–Pd. Селективное гидрирование алкинов до алкенов является ключевым этапом в синтезе многих важных продуктов нефтехимической промышленности. Авторы в работе [71] исследовали процесс гидрирования в мягких условиях и зафиксировали более высокую активность и селективность биметаллического продукта относительно чистого палладия.

В процессе алкилирования большого ряда ароматических аминов одноатомными спиртами биметаллическая система Fe–Pd проявила себя как эффективный катализатор [72]. Принцип действия основан на том, что сперва происходит дегидрирование спиртов, при этом водород переходит к металлу. Образующиеся альдегиды вступают в реакцию конденсации с аминами, и образующиеся имины восстанавливаются водородом с металла (рис. 10). Данный подход, усовершенствованный катализатором на основе двух металлов, может быть еще более успешно реализован в тонком органическом синтезе.

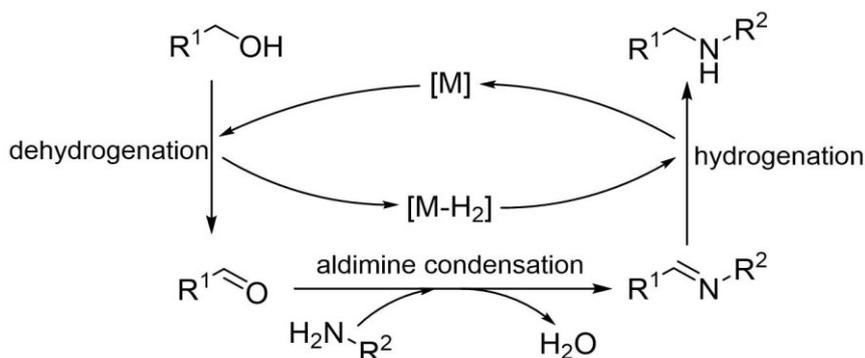


Рисунок 10. Каталитическая схема алкилирования аминов [72].

Важным процессом в органической химии является восстановление двойных связей и ароматических систем. Было показано, что в гидротермальных условиях биметаллический катализатор Fe–Pd значительно увеличил величину TOF (максимальное количество продукта, образовавшегося на одном активном центре за единицу времени) относительно своего монометаллического аналога [73].

Биотопливные добавки, в частности фурановые производные, можно получить в результате конденсаций и гидрирования. Из глюкозы, фруктозы и других гексоз в кислой среде легко образуется 5-гидроксиметилфурфурол. Для дальнейшего селективного гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола хорошо себя зарекомендовала биметаллическая система Fe–Pd, дающая селективность выше 95% [74].

Co–Pd. Процесс селективного гидрирования ацетилена изучался также в присутствии системы Co–Pd. В работе [75] продемонстрировано преимущество наночастиц CoPd над чистым палладием по степени селективности.

Производство замещенных ариламинов с помощью процессов каталитического гидрирования нитроаренов является эффективной синтетической стратегией. Такой подход позволяет получать ряд соединений, являющихся строительными блоками для получения молекул, представляющих фармацевтический интерес. Долгое время каталитическая составляющая базировалась на благородных металлах, однако по показателю активности и селективности лучше себя проявили биметаллические катализаторы, где к благородному металлу добавлен неблагородный, что показано в исследовании [76], где изучалась система Co–Pd.

Каталитическое окисление CO является важным процессом, осуществляемым при очистке выхлопных газов автомобилей, при удалении следовых количеств CO из водородного топлива и в ряде других процессов. В работе [77], помимо того, что зафиксировали биметаллическую синергию наночастиц $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$, наблюдали эффект трансформации, который невозможен для

металлического палладия: воздействие CO побуждает атомы Pd мигрировать к поверхности, в то время как воздействие O₂ оказывает обратный эффект. За счет такой сегрегации удастся уменьшить температуру полного превращения CO.

Ni–Pd. Использование синтез-газа в химической промышленности получило широкое распространение, поскольку в настоящее время он используется в качестве основного сырья для производства экологически чистого синтетического топлива, в частности – метанола. Осуществляется это посредством синтеза Фишера-Тропша. Непосредственно синтез-газ получается в том числе паровой конверсией метана – дешевого и доступного компонента природного газа. Катализаторы на основе никеля сравнимы по активности с благородными металлами в данном процессе, однако быстрая дезактивация никеля из-за зауглероживания ограничивает их использование. В работе [78] показано, что добавление палладия к никелю приводит к существенному увеличению конверсии метана, а вместе с этим – к уменьшению количества осажденного углерода по сравнению с чистым никелем.

Играет значительную роль также и сухая конверсия метана с целью получения водорода. В этом случае биметаллический катализатор снова демонстрирует более высокую степень конверсии [79].

Водород возможно получать и другими способами, в том числе *in situ*, и сразу использовать в различных процессах восстановления. Так, для решения этой задачи был изучен процесс конверсии тетралина [80]. Полученный водород сразу направляется на восстановление олеиновой кислоты, которая может быть использована в дальнейшем в качестве топлива. Было зафиксировано преимущество системы Ni–Pd над чистыми металлами как на стадии дегидрирования тетралина, так и при восстановлении олеиновой кислоты.

В последнее время поисками альтернативных источников энергии стимулируется развитие добычи лигниноцеллюлозной биомассы, использующейся как биотопливо и биокompозитный материал. Работа [81] посвящена

каталитическому гидрогенолизу нативного лигнина до производных фенола, где был зафиксирован более высокий выход при использовании биметаллического катализатора Ni–Pd относительно чистых металлов.

Зарекомендовавшие себя в тонком органическом синтезе реакции кросс-сочетания по сей день модернизируются как со стороны выбора функциональных групп, так и со стороны подбора катализаторов. К примеру, авторы исследования [82] показали эффективность различных «core-shell» наночастиц в системе Ni–Pd в реакции кросс-сочетания, которые повышают выход реакции до 95%, в то время как выход с использованием металлического палладия достигает только 60%.

Cu–Pd. Реакции конденсации важны, по причине того, что в них формируются новые связи C–C, и образуются соединения с более высокой молекулярной массой. Палладий выступает активным катализатором таких процессов, хотя в этом случае допускается нежелательное декарбонилирование продукта. В случае же интерметаллида Cu_3Pd резко снижается степень декарбонилирования, а значение каталитической активности сохраняется [83].

Имины являются важнейшими блоками для синтеза красителей, ароматизаторов, фармацевтических препаратов и полимерных соединений. Один из способов получения иминов – окисление аминов. Так, на интерметаллиде CuPd происходит окисление различных аминов с ароматической системой в альфа-положении до соответствующих иминов. При этом селективность и степень превращения при использовании интерметаллида CuPd оказались выше, по сравнению с монометаллическими Pd или Cu и неупорядоченными растворами $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ [84].

В очередной раз возвращаясь к теме селективного гидрирования ацетилена до этилена, стоит отметить работу [85], в которой изучался этот процесс на упорядоченном и отдельно на неупорядоченном сплаве состава $\text{Cu}_{0.60}\text{Pd}_{0.40}$. Преимуществом интерметаллида является как активность, так и селективность.

Zn–Pd. Выше был описан способ получения метанола по Фишеру-Тропшу с использованием системы Ni–Pd, а в работе группы исследователей [86] изучался обратный процесс – конверсия метанола для получения водорода, что лежит в основе использования метанола как топлива, где катализатором выступал интерметаллид ZnPd.

Кроме того, интерметаллид ZnPd, нанесенный на нанотрубки диоксида титана, используется в процессе фотокаталитического восстановления CO₂ до CH₄ [87]. Такой метод позволяет перерабатывать углекислый газ, выделяемый в больших масштабах, до метана, который повторно может быть использован в качестве топлива.

Альдегиды ценны как компоненты фармацевтической и парфюмерной промышленности. Уже разработано множество способов окисления спиртов до альдегидов, однако многие из этих процессов неселективны. Гетерогенные же биметаллические катализаторы, например система Zn–Pd на TiO₂ [88], позволяют проводить окисление молекулярным кислородом с высокой селективностью.

1.3.2. Системы M–Rh (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Mn–Rh. Авторы в работе [89] сообщают, что система Mn–Rh на циркониевых металлоорганических полимерах доказывает свою эффективность в процессе прямого синтеза этанола из CO, а этанол, будучи высококачественным топливом, занимает важнейшую роль в промышленности. Схожие результаты показала группа исследователей в работе [90], использующих биметаллическую систему Mn–Rh на оксиде железа Fe₂O₃ для гидрирования CO в мягких условиях до этилового спирта.

Выбор же смешанных фаз карбида вольфрама W_xC в качестве носителя для системы Mn–Rh позволяет получать из синтез-газа смесь спиртов C₁–C₃, которые впоследствии можно разделить [91].

Система Mn–Rh на SiO₂ позволяет осуществлять гидроформилирование этилена до образования пропаналя с помощью водорода и монооксида углерода [92].

Fe–Rh. Работа с синтез-газом по получению более сложных продуктов велась и с системой Fe–Rh. Изучались частицы различной морфологии на ряде носителей, но эффективность биметаллических частиц была выше, чем при использовании родия или благородных металлов по отдельности [93–95].

Процесс восстановления CO₂ до CH₄ как способ переработки промышленных отходов возможен на биметаллическом катализаторе Fe–Rh, показывающем бóльшую эффективность, чем чистый родий [96].

N₂O в значительной степени генерируется химической промышленностью и причастен к разрушению озонового слоя. С каждым годом производство азотной кислоты возрастает, что приводит к увеличению концентрации закиси азота и необходимости разработки и модернизации процессов разложения N₂O. Работа [97] посвящена влиянию морфологии биметаллического катализатора Fe–Rh на процесс разложения N₂O до простых веществ, где отмечено преимущество биметаллической системы над чистым родием.

Co–Rh. Для получения этанола из синтез-газа стоит отметить биметаллические наносистемы Co–Rh в контакте с La₂O₃, нанесенные на SiO₂ [98]. Активность таких систем, как и селективность по этанолу, превышает активность металлического родия. В частности, было зафиксировано снижение как доли метанола, так и тяжелых углеводородов и углерода, что говорит о росте устойчивости к нагарообразованию.

Гидроформилирование олефинов до альдегидов является одним из наиболее важных химических процессов промышленности [99]. На примере дициклопентадиена продемонстрировано, что в присутствии Co–Rh сплава, нанесенного на SiO₂, в первые минуты происходит практически полное гидроформилирование двойной связи в шестичленном цикле, а затем через

некоторое время идет реакция уже и по оставшейся связи в пятичленном цикле [100]. Схожие результаты были получены в случае Co–Rh образца на оксиде железа Fe_3O_4 [101].

В органическом синтезе существует необходимость восстановления двойных связей при наличии других функциональных групп, склонных к восстановлению. Исследователи, использовавшие для этой цели гидразин на Co–Rh катализаторах, продемонстрировали, что такая система может селективно восстанавливать двойную связь и не затрагивать цианидные, галогенидные, карбонильные, сложноэфирные фрагменты и ароматическую систему [102].

Ni–Rh. Паровой риформинг метана, как способ получения водорода, необходимого для дальнейших различных процессов, привлек к себе внимание большого количества исследователей. Никель широко используется в качестве активного металла по причине его низкой стоимости. Однако его склонность к нагарообразованию и спеканию при высоких температурах несколько усложняет задачу. Добавление родия приводит к повышению каталитической активности, увеличению выхода водорода и устойчивости катализатора, что показала группа авторов, исследовавших систему Ni–Rh на смешанном оксиде MgAl_2O_4 [103]. Но если говорить о промышленном применении, то необходимо учитывать примеси, присутствующие в природном газе, такие как аммиак, сероводород и др. Работы [104, 105] посвящены каталитическим испытаниям биметаллических сплавов Ni–Rh в процессе риформинга метана в смеси с NH_3 и H_2S . Показано, что адсорбция как аммиака, так и сероводорода происходит на никелевых центрах. Аммиак с чистого никеля удаляется обратимо, а сероводород частично диссоциирует с образованием серы, отравляющей поверхность катализатора, из-за чего снижается его активность. В случае биметаллической системы Ni–Rh увеличивается энергия активации для диссоциации сероводорода относительно металлического никеля, что приводит к подавлению диссоциации и увеличению степени регенерации катализатора.

Гидролиз лигнина, описанный выше для системы Ni–Pd, с высокой эффективностью протекает и при участии Ni–Rh катализаторов, причем снова результативнее, чем на монометаллических аналогах [106].

Cu–Rh. Система Cu–Rh также была исследована в процессе получения этанола из синтез-газа. Работа [107] посвящена изучению образования этанола на 111 и 100 поверхностях Cu–Rh сплавов, которые по сравнению с монометаллическими Cu и Rh проявляют более высокую каталитическую активность в процессах образования C–C связей.

Неоднократно система Cu–Rh была изучена как катализатор в процессах получения водорода. В частности, при паровом риформинге метана [108] и, что более интересно, в процессе фотокаталитического разложения воды [109]. Так, гетерогенный катализатор, состоящий из биметаллического сплава Cu–Rh, нанесенного на TiO₂, выделяет водород из водно-спиртового раствора в 1.8 раза больше относительно чистой меди и в 1.4 раза больше относительно металлического родия.

Zn–Rh. Несмотря на малую освещенность систем Zn–Rh в литературе, из-за критически низкого растворения этих металлов друг в друге, обусловленного различной природой металлов, активность этих систем также изучается в каталитических процессах.

Различные оксиды азота образуются в камерах сгорания, что способствует возникновению экологических проблем. Для очистки выхлопных газов в автомобилях используются различные катализаторы, в том числе содержащие родий. В работе [110] авторы показали, что добавление цинка к родию повышает активность последнего в ходе восстановления водородом окиси азота NO в присутствии O₂ и SO₂.

Наряду с Fe–Rh катализаторами, биметаллическая система Zn–Rh на Al₂O₃ также оказалась активной в процессе каталитического разложения N₂O до простых веществ [111].

1.4. Заключение к литературному обзору

После рассмотрения приведенных примеров можно сформулировать некоторые важные аспекты синтеза и применения биметаллических систем. Такие системы активно изучаются и уже зарекомендовали себя в различных каталитических процессах. И поскольку необходимость получения и использования таких систем высока, разрабатываются различные подходы синтеза. Наиболее перспективным из них является термолиз комплексных соединений, содержащих одновременно два металла, по той причине, что металлы уже перемешаны на молекулярном уровне. Интерес же в каталитической области к таким системам обусловлен синергетическим эффектом, когда биметаллическая система обладает большей активностью, чем монометаллические аналоги по отдельности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приборы, материалы, методики

Все используемые коммерческие реагенты и растворители относятся к категории «Х.Ч.» и использовались без дополнительной очистки. Синтезированные соединения и продукты их термического разложения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ЯМР, ИК и EXAFS спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА), элементного и термогравиметрического (ТГА) методов анализа.

Спектры ЯМР ^{103}Rh записывали на спектрометре AVANCE 500 Bruker на частоте 15.94 МГц при 298 К. Для регистрации спектров использовали 90-градусный возбуждающий импульс с шагом 5 с. Химические сдвиги в шкале δ (ppm) представлены относительно внешнего эталона – насыщенного раствора трис(ацетилацетонато)родия $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ в CDCl_3 .

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (таблетки KBr). Отнесение частот полос колебаний проводили согласно данным [112].

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов синтезированных соединений и продуктов их термолиза проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор $d_{001} = 3.345\text{ \AA}$, комнатная температура). Образцы готовили, растирая в агатовой ступке в присутствии этанола. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной $\sim 100\text{ мкм}$. Образцы продуктов термолиза были приготовлены аналогичным образом, но из-за возможной их гигроскопичности при растирании использовали гексан. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5.4309\text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрация дифрактограмм проводилась

в пошаговом режиме ($\Delta 2\theta = 0.1^\circ$), в диапазоне углов 2θ 5–60° для комплексных соединений и от 5 до 100° для продуктов термолиза.

РСА проводили на автоматическом дифрактометре BRUKER X8Apeх с CCD-детектором (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области углов θ 1.5–30° при комнатной температуре и при температуре жидкого азота).

Анализ на легкие элементы (C, H, N) проводили на CHNS-анализаторе vario MICRO cube.

Термогравиметрические измерения проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навесок составляла 30–50 мг при точности определения массы 0.1 мкг. Разложение проводили в инертной (скорость потока He – 60 мл/мин), окислительной (скорость потока газов O₂ – 10 мл/мин, Ar – 40 мл/мин), восстановительной атмосферах (скорость потока газов H₂ – 30 мл/мин, He – 30 мл/мин) в открытом тигле из α -Al₂O₃ при скорости нагрева 10 град/мин. Обработка результатов экспериментов проводилась с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [113].

Синхронный термический анализ, включающий в себя одновременное проведение термогравиметрических определений (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрического анализа выделенного газа, проводили на приборе STA 449A1 Jupiter® фирмы NETZSCH, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aëolos®. Эксперименты проводили в атмосфере гелия при скорости потока газа 30 мл/мин в тигле Al₂O₃ при скорости нагрева 10 град/мин. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis [114].

2.2. Синтез соединений

Для ясности и лаконичности в работе введены специальные обозначения для некоторых соединений (табл. 1).

Таблица 1

Синтезированные соединения и методы их характеристики

Обозначение соединения*	Формула	Методы
MPdO_{x2}·nH₂O		
[Mn–Pd] ⁴	$\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Co–Pd] ¹⁰	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdO}_{x2}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Ni–Pd] ¹⁰	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdO}_{x2}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Ni–Pd] ⁸	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdO}_{x2}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Zn–Pd] ⁶	$[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdO}_{x2})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
MRh₂O_{x4}·nH₂O		
[Mn–Rh] ¹²	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, СНН
[Fe–Rh] ¹²	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Co–Rh] ¹²	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, СНН
[Ni–Rh] ¹²	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, СНН
[Cu–Rh] ¹²	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, СНН

[Zn–Rh] ¹²	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ЯМР, ИК, ААС, СНН
[Mn–Rh] ⁶	$\text{MnRh}_2\text{Ox}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Fe–Rh] ⁶	$\text{FeRh}_2\text{Ox}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Co–Rh] ⁶	$\text{CoRh}_2\text{Ox}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Ni–Rh] ⁶	$\text{NiRh}_2\text{Ox}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Cu–Rh] ⁶	$\text{CuRh}_2\text{Ox}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
[Zn–Rh] ⁶	$\text{ZnRh}_2\text{Ox}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
Дополнительная серия		
	$\text{Ba}[\text{PdOx}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
	$\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{PdOx}_2]_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ААС, СНН
Дополнительная серия		
NaRh-1	$\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с натрием в октаэдрическом окружении	РСА, РФА, ЯМР, ИК, ААС, ТГА СНН
NaRh-2	$\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с натрием в тригонально-призматическом окружении	РСА, РФА, ЯМР, ИК, ААС, ТГА СНН
	$\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН

	$\text{K}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ААС, СНН
	$\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ААС, СНН
	$(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, ТГА, СНН
	$(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ААС, СНН

* Надстрочный индекс показывает общее количество молекул воды на один 3d-металл.

2.2.1. Серия соединений с Pd

Синтез $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 0.116 г (0.291 ммоль) $\text{K}_2[\text{PdOx}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды и добавляли 0.092 г (0.351 ммоль) нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Оранжевый осадок $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали, промывали водой, затем ацетоном и сушили током воздуха. Выход составил 90–95%.

Элементный анализ для $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): С – 10.1/10.3, Н – 1.3/1.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3514 $\nu(\text{O-H})$; 1663 $\nu_a(\text{C=O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1410, $\nu_s(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$; 1274 $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C=O})$; 826 $\delta(\text{O-C=O})$; 767 $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 560 $\nu(\text{Pd-O})$; 476 $\delta(\text{O-C=O}) +$ хелатная деформация кольца.

Синтез $[\text{Mn-Pd}]^4$. 0.116 г (0.435 ммоль) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и добавляли 0.110 г (0.870 ммоль) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ добавляли 0.101 г (0.435 ммоль) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре 0 °С. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 5 °С с образованием оранжевых кристаллов $[\text{Mn-Pd}]^4$. Выход составил 90–95%.

Элементный анализ для $[\text{Mn-Pd}]^4$ (рассчитано/найдено): С – 11.7/12.2, Н – 2.0/1.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3475 $\nu(\text{O-H})$; 1670 $\nu_a(\text{C=O}) +$

$\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1441, 1326 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1277 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 820 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 730 $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 559 $\nu(\text{Pd}-\text{O})$; 469 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 411 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$.

Синтез [Co–Pd]¹⁰. 0.102 г (0.382 ммоль) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и добавляли 0.097 г (0.764 ммоль) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ добавляли 0.111 г (0.382 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 0 °С. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 5 °С с образованием оранжевых кристаллов $[\text{Co}-\text{Pd}]^{10}$. Выход составил 90–95%.

Элементный анализ для $[\text{Co}-\text{Pd}]^{10}$ (рассчитано/найдено): С – 9.2/8.9, Н – 3.9/3.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3385 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1624 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1435, 1304 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1306 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 810 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 775 $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 557 $\nu(\text{Pd}-\text{O})$; 509 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 432 $\nu(\text{Co}-\text{O})$.

Синтез [Ni–Pd]¹⁰. 0.107 г (0.402 ммоль) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и добавляли 0.101 г (0.804 ммоль) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ добавляли 0.117 г (0.402 ммоль) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 0 °С. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 5 °С с образованием зеленых кристаллов $[\text{Ni}-\text{Pd}]^{10}$. Выход составил 90–95%

Элементный анализ для $[\text{Ni}-\text{Pd}]^{10}$ (рассчитано/найдено): С – 9.2/10.2, Н – 3.9/3.1. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3404 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1636 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1433, 1382, 1317 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1298 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 808 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 553 $\nu(\text{Pd}-\text{O})$; 494 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 432 $\nu(\text{Ni}-\text{O})$.

Синтез [Ni–Pd]⁸. К 0.240 г (0.507 ммоль) $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ добавляли раствор 0.142 г (0.507 ммоль) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл и перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием. Полученный раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. В результате

кристаллизовалась ДКС зеленого цвета $[\text{Ni-Pd}]^8$. Выход искомого продукта составил $\sim 20\%$.

Элементный анализ для $[\text{Ni-Pd}]^8$ (рассчитано/найдено): С – 9.9/9.9, Н – 3.3/3.3. ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 3447 $\nu(\text{O-H})$; 1647 $\nu_a(\text{C=O})$; 1611 $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1435, 1362, 1317 $\nu_s(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$; 1296 $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C=O})$; 808 $\delta(\text{O-C=O}) + \rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 552 $\nu(\text{Pd-O})$; 490 $\delta(\text{O-C=O}) +$ хелатная деформация кольца; 432 $\nu(\text{Ni-O})$.

Синтез $[\text{Zn-Pd}]^6$. 0.105 г (0.394 ммоль) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и добавляли 0.099 г (0.788 ммоль) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ добавляли 0.1177 г (0.394 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 0 °С. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 5 °С с образованием оранжевых кристаллов $[\text{Zn-Pd}]^6$. Выход составил 90–95%

Элементный анализ для $[\text{Zn-Pd}]^6$ (рассчитано/найдено): С – 10.5/11.2, Н – 2.7/2.1. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3463 $\nu(\text{O-H})$; 1623 $\nu_a(\text{C=O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1434, 1326 $\nu_s(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$; 1285 $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C=O})$; 798 $\delta(\text{O-C=O})$; 785 $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 555 $\nu(\text{Pd-O})$; 501 $\delta(\text{O-C=O}) +$ хелатная деформация кольца; 420 $\nu(\text{Zn-O})$.

Синтез $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{PdOx}_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 0.125 г (0.314 ммоль) $\text{K}_2[\text{PdOx}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и добавляли 0.061 г (0.210 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. В результате образовались оранжевые кристаллы с выходом 87%.

Элементный анализ для $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{PdOx}_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): С – 10.54/10.6, Н – 2.65/2.6.

2.2.2. Серия соединений с Rh

Синтез $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Металлический родий был переведен в $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ по методу, описанному Берцелиусом в 1828 году [115]. Для этого родий перемешали с перетертым NaCl в мольном соотношении 2:7. После этого смесь

нагревалась до 600 °С в токе хлора в течение трех часов. Гексахлорородат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, массой 2.014 г (5.24 ммоль), растворяли в 20 мл воды, прикапывали в 1М NaOH (1000 мл) и перемешивали полученный раствор в течение двух часов для полного перевода родия в $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]$. Затем раствор охладили до ~0 °С и нейтрализовали холодной 2М HNO_3 до pH = 7. Значение pH фиксировали потенциометром. Желтый осадок гидроксида родия $\text{Rh}(\text{OH})_3$ был отделен центрифугированием (3780 RCF, 15 мин). Далее к $\text{Rh}(\text{OH})_3$ добавили 1.981 г (15.7 ммоль) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенной в 20 мл воды, и при ~90 °С перемешивали смесь до полного растворения осадка. Избыточное количество оксалат-ионов удаляли избытком H_2O_2 при кипячении. Затем добавляли 0.351 г (2.62 ммоль) Na_2Ox для создания раствора с соотношением натрия к родию 1:1 и кипятили в течение трех часов. Полученный раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Образовавшиеся кристаллы оранжевого цвета $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были отфильтрованы от маточного раствора и высушены под током воздуха. Выход составил 90–95%. При этом $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с образованием двух типов монокристаллов одинакового состава, которые далее будут обозначаться NaRh-1 и NaRh-2.

Элементный анализ для $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): С – 13.0/12.9, Н – 2.1/2.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3429 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1668 $\nu_a(\text{C}=\text{O})$; 1414, 1373, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1271 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 829 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 561 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 482 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) +$ хелатная деформация кольца.

Синтез $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. К раствору $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.274 г, 0.725 ммоль) добавляли эквимольное количество NaOH (0.029 г, 0.725 ммоль), предварительно растворенного в 5 мл воды. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. При этом происходило образование кристаллов оранжевого цвета $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые отфильтровывали от маточного раствора и сушили током воздуха. Выход составил 90–95%.

Элементный анализ для $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): С – 11.2/11.1, Н – 2.5/2.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3464 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1676 $\nu_a(\text{C}=\text{O})$; 1412, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1267 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 818 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 561 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 482 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ + хелатная деформация кольца.

Синтез $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 0.385 г (1.03 ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме для замены ионов Na^+ на H^+ , затем промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл. Из полученного раствора удается выделить бис(оксалато)родиевую кислоту в индивидуальном виде путем медленного концентрирования в эксикаторе при пониженном давлении (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Оранжевые кристаллы $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали и сушили в токе воздуха. Выход составил 90–95%.

Элементный анализ для $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): С – 11.9/11.8, Н – 3.7/3.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 2998 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1732 $\nu_a(\text{C}=\text{O})$; 1423, 1371, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1267 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 826 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \rho_r(\text{H}_2\text{O})$; 571 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 480 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ + хелатная деформация кольца.

Синтез $\text{K}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 0.472 г (1.26·ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли 0.071 г (1.26·ммоль) KOH, предварительно растворенного в 5 мл воды. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Оранжевые кристаллы $\text{K}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали и сушили в токе воздуха. Выход составил 90–95%.

Элементный анализ для $\text{K}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): С – 11.8/11.9, Н – 2.5/2.4.

Синтез $K_2[Rh(H_2O)(OH)Ox_2] \cdot 2H_2O$. К раствору $K[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 3H_2O$ (0.332 г, 0.814 ммоль) добавляли эквимолярное количество KOH (0.046 г, 0.814 ммоль), предварительно растворенного в 5 мл воды. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. При этом происходит образование кристаллов $K_2[Rh(H_2O)(OH)Ox_2] \cdot 2H_2O$ с выходом 90–95%.

Элементный анализ для $K_2[Rh(H_2O)(OH)Ox_2] \cdot 2H_2O$ (рассчитано/найдено): С – 11.2/11.3, Н – 1.7/1.6.

Синтез $[Mn-Rh]^{12}$. 0.289 г (0.773 ммоль) $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли 0.093 г (0.386 ммоль) $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт $[Mn-Rh]^{12}$ кристаллизуется с выходом 80–85%.

Элементный анализ для $[Mn-Rh]^{12}$ (рассчитано/найдено): С – 11.6/12.1, Н – 2.9/2.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3378 $\nu(O-H)$; 1654 $\nu_a(C=O) + \delta(H_2O)$; 1402, $\nu_s(C-O) + \nu(C-C)$; 1252 $\nu_s(C-O) + \delta(O-C=O)$; 827 $\delta(O-C=O)$; 559 $\nu(Rh-O)$; 481 $\delta(O-C=O) +$ хелатная деформация кольца; 448 $\nu(Mn-O)$.

Синтез $[Fe-Rh]^{12}$. 0.365 г (0.976 ммоль) $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли 0.136 г (0.488 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт $[Fe-Rh]^{12}$ кристаллизуется с выходом 80–85%.

Элементный анализ для $[Fe-Rh]^{12}$ (рассчитано/найдено): С – 11.6/11.8, Н – 2.9/2.8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3429 $\nu(O-H)$; 1652 $\nu_a(C=O) +$

$\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1408, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1257 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 824 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 563 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 486 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) +$ хелатная деформация кольца; 448 $\nu(\text{Fe}-\text{O})$.

Синтез [Co–Rh]¹². 0.302 г (0.808 ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли свежееосажденный карбонат кобальта(II), который готовился заранее путем осаждения 0.118 г (0.404 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ избытком гидрокарбоната натрия, после отделялся центрифугированием. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт $[\text{Co}-\text{Rh}]^{12}$ кристаллизуется с выходом 90–95%.

Элементный анализ для $[\text{Co}-\text{Rh}]^{12}$ (рассчитано/найдено): С – 11.5/12.2, Н – 2.9/2.4. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3417 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1647 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1398, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1330 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 825 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 564 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 479 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) +$ хелатная деформация кольца; 424 $\nu(\text{Co}-\text{O})$.

Синтез [Ni–Rh]¹². 0.394 г (1.05 ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли свежееосажденный карбонат никеля(II), который готовился заранее путем осаждения 0.153 г (0.527 ммоль) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ избытком гидрокарбоната натрия, после отделялся центрифугированием. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт $[\text{Ni}-\text{Rh}]^{12}$ кристаллизуется с выходом 90–95%.

Элементный анализ для $[\text{Ni}-\text{Rh}]^{12}$ (рассчитано/найдено): С – 11.5/11.8, Н – 2.9/2.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3402 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1645 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) +$

$\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1386, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1334 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 819 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 567 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 472 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) +$ хелатная деформация кольца; 402 $\nu(\text{Ni}-\text{O})$.

Синтез [Cu–Rh]¹². 0.386 г (1.03 ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли свежесосажденный карбонат меди(II), который готовился заранее путем осаждения 0.153 г (0.516 ммоль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ избытком гидрокарбоната натрия, после отделялся центрифугированием. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт [Cu–Rh]¹² кристаллизуется с выходом 90–95%.

Элементный анализ для [Cu–Rh]¹² (рассчитано/найдено): С – 11.5/11.7, Н – 2.9/2.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3457 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1630 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1370, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1259 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 850 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 567 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 496 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) +$ хелатная деформация кольца; 456 $\nu(\text{Cu}-\text{O})$.

Синтез [Zn–Rh]¹². 0.344 г (0.920 ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 5 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 3 мл, а затем добавляли свежесосажденный карбонат цинка(II), который готовился заранее путем осаждения 0.137 г (0.460 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ избытком гидрокарбоната натрия, после отделялся центрифугированием. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт [Zn–Rh]¹² кристаллизуется с выходом 90–95%.

Элементный анализ для [Zn–Rh]¹² (рассчитано/найдено): С – 11.5/11.9, Н – 2.9/2.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3464 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1741 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) +$

$\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1371, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1205 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 819 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 528 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 464 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 402 $\nu(\text{Zn}-\text{O})$.

Синтез $[\text{M}-\text{Rh}]^6$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Все гексагидраты синтезировали единообразным способом, который заключается в медленном обезвоживании додекагидратов. Соответствующий $[\text{M}-\text{Rh}]^{12}$ помещался в эксикатор при пониженном давлении (0.1 атм) с твердой щелочью и в течение суток выдерживался при 50 °С.

Элементный анализ для $[\text{Mn}-\text{Rh}]^6$ (рассчитано/найдено): С – 13.3/13.4, Н – 1.7/1.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3152 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1642 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1387, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1332 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 818 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 563 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 474 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 412 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$.

Элементный анализ для $[\text{Fe}-\text{Rh}]^6$ (рассчитано/найдено): С – 13.3/13.4, Н – 1.7/1.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3441 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1646 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1394, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1259 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 819 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 559 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 472 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 409 $\nu(\text{Fe}-\text{O})$.

Элементный анализ для $[\text{Co}-\text{Rh}]^6$ (рассчитано/найдено): С – 13.3/13.3, Н – 1.7/1.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3134 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1645 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1386, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1331 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 827 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 567 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 481 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 409 $\nu(\text{Co}-\text{O})$.

Элементный анализ для $[\text{Ni}-\text{Rh}]^6$ (рассчитано/найдено): С – 13.3/13.2, Н – 1.7/1.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3174 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1654 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1402, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1338 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 812 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 559 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 465 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 410 $\nu(\text{Ni}-\text{O})$.

Элементный анализ для $[\text{Cu}-\text{Rh}]^6$ (рассчитано/найдено): С – 13.2/13.1, Н – 1.7/1.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3198 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 1638 $\nu_a(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1386, $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 1347 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 827 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 623 $\nu(\text{Rh}-\text{O})$; 481 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 402 $\nu(\text{Cu}-\text{O})$.

Элементный анализ для $[\text{Zn-Rh}]^6$ (рассчитано/найдено): C – 13.1/13.1, H – 1.7/1.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3472 $\nu(\text{O-H})$; 1630 $\nu_a(\text{C=O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1394, $\nu_s(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$; 1347 $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C=O})$; 820 $\delta(\text{O-C=O})$; 559 $\nu(\text{Rh-O})$; 472 $\delta(\text{O-C=O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 409 $\nu(\text{Zn-O})$.

Синтез $(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 0.706 г (1.887 ммоль) $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 15 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8 в H^+ форме, промывали колонку этанолом несколько раз. Раствор испаряли под током проходящего воздуха при комнатной температуре до 5 мл, а затем добавляли 0.183 г (0.629 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся раствор медленно концентрировали в эксикаторе с пониженным давлением (0.1 атм) над твердой щелочью при 25 °С. Целевой продукт кристаллизуется с выходом 84%.

Элементный анализ для $(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рассчитано/найдено): C – 12.5/13.1, H – 2.5/2.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3378 $\nu(\text{O-H})$; 1654 $\nu_a(\text{C=O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$; 1403, $\nu_s(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$; 1260 $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C=O})$; 811 $\delta(\text{O-C=O})$; 559 $\nu(\text{Rh-O})$; 472 $\delta(\text{O-C=O}) + \text{хелатная деформация кольца}$; 409 $\nu(\text{Co-O})$.

2.3. Приготовление нанесенных образцов для каталитических испытаний

2.3.1. Системы M-Pd на подложке TiO_2

В экспериментах использовался TiO_2 Hombifine N (100% анатаз, «Sachtleben Chemie» GmbH, $S_{\text{ВЕТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $D = 4.9 \text{ нм}$), который предварительно прокаливался на воздухе при 200 °С в течение суток. После чего измерялась его влагоемкость, которая составила 0.9 мл воды на 1.00 г прокаленного TiO_2 .

Все образцы, активность которых изучалась в процессе фотокаталитического окисления CO, были приготовлены единым способом из расчета постоянного содержания палладия по массе 1% (табл. 2). По описанной выше методике были приготовлены растворы $[\text{M-Pd}]^n$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$). После этого методом пропитки

по влагоемкости растворы комплексов объемом 4.0 мл наносили на высокодисперсный TiO_2 ($m = 4.40$ г), сушили 1 день на воздухе при комнатной температуре и разлагали при 300 °С в течение 3 часов в различных атмосферах: на воздухе, в атмосфере водорода и в атмосфере гелия.

Таблица 2

Массы (г) навесок при подготовке каталитических образцов на 4.40 г прокаленного TiO_2

	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Co-Pd}]^{10}$	0.110	0.104	0.120
$[\text{Ni-Pd}]^{10}$	0.110	0.104	0.120
$[\text{Zn-Pd}]^6$	0.110	0.104	0.123

2.3.2. Система Ni–Rh на подложке Al_2O_3

В экспериментах использовали Al_2O_3 ($S_{\text{ВЕТ}} = 241$ м²/г и средний диаметр пор $D = 12.4$ нм), который предварительно прокаливали на воздухе при 300 °С в течение суток, затем измеряли их влагоемкость, которая составила 2.2 мл на 1.00 г прокаленного Al_2O_3 .

Для каталитических испытаний было приготовлено 4 образца (табл. 3). Первые три образца были приготовлены из расчета, что при наличии только никеля его массовая доля будет равна 1.00% (мольное соотношение составляет 1.73%). При наличии других металлов будет сохраняться мольное соотношение (1.73%) активных металлов, согласно уравнению (1):

$$\chi(\text{акт. Me}) = \frac{n(\text{Rh}) + n(\text{Ni})}{n(\text{Rh}) + n(\text{Ni}) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)}. \quad (1)$$

Таким образом, при переходе от монометаллического образца с никелем к биметаллической системе Ni–Rh происходит замена 2/3 атомов никеля на родий. При переходе от никеля к монометаллическому родию происходит полная замена атомов никеля на родий с сохранением исходного количества металла.

Последний образец был приготовлен с меньшей загрузкой по металлам, в этом случае мольное соотношение активных металлов составляет 1.00%.

Никель наносился с использованием гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образцы с родием были приготовлены по описанным выше методикам. Родий наносился с использованием бис(оксалато)родиевой кислоты, полученной на ионообменной смоле из $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Биметаллические образцы были приготовлены из $[\text{Ni-Rh}]^6$. Во всех случаях навески растворяли в 6.6 мл воды и методом пропитки по влагоемкости наносили на высокодисперсный Al_2O_3 ($m = 3.00$ г), сушили 1 день на воздухе при комнатной температуре. После этого первые три образца разлагали при 300°C в течение 4 часов в атмосфере водорода. Последний же образец разлагали при 300°C в течение 1 часа в атмосфере водорода. Далее уже непосредственно перед каталитическими испытаниями все образцы дополнительно выдерживались в атмосфере водорода при 420°C в течение 4 часов, что соответствует оптимальным условиям, подтвержденным экспериментально ранее, для приготовления никелевых катализаторов [116].

Таблица 3

Массы (г) навесок при подготовке каталитических образцов на 3.00 г прокаленного Al_2O_3

	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni-Rh}]^6$
Ni ($\chi(\text{Ni}) = 1.73\%$)	0.150		
Rh ($\chi(\text{Rh}) = 1.73\%$)		0.193	
Ni-Rh ($\chi(\text{Me}) = 1.73\%$)			0.125
Ni-Rh ($\chi(\text{Me}) = 1.00\%$)			0.071

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез соединений

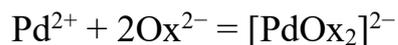
В рамках диссертационной работы были синтезированы и исследованы 17 координационных соединений двух основных серий, которые включают в себя гетерометаллические бисоксалатные комплексы $[M-Pd]^n$ и $[M-Rh]^n$ с 3d-металлами. Кроме того, в ходе исследований удалось синтезировать 9 соединений дополнительной серии, куда вошли комплексы с дополнительными катионами и предшественники для соединений основной серии. Во всех случаях синтез проводился в водных растворах, если не указано иное.

Указанные соединения были охарактеризованы такими методами анализа, как РСА, РФА, ЯМР, ИК, ААС, ТГА и СНН. Информация о всех синтезированных соединениях, а также методах исследования, указана выше в экспериментальной части в табл. 1.

3.1.1. Синтез $[M-Pd]^n$ ($M = Ba, Mn, Co, Ni, Zn$)

Для нахождения наиболее оптимального способа синтеза искомых комплексов $[M-Pd]^n$, позволяющего достичь высоких выходов, однофазности и кристалличности продуктов, было опробовано несколько различных подходов.

Первый синтетический подход заключался в смешивании простых комплексных солей $K_2[PdOx_2]$ и $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$. Для получения $K_2[PdOx_2]$ к раствору $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$ было добавлено два эквивалента K_2Ox и, поскольку константы устойчивости данного комплекса имеют высокие значения ($\lg\beta_1 = 9.04$; $\lg\beta_2 = 13.1$ [117]), процесс комплексообразования протекает количественно.



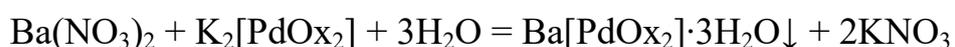
Однако при наличии катиона калия при медленном концентрировании раствора вместо кристаллизации искомой ДКС происходила сокристаллизация с образованием смешанной по катиону комплексной соли $K_2[Co(H_2O)_6]_2[PdOx_2]_3 \cdot 6H_2O$.



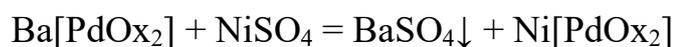
Несмотря на то, что соотношение Co:Pd в полученной соли отличается от запланированного соотношения 1:1, данный результат, тем не менее, представляет определенный интерес, так как открывает возможность получения прекурсоров для биметаллических систем с соотношением M:Pd 2:3, если заменить катион калия на его кристаллохимический аналог аммоний, который удаляется нагреванием.

Поскольку катион калия сокристаллизуется с образованием смешанной соли $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{PdOx}_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, можно сделать вывод о том, что эта соль либо обладает меньшей растворимостью, либо большей скоростью кристаллизации, по сравнению с искомой ДКС. Поэтому нужно было подобрать такой прекурсор, который позволил бы удалить все сопутствующие ионы из раствора. Данная идея была реализована через использование перхлората кобальта $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора во втором подходе для осаждения калия в виде его малорастворимой соли KClO_4 ($K_L(\text{KClO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-2}$ [118]). Данный подход не привел к ожидаемым результатам по причине того, что растворимость перхлората калия оказалась сопоставима с растворимостью $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{PdOx}_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и в полученном осадке с помощью РФА было выявлено наличие обеих солей: $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{PdOx}_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и KClO_4 .

По причине того, что в предыдущих экспериментах не удалось полностью удалить калий, был осуществлен третий подход, основанный на низкой растворимости BaSO_4 ($K_L(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$ [118]), растворимость которого на несколько порядков меньше, чем у KClO_4 . Для этого был специально синтезирован бис(оксалато)палладат(II) бария $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ранее в литературе не описанный. Данная соль обладает крайне низкой растворимостью, что позволяет количественно осаждасть ее в результате смешивания водных растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2[\text{PdOx}_2]$.

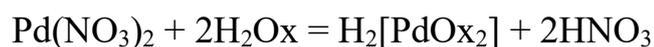


Из-за низкой растворимости соли не удалось получить монокристалл, пригодный для РСА, и установить кристаллическую структуру. Тем не менее, $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ был охарактеризован рядом других методов анализа: РФА, ИК, ААС, СНН и ТГА. Вторым прекурсором для получения ДКС был взят сульфат никеля, раствор которого перемешивался с суспензией $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В итоге из полученного раствора кристаллизовалась искомая ДКС $[\text{Ni-Pd}]^8$. Однако из-за низкой растворимости исходной бариевой соли $\text{Ba}[\text{PdOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реакция обмена протекает медленно, что отрицательно сказывается на выходах ДКС (~20%).



И поскольку бис(оксалато)палладат-ион в присутствии аквакатиона 3d-металла неустойчив, а именно происходит постепенное выпадение оксалата 3d-металла в течение нескольких суток при комнатной температуре, то существенно повысить выход реакции путем увеличения времени синтеза не удастся. Тем не менее, данный метод позволил получить монокристаллы, пригодные для РСА.

Следующий подход, направленный на увеличение выхода конечного продукта, также заключался в удалении посторонних ионов из раствора. Но в этом случае удаление ионов происходит не за счет их взаимного осаждения, а за счет разложения неустойчивой в воде угольной кислоты, которая образуется в процессе нейтрализации раствора $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ свежесаждаемыми основными карбонатами $\text{M}(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-2$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ и Zn) при температуре 0 °С. Кислый раствор оксалатопалладата получали добавлением двух эквивалентов щавелевой кислоты к раствору нитрата палладия.



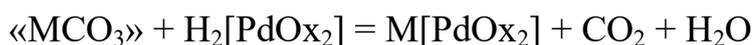
Данный процесс комплексообразования протекает количественно даже в кислой среде, так как его константа равновесия, рассчитанная по уравнению (2) с использованием литературного значения суммарной константы устойчивости ($\lg\beta_2 = 13.1$ [117]) и констант кислотности щавелевой кислоты ($\text{Ka}_1 = 5.6 \cdot 10^{-2}$ и $\text{Ka}_2 = 5.4 \cdot 10^{-5}$ [118]), составляет 115.12:

$$K = \frac{[[PdOx_2]^{2-}][H^+]^4}{[Pd^{2+}][H_2Ox]^2} = \beta_2 \cdot Ka_1^2 \cdot Ka_2^2 = 115.12. \quad (2)$$

При приготовлении основного карбоната $M(OH)_{2-2x}(CO_3)_x \cdot nH_2O$ был взят избыток гидрокарбоната натрия для полного осаждения переходного металла, который был отделен центрифугированием. По данным ААС, заданное нитратом количество металла сохраняется, а натрий практически отсутствует. Для лаконичности обозначим $M(OH)_{2-2x}(CO_3)_x \cdot nH_2O$ как «МСО₃».

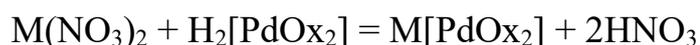


В итоге, при добавлении свежесосажденного основного карбоната «МСО₃» к кислому раствору бис(оксалато)палладата(II) образуется осадок целевого соединения.



Однако, несмотря на низкую температуру, при которой проводился синтез, реакция протекает бурно из-за выделения CO₂. При этом часть оксалат-ионов из координационной сферы палладия переходит к 3d-металлу с образованием осадка MOx. Описанный подход все же позволил получить искомые комплексы с Co, Ni и Zn, но целевой продукт оказывается загрязнен соответствующим оксалатом.

Пятый синтетический подход оказался самым успешным из всех реализованных. Его преимущество заключается как в высоком выходе целевого продукта, так и в возможности выделения продукта высокой степени кристалличности. В данном подходе аналогично предыдущему был получен раствор H₂[PdOx₂]. После этого добавлялся эквимольный раствор нитрата соответствующего металла.



Таким образом, в растворе, помимо ионов $[PdOx_2]^{2-}$ и $[M(H_2O)_6]^{2+}$, присутствует азотная кислота, которая в получаемых концентрациях не влияет на направление реакции, а также не вступает в процесс сокристаллизации. Проведение реакции при температуре 0 °С позволило замедлить процесс обмена

лигандами между палладием и неблагородным металлом и, как следствие, затормозить процесс выпадения оксалата неблагородного металла. Кроме того, при пониженной температуре уменьшается значение растворимости полученных комплексов. Результатом является получение четырех комплексных соединений с Mn, Co, Ni и Zn с выходом более 90%, для которых была определена кристаллическая структура.

Отдельно стоит вынести на обсуждение результаты, полученные в системах Fe–Pd и Cu–Pd. Были предприняты различные попытки синтеза бис(оксалато)палладатов с железом и медью, однако в силу различных обстоятельств эти попытки не увенчались успехом. В случае с железом основной проблемой стала высокая восстановительная способность Fe^{2+} . При смешивании растворов $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ и FeSO_4 даже при охлаждении происходит моментальное восстановление палладия до металлического состояния железом(II), которое переходит в железо(III). В связи с этим был реализован подход, в котором изначально взято железо(III) с расчетом на то, что в растворе оно частично будет находиться в гидролизованном виде $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. К успешному результату выбранный подход снова не привел. В свою очередь, синтетический аспект, препятствующий образованию бис(оксалато)палладата меди(II), заключается в исключительно высокой лабильности иона Cu^{2+} . Из-за этого даже при охлаждении происходит моментальный обмен лигандами между $[\text{PdOx}_2]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, вследствие чего выпадает осадок CuOx , осаждающая с собой часть палладия из раствора. И поскольку содержание палладия в этом осадке варьируется от эксперимента к эксперименту, такой способ не подходит для получения фазы постоянного состава.

3.1.2. Синтез $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Как и в случае с вышеописанной серией $[\text{M–Pd}]^n$, с целью нахождения наиболее оптимального способа синтеза комплексов $[\text{M–Rh}]^n$, было опробовано несколько различных подходов.

Так как в литературе трисоксалатные комплексы родия(III) подробно описаны, на начальном этапе исследования были направлены на образование ДКС состава « $[M(H_2O)_6]_3[RhOx_3]_2$ ». Однако в этом случае 3d-металл забирает себе один оксалат-ион и выпадает в осадок, оставляя в растворе *бис*-форму.



Несмотря на то, что этот подход не привел к запланированному результату, был установлен не менее важный экспериментальный факт – 3d-металл не забирает оксалат-ионы с *бис*(оксалато)родата. В связи с этим было принято решение использовать *бис*-форму как стартовый реагент для дальнейшего синтеза гетерометаллических комплексов. Также необходимо отметить, что описанный способ не подходит для синтеза $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$, поскольку выпадающий осадок оксалата благородного металла частично осаждает с собой родий из раствора. А при крайне высокой стоимости родия даже небольшие потери этого благородного металла сильно ограничивают перспективы использования выбранного подхода.

В системе $Rh^{3+}-Ox^{2-}-H_2O$, не считая вариантов, где вода заменена на гидроксидную группу, возможно образование четырех различных форм: *моно*-форма $[Rh(H_2O)_4Ox]^+$, *бис*-формы *цис*- $[Rh(H_2O)_2Ox_2]^-$, *транс*- $[Rh(H_2O)_2Ox_2]^-$ и *трис*-форма $[RhOx_3]^{3-}$. Гидроксоформы и аквакатион $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ здесь не рассматривается по причине их незначительного процентного содержания. Основной задачей при синтезе *бис*(оксалато)родиевых солей является выделение одной *бис*-формы, которой стал *транс*- $[Rh(H_2O)_2Ox_2]^-$ в силу большей устойчивости относительно *цис*-формы. Синтетический подход базируется на предварительных экспериментах ^{103}Rh ЯМР-спектроскопии. Оптическая изомерия для *цис*- $[Rh(H_2O)_2Ox_2]^-$ и $[RhOx_3]^{3-}$ также не учитывается из-за неразличимости этих частиц в спектрах ЯМР. Для дополнительной идентификации пиков были проведены эксперименты по регистрации спектров растворов, содержащих только одну координационную форму. *Моно*-форму $[Rh(H_2O)_4Ox]^+$ выделяли из общего раствора на ионообменной колонке, заполненной катионитом в H^+ -форме. Затем

повторно элюировали 1М HClO₄ (рис. 11). Раствор с *транс*-формой был приготовлен путем растворения навески Na[Rh(H₂O)₂Ox₂]·2H₂O (рис. 12).

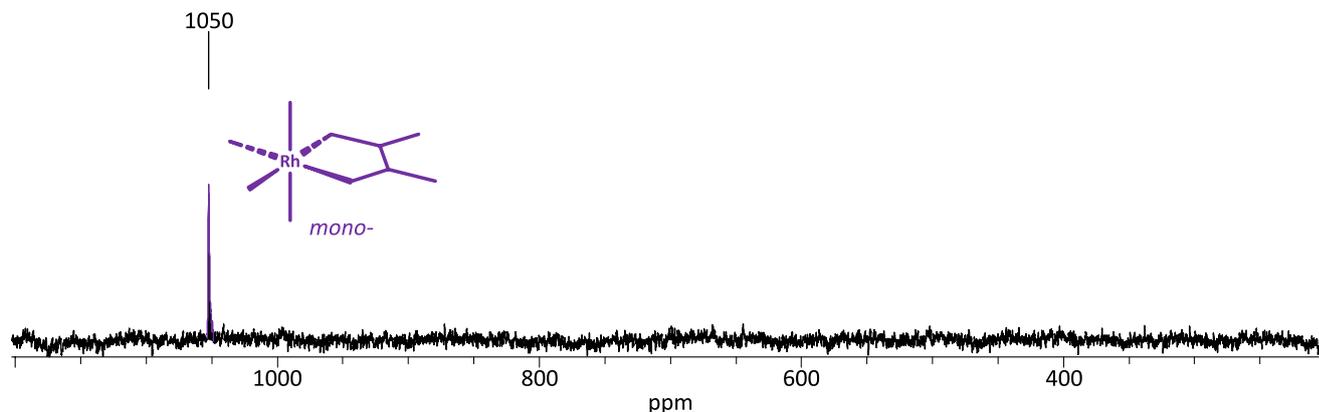


Рисунок 11. ¹⁰³Rh ЯМР-спектр раствора [Rh(H₂O)₄Ox]ClO₄ в 1 М HClO₄.

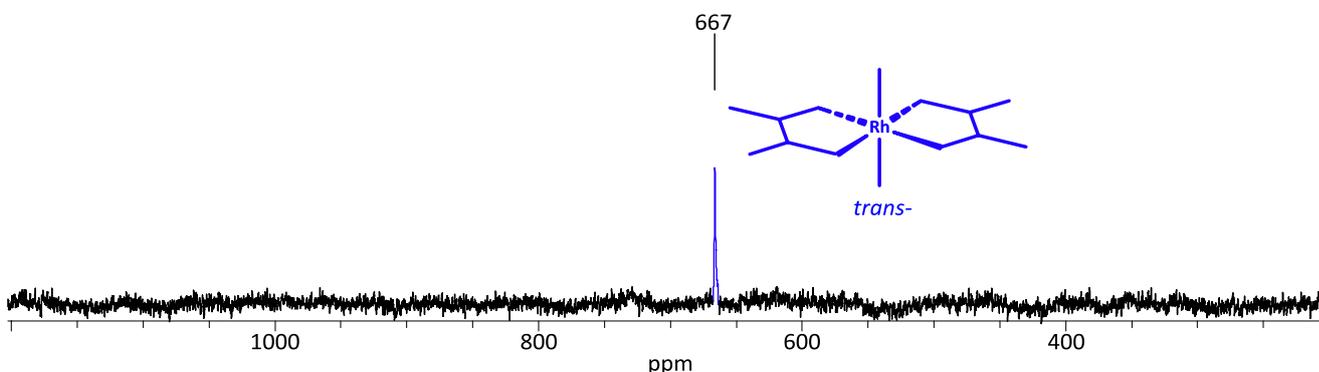
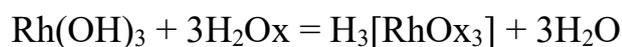


Рисунок 12. ¹⁰³Rh ЯМР-спектр раствора *транс*-Na[Rh(H₂O)₂Ox₂]·2H₂O.

Сначала гидроксид родия был растворен в горячем растворе щавелевой кислоты. Затем добавляли избыток перекиси водорода и кипятили, в результате чего оксалат-ионы окислялись, что привело к перераспределению комплексных форм (рис. 13).



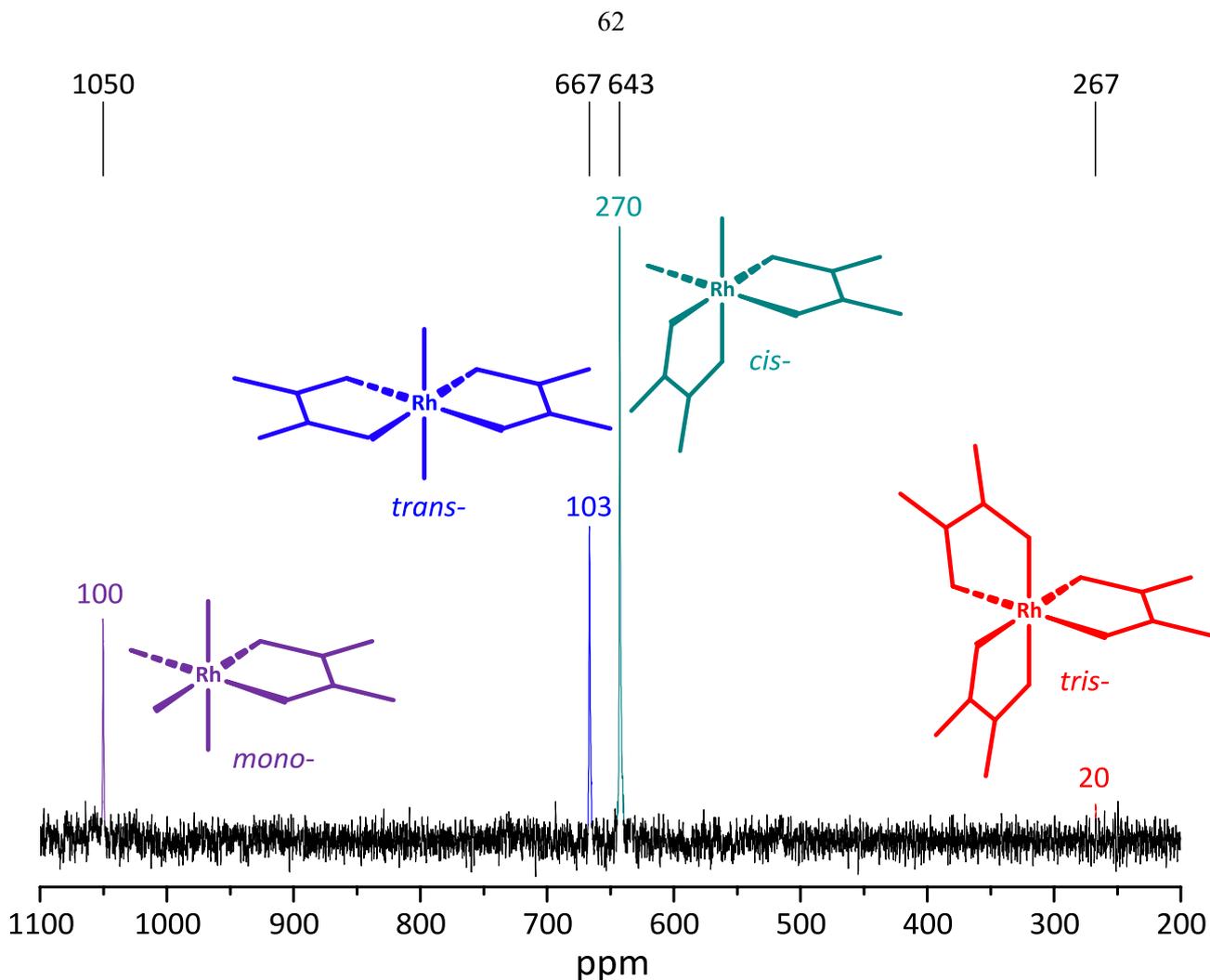
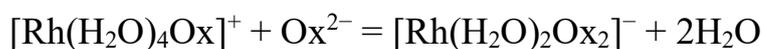


Рисунок 13. ^{103}Rh ЯМР-спектр раствора, полученного растворением $\text{Rh}(\text{OH})_3$ в H_2Ox после 2 ч кипячения с H_2O_2 .

Интенсивность сигналов всех форм измеряли относительно моно-формы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ox}]^+$ ($\delta = 1050.2$ ppm), которую обозначили за 100. По истечении двух часов *трис*-форма ($\delta = 267.2$) практически отсутствует, и сигнал от нее находится на уровне шума. Сама *моно*-форма $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ox}]^+$ переходит в *цис*- и *транс*-формы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$ при последующем добавлении оксалата натрия.



Примечательно, что на первой стадии преобладает *цис*-форма ($\delta = 642.7$), но в твердую фазу выделяется только *транс*-продукт ($\delta = 666.5$). Преобладание *цис*-формы связано с тем, что вероятность образования этого изомера статистически выше в 4 раза, но при кипячении раствора *цис*-изомер частично превращается в термодинамически более устойчивый *транс*-изомер. Более низкую растворимость *транс*- $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно объяснить большей симметрией этого

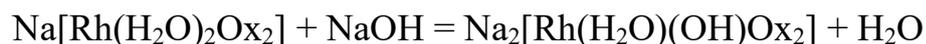
комплекса по сравнению с *цис*-формой. Важным синтетическим моментом является то, что перекись водорода окисляет оксалат в кислой среде, но этого уже не происходит в нейтральной и щелочной средах, что не позволяет полностью окислиться всем координированным оксалат-ионам. Это связано с сильным изменением электродного потенциала для H_2O_2 .



Как видно из уравнения образования $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]$, pH в процессе увеличивается, достигая уровня (~5), при котором оксалат-ионы уже не окисляются. Иными словами, окислительный потенциал среды саморегулируется, а избыток H_2O_2 разлагается.

Как было описано в экспериментальной части, $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с образованием двух типов монокристаллов, обозначенных как NaRh-1 и NaRh-2. Они образуются одновременно, и получить эти фазы по отдельности не удалось. Но поскольку растворимость в обоих случаях высока, это, впрочем, не мешает использовать данную соль для получения $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

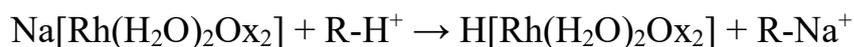
В аквакомплексах вода зачастую обладает кислотными свойствами, комплексы с родием не стали исключением. Добавление эквивалента NaOH к раствору *транс*- $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к депротонированию одной координированной молекулы воды и образованию двунаатриевой соли *транс*- $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Эта соль оказалась менее растворима, чем ее предшественник, что упрощает ее выделение из раствора в твердую фазу.

3.1.3. Синтез $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

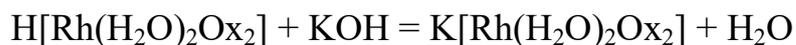
Поскольку были синтезированы и охарактеризованы две натриевые соли *транс*-бис(оксалато)родиевой кислоты, то возник вопрос о возможности выделения в чистом виде и характеристики самой кислоты. Если раствор любой из двух описанных выше натриевых солей пропустить через колонку с катионитом для замены ионов Na^+ на H^+ , образуется раствор *транс*-бис(оксалато)родиевой кислоты.



В этом случае медленное концентрирование раствора при 25 °С, которое достигалось пониженным давлением (0.1 атм) в эксикаторе с твердой щелочью, приводит к образованию оранжевых кристаллов. Необходимость аккуратного концентрирования в противовес общеиспользуемому нагреванию объясняется тем, что при быстром упаривании раствора он осмоляется. Описанная кислота открывает широкие возможности для синтеза различных соединений по причине того, что протон легко замещается другими ионами. Так, при добавлении соединений с гидроксо- или карбонато-группами можно легко ввести нужный катион вместо оксония.

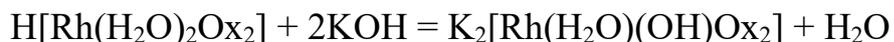
3.1.4. Синтез $\text{K}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При нейтрализации *транс*-бис(оксалато)родиевой кислоты эквивалентом КОН образуется раствор, содержащий в качестве катиона K^+ , а в качестве аниона – *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$. При концентрировании такого раствора происходит образование оранжевых кристаллов $\text{K}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Добавление к раствору кислоты сразу двух эквивалентов КОН приводит к нейтрализации протона в растворе и, аналогично случаю с натриевой солью,

депротонированию одной координированной молекулы воды. Результатом становится кристаллизация соли $K_2[Rh(H_2O)(OH)Ox_2] \cdot 2H_2O$.



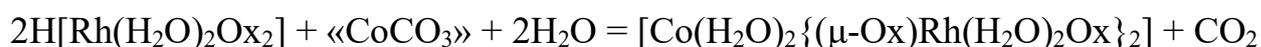
3.1.5. Синтез $[M-Rh]^{12}$ и $[M-Rh]^6$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)

Поскольку описанный выше (раздел 3.1.2.) эксперимент, в котором был использован $Na_3[RhOx_3]$, не привел к ожидаемому результату, следующий синтетический подход был реализован через использование $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. К раствору нитрата кобальта(II) был добавлен раствор с двумя эквивалентами натриевой соли, и вследствие того, что искомый комплекс обладает высокой растворимостью, при смешении реагентов не происходит выпадение осадка. При дальнейших попытках сконцентрировать образовавшийся раствор наблюдается постепенное выпадение оранжевого осадка, которым оказалась исходная соль $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$, обладающая меньшей растворимостью относительно искомого комплекса $[Co-Rh]^{12}$.

В связи с высокой растворимостью $[Co-Rh]^{12}$, было принято решение сперва получить соль $Na_2[Rh(H_2O)(OH)Ox_2] \cdot 4H_2O$, и затем к ее раствору уже добавить нитрат кобальта(II) для образования « $[Co(H_2O)_6][Rh(H_2O)(OH)Ox_2]$ ». Однако результатом стало снова постепенное выпадение оранжевого осадка исходной соли $Na_2[Rh(H_2O)(OH)Ox_2] \cdot 4H_2O$.

Поскольку в предыдущих подходах сопутствующие ионы препятствовали образованию искомого соединения, стало очевидным решение, подразумевающее создание раствора, не содержащего посторонних ионов. Для этого был осуществлен целенаправленный синтез кислоты $(H_3O)[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 4H_2O$, которая в четвертом подходе выступала стартовым реагентом. Нитрат кобальта(II), в свою очередь, был переведен в гидрокарбонат $Co(OH)_{2-2x}(CO_3)_x \cdot nH_2O$ путем добавления десятикратного избытка $NaHCO_3$. После чего осадок трижды центрифугировали и промывали. По данным ААС, заданное нитратом количество кобальта сохраняется, а натрий практически отсутствует. Для лаконичности

обозначим $\text{Co}(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как « CoCO_3 ». Далее к раствору кислоты добавляли пол-эквивалента « CoCO_3 », ориентируясь на изначальную навеску $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом следует добавлять гидрокарбонат аккуратно, небольшими порциями, во избежание разбрызгивания от выделения CO_2 . Таким образом, образуется раствор, содержащий только аквакатион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$, который при медленном упаривании приводит к образованию оранжевых кристаллов $[\text{Co-Rh}]^{12}$.



Описанным способом были получены комплексы для металлов, двухзарядные катионы которых не подвергаются окислению кислородом воздуха в щелочной среде, а именно Co, Ni, Cu и Zn.

Стоит отдельно отметить тот факт, что в более кислой среде возможна кристаллизация кислой соли с соотношением металлов 1:3. Так, при добавлении к раствору $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ трех эквивалентов $\text{H}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]$ из раствора кристаллизуется $(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

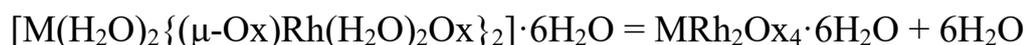
В случае с Mn и Fe в щелочной среде, созданной избытком гидрокарбоната, происходит их окисление кислородом воздуха. По этой причине стартовыми реагентами выступают сульфаты марганца(II) и железа(II) соответственно. При смешивании растворов сульфата выбранного металла и бис(оксалато)родиевой кислоты в системе, помимо ионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$, приводящих к кристаллизации искомым соединений, остаются H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} .



При концентрировании до определенного момента серная кислота не препятствует кристаллизации искомым комплексов $[\text{Mn-Rh}]^{12}$ и $[\text{Fe-Rh}]^{12}$. Однако она не позволяет досуха упаривать раствор, так как при полном упаривании в конечном

продукте наблюдается примесь в виде сульфата марганца и железа соответственно. В свою очередь невозможность упаривания досуха приводит к снижению выхода.

По причине того, что для дальнейшего приготовления каталитических образцов необходимо брать навески с точным содержанием металлов, важно использовать соединения с постоянным составом. Гидраты с 12 молекулами воды легко теряют кристаллизационную воду при комнатной температуре, поэтому были предприняты попытки выделить гидрат определенной водности, который сохраняет свой состав в течение длительного времени. При выдерживании образцов в эксикаторе над твердой щелочью при 50 °С в течение суток образуется фаза гексагидрата $[M-Rh]^6$ с высокой степенью селективности для всех исследуемых металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).



По данным РФА была подтверждена новая фаза, при том в конечном итоге эта фаза была единственной в системе. А поскольку выделить монокристалл не удалось, то состав гексагидрата $[M-Rh]^6$ был определен с помощью ААС, ИК, ТГА и элементного анализа.

3.2. Строение соединений

Кристаллохимические данные для всех обсуждаемых соединений представлены в приложениях 1 и 2.

3.2.1. Кристаллическая структура $K_2[Co(H_2O)_6]_2[PdOx_2]_3 \cdot 6H_2O$

Для определения кристаллической структуры $K_2[Co(H_2O)_6]_2[PdOx_2]_3 \cdot 6H_2O$ (рис. 14) полученные монокристаллы темно-оранжевого цвета были исследованы методом РСА. В обсуждаемом координационном соединении, имеющим триклинную сингонию, плоскости $[PdOx_2]^{2-}$, в которых палладий(II) имеет характерное для него квадратное окружение, располагаются в стопки с поворотом 12° друг относительно друга, а расстояние между плоскостями составляет 3.23 \AA . Стоит отметить, что стремление плоскостей $[PdOx_2]^{2-}$ располагаться в стопки является структурообразующим фактором во всех обсуждаемых комплексных соединениях с фрагментами $\{PdOx_2\}$. Между образованными ионами $[PdOx_2]^{2-}$ стопками находятся октаэдры $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, катионы калия, а также молекулы внешнесферной воды. Анализируя данную структуру, можно сказать о том, что данное комплексное соединение является именно солью, поскольку катионная и анионная часть дискретны.

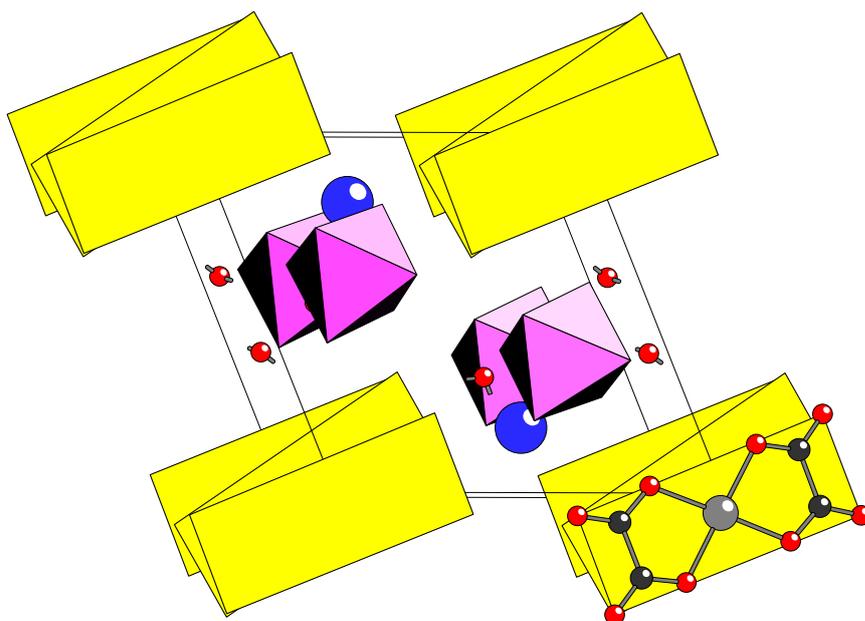


Рисунок 14. Кристаллическая структура $K_2[Co(H_2O)_6]_2[PdOx_2]_3 \cdot 6H_2O$, где $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ представлен розовыми октаэдрами, K^+ – синими шарами, а $[PdOx_2]^{2-}$ – желтыми прямоугольниками.

3.2.2. Кристаллические структуры $[M(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot nH_2O$ ($M = Co, Ni$)

В ходе работы были определены кристаллические структуры (рис. 15) для монокристаллов $[Ni(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot 2H_2O$ с триклинной сингонией, а также $[Ni(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot 4H_2O$ и $[Co(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot 4H_2O$, последние из которых изоструктурны и имеют моноклинную сингонию. Кристаллы состоят из дискретных аквакатионов 3d-металлов и анионов $[PdOx_2]^{2-}$, что позволяет говорить об этих комплексных соединениях как о солях. Первая координационная сфера палладия обладает характерной для d^8 -ионов плоско-квадратной геометрией, тем не менее происходит заметное искажение из-за образования двух пятичленных циклов. Внутренние углы $O-Pd-O$ на $\sim 13^\circ$ меньше внешних. Длины связей $Pd-O$ находятся в диапазоне 1.993–2.018 Å, что согласуется с данными о структуре $K_2[PdOx_2] \cdot 4H_2O$ [119]. При этом координированные оксалат-ионы несколько деформированы по сравнению со свободными оксалат-ионами в $K_2Ox \cdot H_2O$, в которых все четыре связи $C-O$ равнозначные (1.258 Å) [120]. В бис(оксалато)палладат-ионе связи $C=O$ с терминальными атомами кислорода в среднем на 0.07 Å короче, чем $C-O$ связи с координированными атомами. Связи $C-O$ обоих типов в равной мере отклоняются от значения длины в свободном оксалат-ионе в солях щелочных металлов.

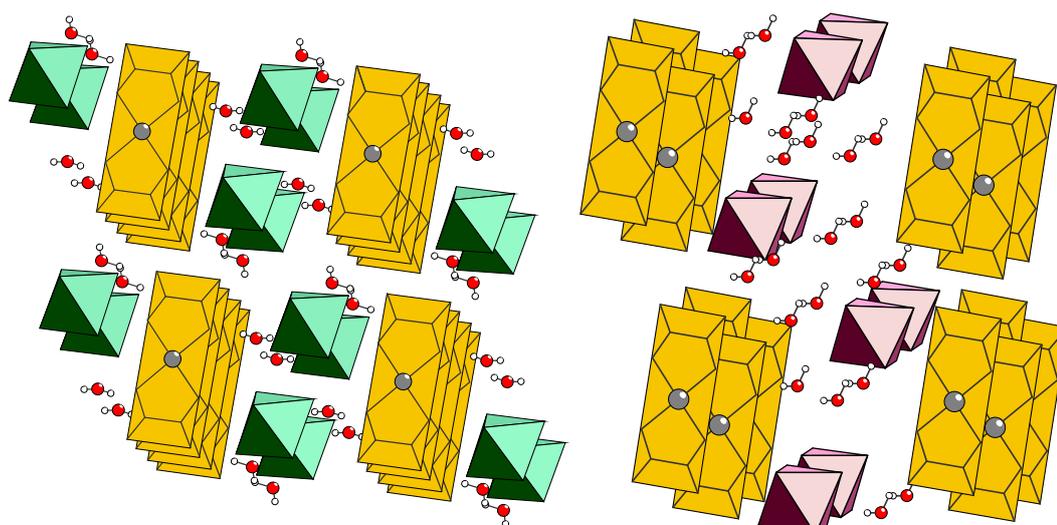


Рисунок 15. Кристаллические структуры $[Ni(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot 2H_2O$ (слева) и $[M(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Co, Ni$; справа). $[M(H_2O)_6]^{2+}$ обозначены октаэдрами, а $[PdOx_2]^{2-}$ – желтыми прямоугольниками.

Для ясности при описании той или иной структуры, будет указываться общее гидратное число, то есть сумма координированных и сольватных молекул воды на одну формульную единицу. В случае октагидрата стопки, состоящие из плоскостей $[\text{PdOx}_2]^{2-}$, расположены друг за другом вдоль оси a ; сами плоскости синхронно повернуты относительно оси на 24.6° . Кроме этого, бис(оксалато)палладат-ион в данном случае не является идеально плоским. Плоскости оксалат-ионов отклоняются относительно плоскости $\{\text{PdO}_4\}$, образуя углы 171.1° и 169.9° соответственно. Расстояние же между плоскостями различное. Оно составляет 3.27 \AA , когда аквакатионы никеля находятся рядом с образованной полостью, а расстояние между другими соседними плоскостями уменьшается до значения 3.17 \AA . Переходя к обсуждению декагидрата, можно отметить, что стопки расположены менее строго из-за находящихся между ними дополнительных молекул кристаллизационной воды. Помимо смещения плоскостей изменяется и расстояние между ними до значения 3.24 \AA в случае кобальтовой и никелевой ДКС.

Соответствующие аквакатионы в обеих структурах занимают пространство между слоями из этих стопок. Некоторые искажения углов и расстояний в октаэдрах имеют тот же характер, что и в соответствующих нитратах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ [121] и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ [122].

3.2.3. Кристаллическая структура $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdOx}_2)\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Координационное соединение с цинком кристаллизуется в тригональной сингонии с островным структурным мотивом виде тетрануклеарного комплекса (рис. 16). В каждом олигомере $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdOx}_2)\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]$ два иона цинка, имеющие октаэдрическое окружение, связаны между собой двумя мостиковыми молекулами воды. К каждому из ионов цинка, кроме мостиковых, также координированы еще по три молекулы воды, а шестую позицию занимает терминальный атом кислорода из бис(оксалато)палладат-иона. Таким образом, молекулярный комплекс представляет собой центральносимметричный димер (относительно пары Zn–Pd). Структурообразующим фактором является стремление плоскостей $[\text{PdOx}_2]^{2-}$ располагаться в стопки (рис. 17), что вообще

характерно для соединений палладия(II). Здесь фрагменты $\{PdOx_2\}$ из двух соседних олигомеров расположены друг под другом поочередно и сонаправленно на расстоянии 3.15 Å, образуя подобие кирпичной кладки.

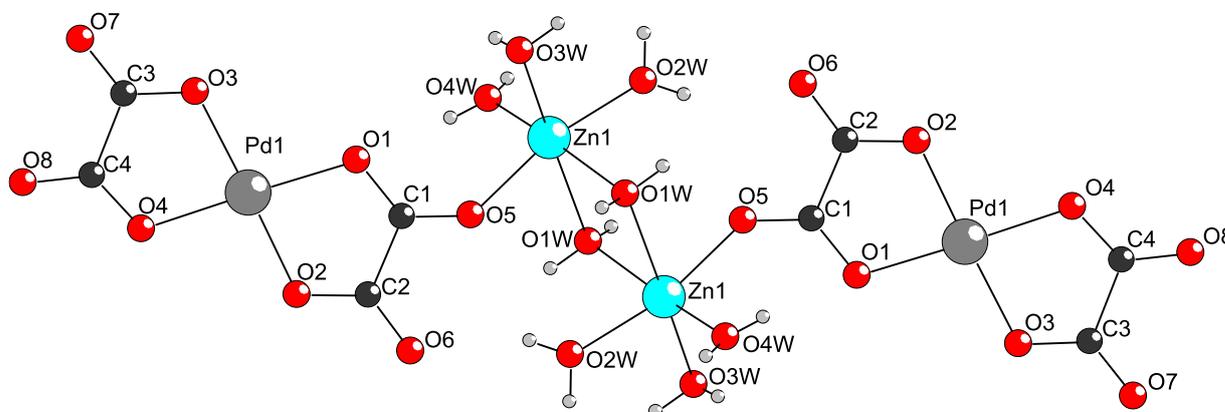


Рисунок 16. Структура олигомера $[Zn(H_2O)_3(PdOx_2)_2(\mu-H_2O)_2]$.

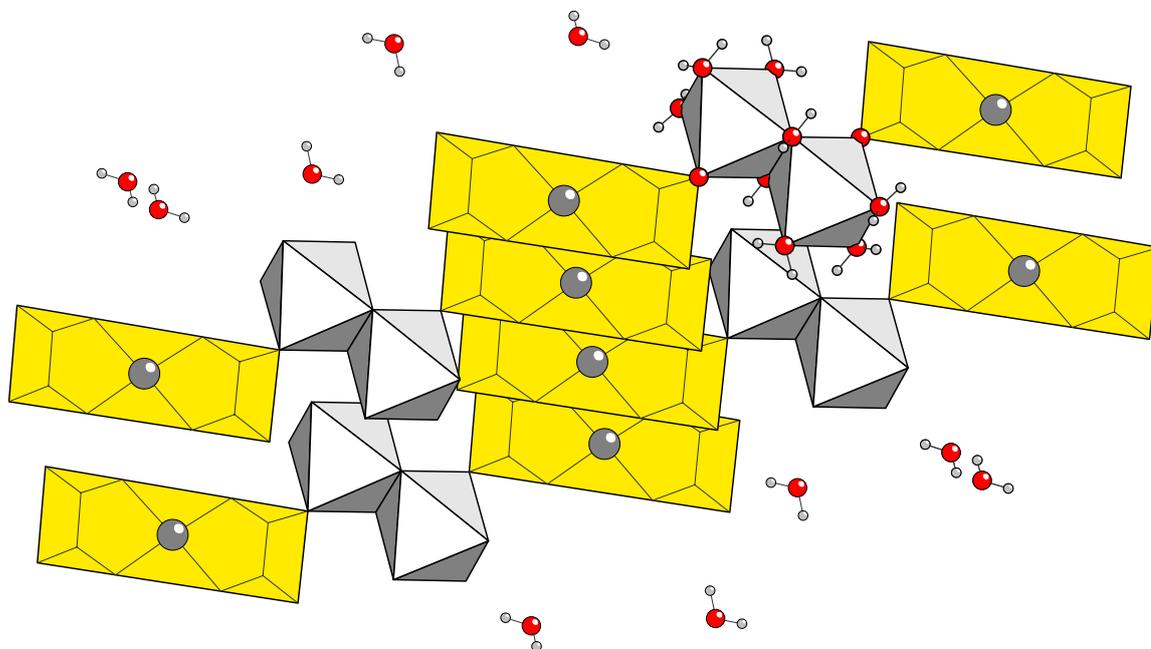


Рисунок 17. Кристаллическая структура $[Zn(H_2O)_3(PdOx_2)_2(\mu-H_2O)_2] \cdot 4H_2O$.

Структура фрагмента $\{PdOx_2\}$ схожа с аналогичным фрагментом в описанном выше соединении $[M(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot nH_2O$. Октаэдр $\{ZnO_6\}$ в значительной мере искажен. Длины связей Zn–O с изолированными молекулами воды находятся в интервале 2.023–2.049 Å, а в случае мостиковых молекул воды длины связей возрастают до значений 2.214 и 2.225 Å. Для сравнения, длины всех связей Zn–O с молекулами воды в гексагидрате нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ находятся в диапазоне 2.064–2.130 Å [123]. Длина связи Zn–O_{PdOx₂} составляет среднее значение между длинами связей Zn–O_{H₂O} – 2.063 Å. Все углы O–Zn–O в

данном октаэдре отклоняются от значения прямого угла на 3–5° в бóльшую сторону, за исключением угла, образованного атомом цинка и двумя мостиковыми молекулами воды. Значение данного угла составляет 77.7°. Такое искажение обуславливается образованием напряженного четырехчленного цикла из двух ионов цинка и двух мостиковых молекул воды, поскольку в указанном выше $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ углы в октаэдре отклоняются не более чем на 2.4°.

3.2.4. Кристаллическая структура $\{(\mu-Ox)Pd(\mu-Ox)Mn(H_2O)_3\}_n \cdot nH_2O$

Особенностью кристаллической структуры координационного соединения с марганцем (рис. 18), кристаллы которого обладают моноклинной сингонией, является цепочечный структурный мотив. Ионы марганца в данном комплексном соединении находятся в центре искаженной пентагональной бипирамиды $\{MnO_7\}$ (рис. 19), что не свойственно для комплексных соединений марганца(II). Ее экваториальная плоскость образована четырьмя терминальными атомами кислорода из двух бис(оксалато)палладат-ионов и одним атомом кислорода координационной воды. Обе аксиальные позиции также заняты молекулами H_2O .

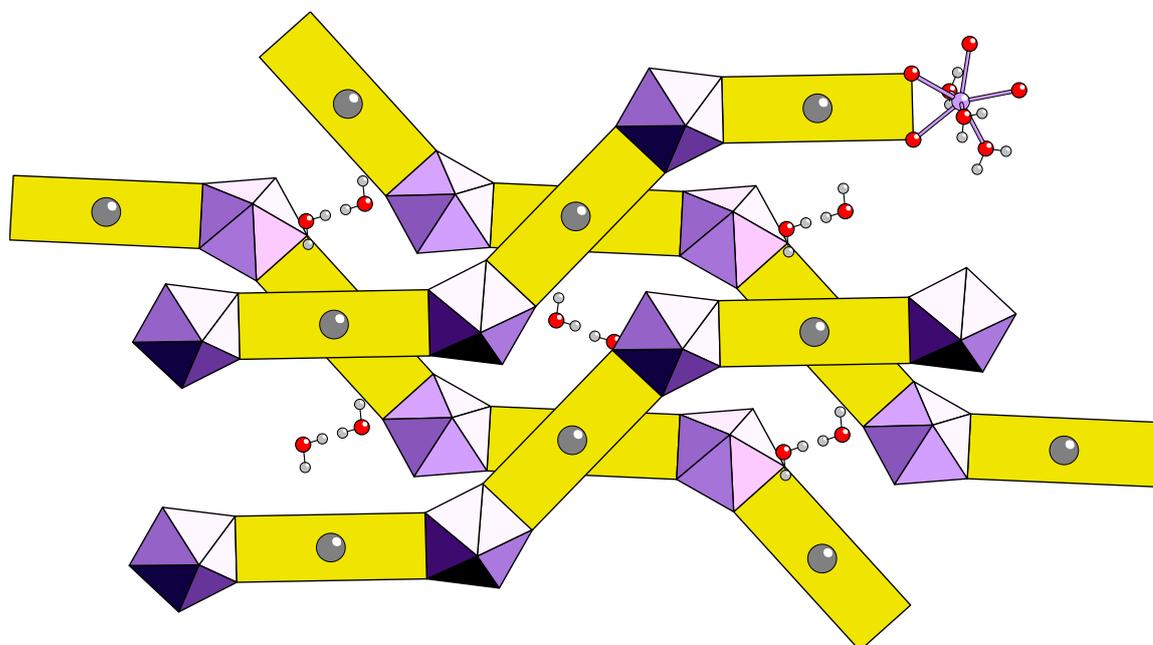


Рисунок 18. Кристаллическая структура $\{(\mu-Ox)Pd(\mu-Ox)Mn(H_2O)_3\}_n \cdot nH_2O$.

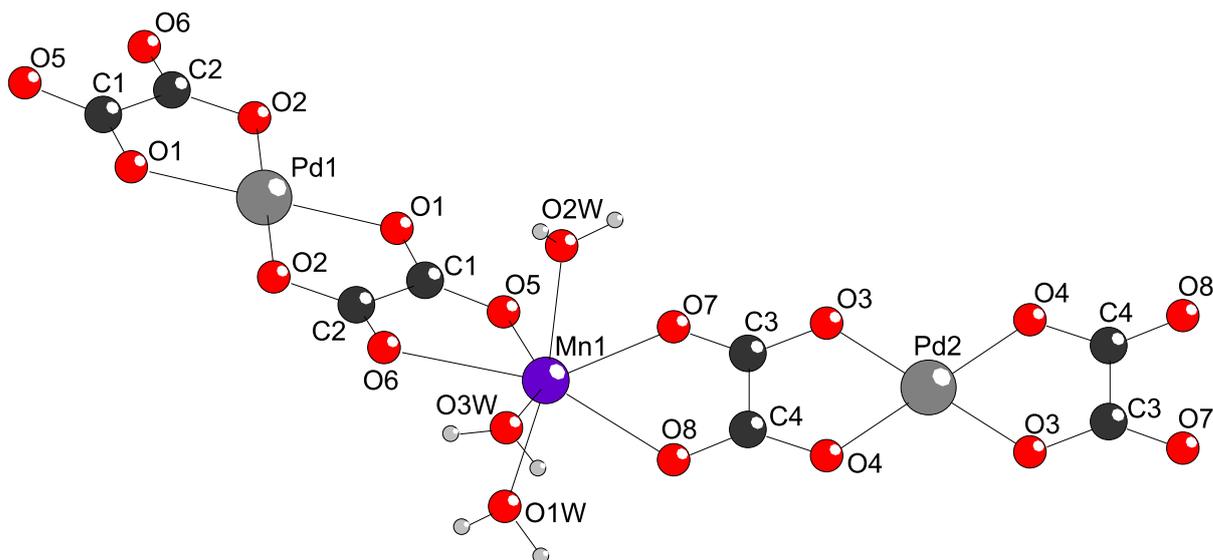


Рисунок 19. Структура фрагмента цепи полимера $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$.

Кристаллическая структура $[\text{Mn-Pd}]^4$ состоит из зигзагообразных полимерных цепей $\{-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{-OxPdOx-}\}_n$, между которыми расположены молекулы кристаллизационной воды. Угол в точках излома составляет 136.76° , что задается геометрией пентагональной бипирамиды. Образованные зигзагообразные цепи плотно примыкают друг к другу, тем самым образуя слои. Цепи в расположенных друг под другом соседних слоях ориентированы в разных направлениях («крест-накрест»), причем расстояние между плоскостями, образованными бис(оксалато)палладат-ионами из разных слоев, составляет 3.18 \AA . При этом фрагменты $\{\text{PdOx}_2\}$ снова оказываются расположенными друг под другом, но уже повернутыми на 51.2° .

Окружение неблагородного металла в описанных выше структурах синтезированных соединений с Co, Ni и Zn совпадало с его окружением в простых нитратах с соблюдением координационного числа, чего нельзя сказать об окружении Mn. В кристаллической структуре моногидрата нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют два типа атомов марганца, часть металла находится в стандартном октаэдрическом окружении, а другая – в менее характерном окружении с координационным числом 8 [124]. В кристаллической структуре тетра- и гексагидрата $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6$) все атомы марганца находятся в октаэдрическом окружении [125, 126]. В структуре более близкого по природе и

составу трехводного оксалата марганца(II) $\text{MnOx} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ катион металла также находится в октаэдрическом окружении из двух оксалат-ионов и двух молекул воды в *цис*-положении [127].

3.2.5. Кристаллическая структура $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Монозамещенная натриевая соль может кристаллизоваться с образованием двух различных кристаллических структур (NaRh-1 и NaRh-2). Оба соединения кристаллизуются в триклинной сингонии. Первая координационная сфера родия в обоих случаях имеет октаэдрическую геометрию, характерную для d^6 -ионов с лигандами в *транс*-конфигурации. Однако из-за образования двух пятичленных циклов углы частично искажены относительно значений идеального октаэдра.

В структуре NaRh-1 фрагмент $\{\text{RhOx}_2\}$ плоский (рис. 20); угол O1-Rh1-O2 в пятичленном цикле равен 82.53° . Для сравнения были выбраны наиболее подходящий по природе $\text{K}_3[\text{RhOx}_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ [128] и более близкий по структуре $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [129]. Если значения внутренних углов в трис(оксалато)родате существенно различаются (81.6°), то в бис(оксалато)хромате углы идентичны рассматриваемой структуре (82.87°) за счет схожего строения. При этом длины связей Rh-O практически не меняются при рассмотрении $\text{K}_3[\text{RhOx}_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (2.000–2.046 Å) и всех представленных в статье бис(оксалато)родатов (2.0062–2.0221 Å). Длина связи Cr-O в $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет 1.9575 Å, что достаточно близко к значениям длин связей Rh-O . Концевые атомы кислорода оксалат-ионов в NaRh-1 окружают катион натрия с противоположных сторон и образуют прямые полимерные цепи. При такой упаковке атомы Na также имеют октаэдрическое окружение, и все фрагменты $\{\text{RhOx}_2\}$ лежат в одной плоскости. Сформированные таким образом цепочки по очереди укладываются друг под другом.

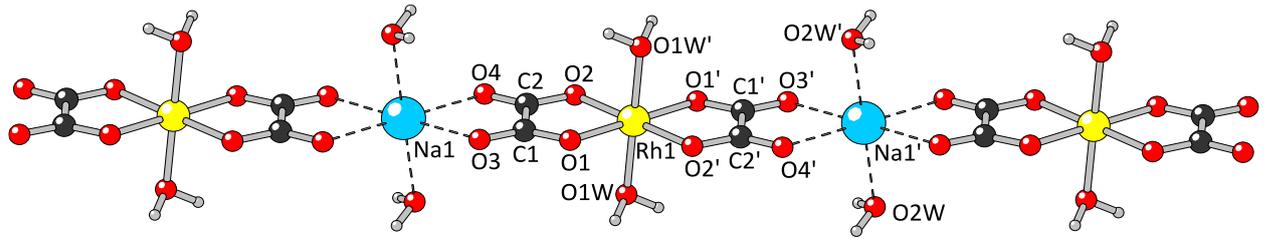


Рисунок 20. Кристаллическая структура NaRh-1.

Координация к катиону натрия осуществляется в структуре NaRh-2 только с одним оксалат-ионом от каждого бис(оксалато)родата, поэтому углы в плоскости $\{\text{RhOx}_2\}$ дополнительно искажены (рис. 21), в частности, внутренние углы равны 82.1° и 83.5° . Значения углов близки к таковым в NaRh-1, однако здесь все значения углов различаются, что указывает на понижение симметрии координационного узла при атоме родия. В случае NaRh-2 упаковка с катионом натрия происходит в тригонально-призматическом кислородном окружении, где два атома кислорода являются концевыми у оксалат-иона, один атом кислорода предоставляется молекулой воды соседнего комплекса, еще два атома кислорода – от двух внешнесферных молекул воды, связанных одновременно ион-дипольными взаимодействиями с двумя ионами натрия, а последний атом кислорода обеспечивается молекулой воды, связанной ион-дипольным взаимодействием только с одним атомом натрия.

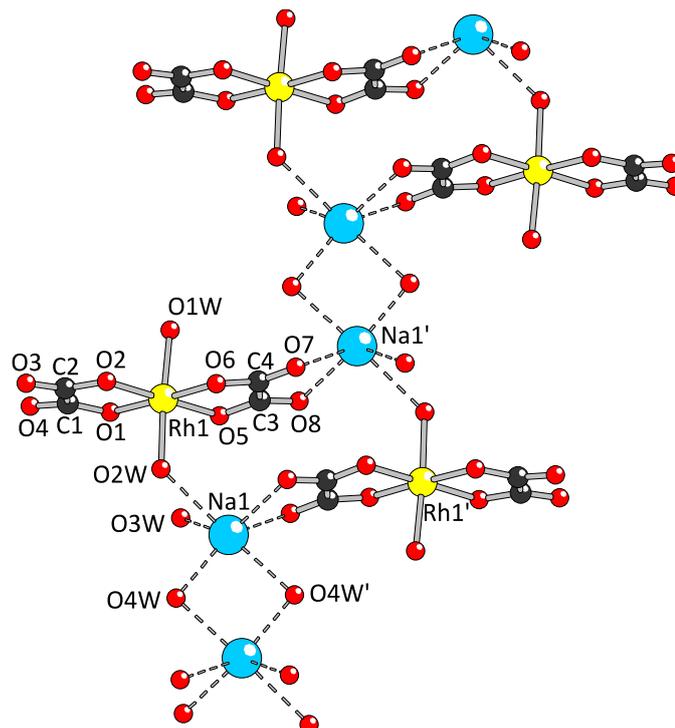


Рисунок 21. Кристаллическая структура NaRh-2.

3.2.6. Кристаллическая структура $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Гидроксосоле также кристаллизуется в триклинной сингонии и имеет некоторые общие черты со своими предшественниками с двумя аква-лигандами. При этом два оксалат-иона родия находятся в одной плоскости с внутренними углами 82.64° , что практически полностью повторяет структуру NaRh-1 (рис. 22). Длины связей Rh–O немного больше (2.0221 и 2.0150 Å). Остальные вершины октаэдра заняты молекулой воды и гидроксид-ионом. Особенность этой структуры заключается в том, что водородная связь между молекулой воды одного комплекса и гидроксидом соседнего комплекса вызывает сильное взаимодействие между ними. Расстояние O...O здесь равно 2.49 Å, что указывает на наличие прочной водородной связи [130]. Сильное взаимодействие двух вершин соседних октаэдров способствует расположению комплексов друг под другом, что приводит к образованию стопок. Ионы натрия расположены попарно, окруженные комплексными ионами с противоположных сторон. Как и в NaRh-2, два иона натрия делят между собой две ближайшие внешнесферные молекулы воды. Растворимость $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ниже из-за большего количества взаимодействий, включая упомянутую выше водородную связь.

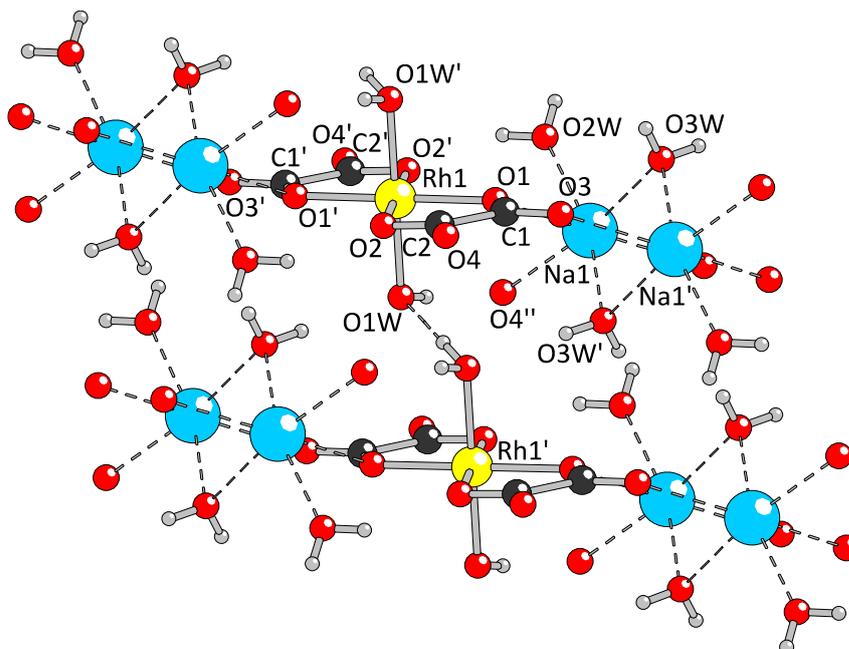


Рисунок 22. Кристаллическая структура $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.2.7. Кристаллическая структура $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Как правило, в литературе комплексные кислоты обсуждаются в растворенном состоянии. Это связано с тем, что либо кислоту нельзя получить в чистом виде, либо невозможно ее закристаллизовать, а следовательно, и полностью охарактеризовать. Поэтому неожиданной оказалась возможность вырастить монокристалл бис(оксалато)диаквародиевой кислоты и установить ее кристаллическую структуру. Кислота представляет особую актуальность по причине того, что она может выступать в качестве высокорастворимого прекурсора, не содержащего щелочных металлов.

Кислота кристаллизуется в моноклинной сингонии. Искажения в самих координационных узлах мало чем отличается от искажений в структурах описанных выше натриевых солей. Внутренние углы $\text{O}-\text{Rh}-\text{O}$ (82.62°), образованные оксалат-ионами в одной плоскости, а также практически равные друг другу длины связей $\text{Rh}-\text{O}$ (2.0104 и 2.0103 \AA) находятся в том же диапазоне, что и для других бис(оксалато)родиевых комплексов (рис. 23). В этом случае октаэдры снова располагаются друг под другом, причем экваториальные плоскости комплексов ориентированы «елочкой»; значения индексов Миллера hkl для плоскостей $\{\text{RhOx}_2\}$ из двух соседних стопок равны $\{-0.2076, -0.1794, -0.9616\}$ и $\{-0.2076, 0.1794, -0.9616\}$.

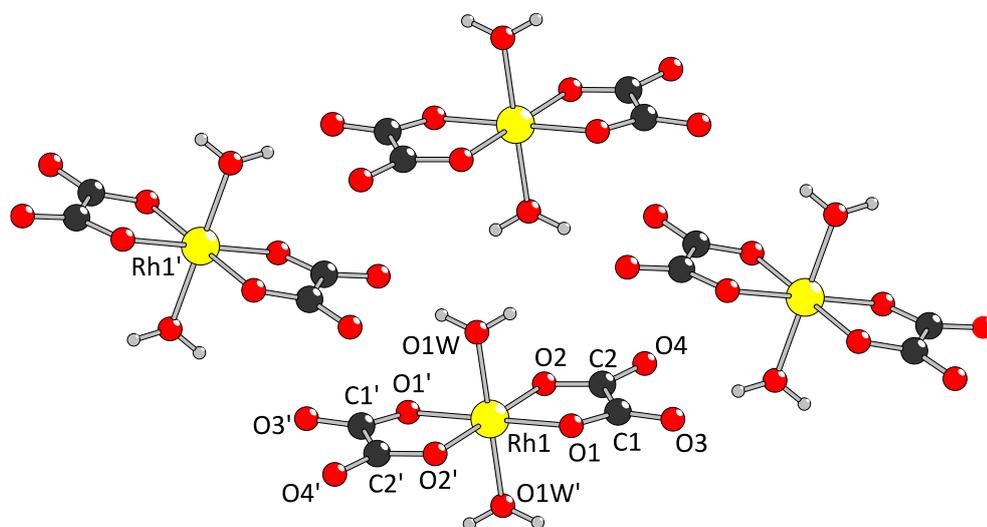


Рисунок 23. Кристаллическая структура $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ без указания внешнесферных молекул воды.

Данные РСА не дают однозначного ответа о локализации H_3O^+ -ионов, но они, по-видимому, располагаются среди молекул внешнесферной воды, составляющих в этой структуре отдельную часть (рис. 24). Стопки октаэдров $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$ образуют слои на расстоянии 7.93 \AA друг от друга, и вся внешнесферная вода находится между этими слоями. Здесь каждый атом кислорода кристаллизационной воды находится в тетраэдрическом окружении других атомов кислорода. Для O3W и O4W три из этих атомов обеспечиваются соседними внешнесферными молекулами воды, а четвертый является либо атомом кислорода координационной воды, либо терминальным атомом оксалат-иона соответственно. Для O2W только два атома обеспечены соседними молекулами воды, а два других снова являются концевыми атомами оксалат-иона.

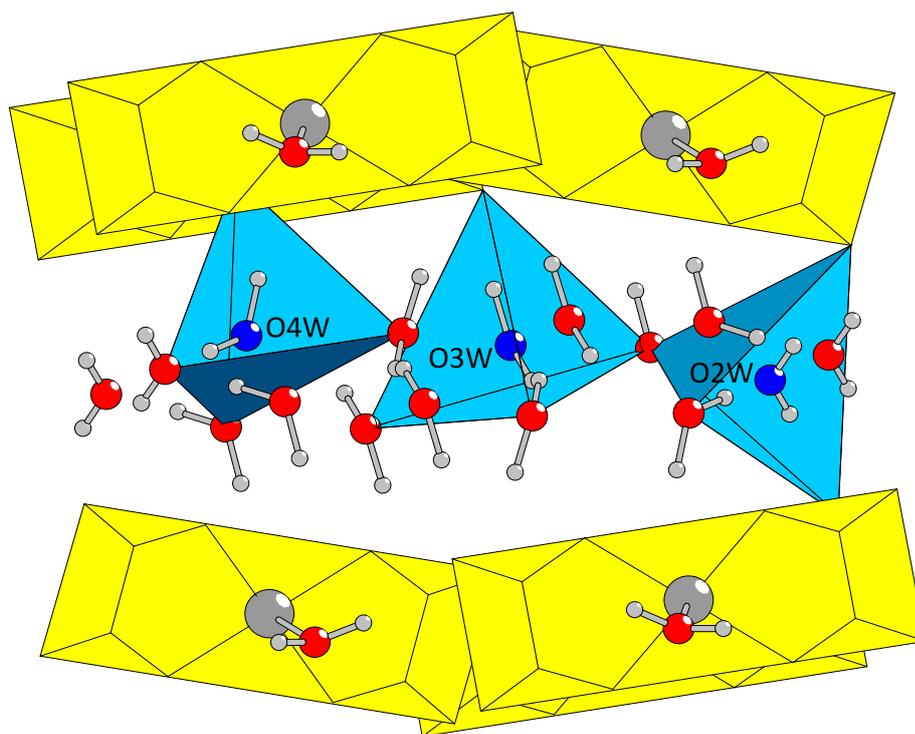


Рисунок 24. Кристаллическая структура $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с указанием трех различных типов внешнесферной воды, представленных голубыми тетраэдрами.

3.2.8. Кристаллические структуры $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\{\mu\text{-Ox}\}\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Все соединения $[\text{M-Rh}]^{12}$ изоструктурны друг другу и кристаллизуются в моноклинной сингонии (рис. 25). Кристаллы состоят из дискретных фрагментов $[\text{Ox}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Rh}-(\mu\text{-Ox})-\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2-(\mu\text{-Ox})-\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}]$ и свободных молекул кристаллизационной воды. Эти комплексы построены из трех октаэдрических

координационных сфер металлов, объединенных ребрами в ряд с мостиковыми оксалато-лигандами. Строго говоря, двойные оксалаты $[M-Rh]^{12}$ в твердом состоянии представляют собой трехядерные молекулярные гетерокомплексы, а не ДКС.

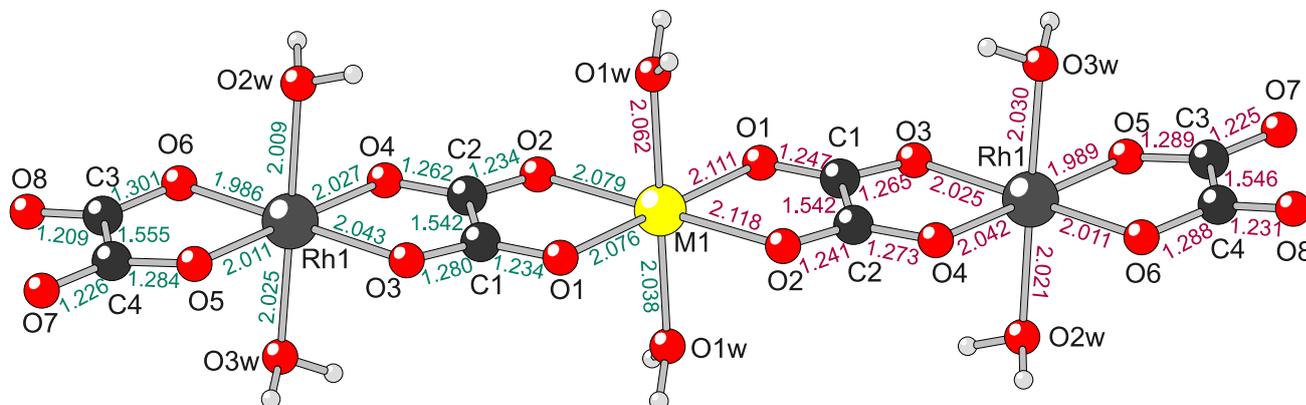


Рисунок 25. Кристаллическая структура $[M(H_2O)_2\{\mu-Ox\}Rh(H_2O)_2Ox] \cdot 6H_2O$ без указания внешнесферных молекул воды. Зеленые значения приведены для $M = Ni$, красные – для $M = Co$.

Для структур обсуждаемых металлов характерна октаэдрическая координационная сфера координационных узлов, особенно для d^6 -иона Rh^{3+} . Каждый из ионов Rh^{3+} координирует молекулы воды в *транс*-положении. Длины связей $Rh-O_w$ находятся в пределах 2.02–2.03 Å, что согласуется не только с прекурсорами $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$ и $(H_3O)[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 4H_2O$, но и с аквакатионом $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. В то же время длины связей $Rh-O$ оксалато-лигандов различаются в зависимости от того, является ли лиганд мостиковым или концевым. Связи с атомами кислорода терминальных лигандов такие же или даже короче, чем у предшественников (2.010 Å), а связи с атомами кислорода мостиковых лигандов несколько длиннее. Длины связи $M-O_w$ находятся в диапазоне 1.95–2.16 Å для благородных металлов. Длины связей $M-O$ с кислородом оксалато-лиганда выше, чем у монометаллических и простых оксалатов. Наконец, длины связей в оксалат-ионах заметно отличаются от таковых в ионном $K_2Ox \cdot H_2O$. Во-первых, связи $C-C$ в калиевой соли длиннее (1.573 Å). Самые короткие связи $C-O$ в концевых оксалато-лигандах на ~ 0.3 Å короче, чем в K_2Ox (~ 1.259 Å), что свидетельствует об упрочнении связи. В то же время связи $C-O$, где O – донорный атом (O_3-O_6), длиннее. Примечательно, что связи $C-O$ у атомов M снова короче. С учетом вышеизложенного можно сказать, что в биметаллическом комплексе

окружение Rh в большей степени сохраняет исходную геометрию, тогда как окружение 3d-металлов более искажено.

Атомы M, Rh, C1, C2 и O1–O6 лежат практически в одной экваториальной плоскости. Концевые оксалатолиганды повернуты от нее в противоположные стороны под углом $\sim 10^\circ$. Все связи Rh–O_w и M–O_w не перпендикулярны экваториальной плоскости и отклоняются от прямого угла на $\sim 4.5^\circ$ (M–O_w) и $\sim 3.3^\circ$ (Rh–O_w), как это наблюдается в аналогичных монометаллических комплексах.

Относительное расположение комплексов выполнено в виде кирпичной стены (рис. 26). «Стены» расположены друг от друга на расстоянии 1.27 Å. Концы блоков самих комплексов расположены неплотно и оставляют пустоту, которая заполнена шестью молекулами кристаллизационной воды. Число 6 здесь формальное, поскольку в реальных образцах оно всегда меньше из-за слабого связывания этого типа молекул воды в кристаллах.

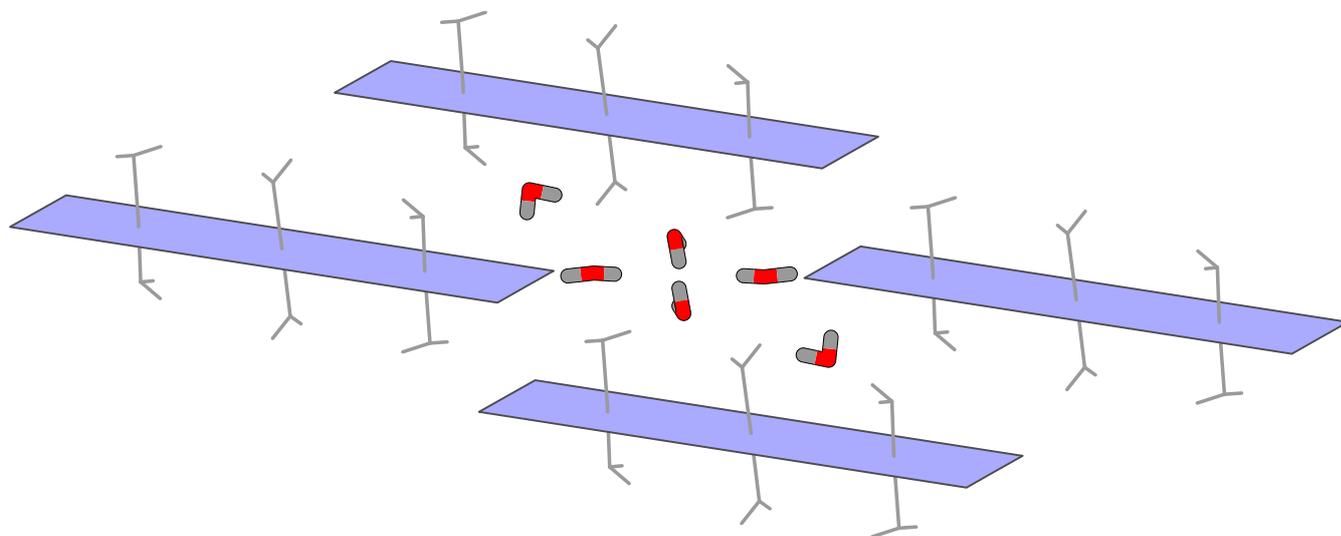


Рисунок 26. Упаковка молекулярных комплексов $[M(H_2O)_2\{\mu-Ox\}Rh(H_2O)_2Ox]_2 \cdot 6H_2O$ между собой с кристаллизационной водой.

3.3. Термолиз комплексных соединений

Существенную часть работы занимает изучение термического поведения исследуемых соединений и определение состава продуктов термолиза. Для этого были выделены отдельные ступени, через которые протекает процесс разложения, а также были определены закономерности в термическом поведении между всеми обсуждаемыми соединениями.

Термические исследования проводились в различных атмосферах:

- инертная – атмосфера гелия;
- окислительная – атмосфера кислорода (смесь O_2 и Ar в соотношении 1:4);
- восстановительная – атмосфера водорода (смесь H_2 и He в соотношении 1:1).

Эксперименты по выдерживанию образцов проводились в атмосферах чистого гелия, чистого водорода и на воздухе.

3.3.1. Термолиз $[Co-Pd]^{10}$ в атмосфере He

Термическое поведение серии соединений $[M-Pd]^n$ будет подробно разобрано на примере ДКС с кобальтом в атмосфере гелия (рис. 27), поскольку на данном соединении из исследуемой серии удалось в большей мере выделить все процессы, а инертная атмосфера позволяет изучить процесс разложения без химического влияния газовой фазы.

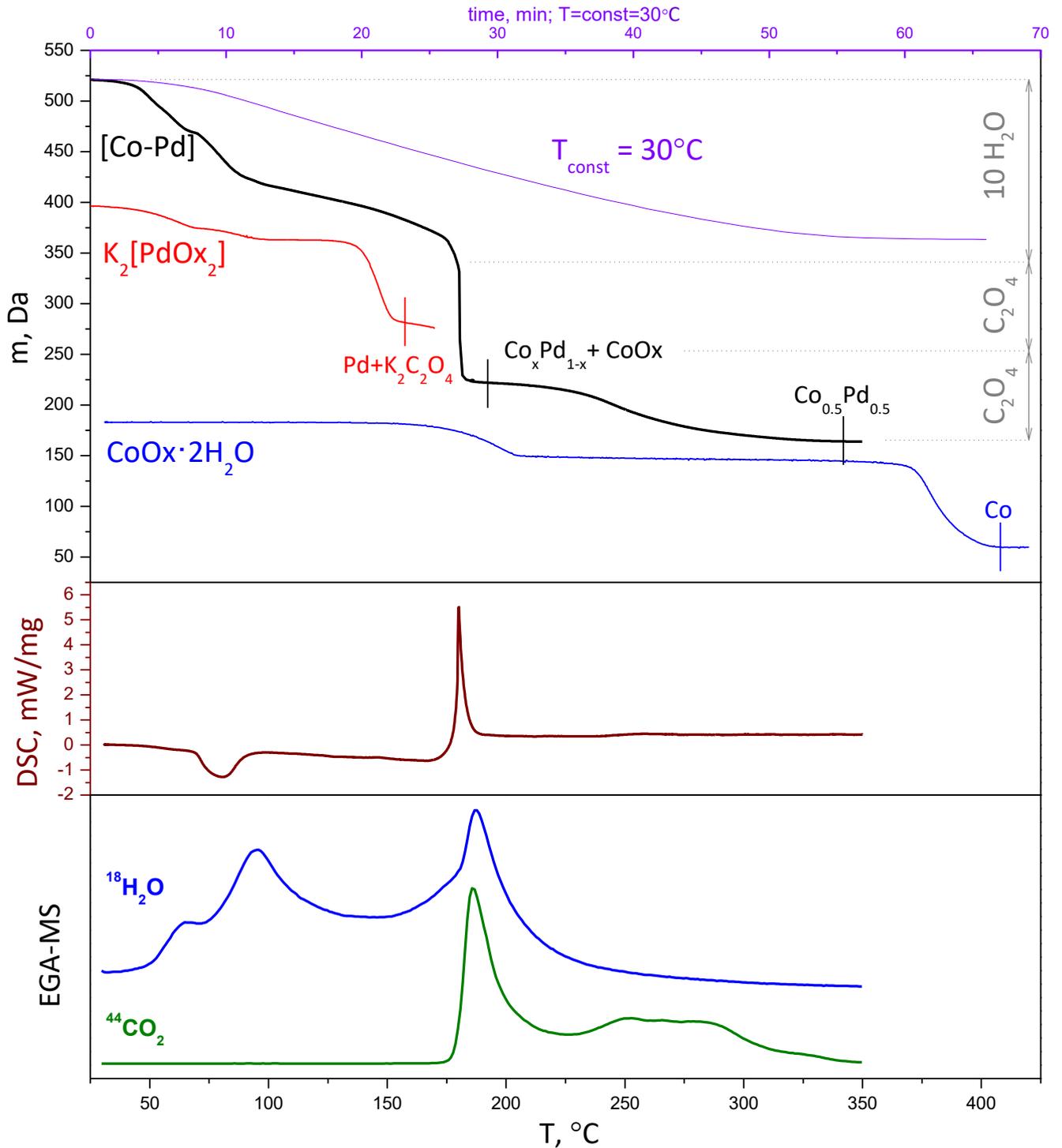


Рисунок 27. Кривые разложения $[\text{Co-Pd}]^{10}$ при постоянной температуре 30°C (фиолетовый) и при скорости нагрева 10 K/мин , ДСК-кривая и кривые выделения газообразных продуктов разложения $[\text{Co-Pd}]^{10}$ в атмосфере He .

Имея в своем составе большое количество кристаллизационной воды, декагидрат $[\text{Co-Pd}]^{10}$ начинает обезвоживаться уже при комнатной температуре, что свойственно для всех сольватов. Такое поведение характерно для всех полученных в работе соединений $[\text{M-Pd}]^n$. На кривой потери массы наблюдаются ступени, соответствующие гидратам меньшей водности, но, несмотря на их

существование, эксперименты по изотермическому выдерживанию образца при разных температурах не привели к получению соединений постоянного стехиометрического состава, обладающих меньшим количеством внешнесферной воды. В качестве наглядного примера представлен один из экспериментов, в котором ДКС выдерживалась при постоянной температуре 30 °С в течение одного часа. Данный эксперимент показал, что при возможном существовании гидратов меньшей водности они так или иначе будут монотонно претерпевать дегидратацию при любой температуре, значение которой выше комнатной. Увеличение температуры на этом участке влияет лишь на скорость, с которой происходит дегидратация, и эта скорость постепенно замедляется при уменьшающемся количестве остающейся воды. Наблюдаемый феномен можно объяснить сильным взаимодействием последних молекул внутрисферной воды с катионом кобальта(II). В подтверждение был проведен эксперимент по разложению двухводного оксалата кобальта(II) (рис. 27). Действительно, $\text{CoOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинает обезвоживаться при нагревании выше 150 °С, а полностью теряет всю воду выше 200 °С.

Несмотря на замедление процесса обезвоживания, выделить полностью безводную соль не удастся, поскольку при температуре 165 °С уже начинается следующий процесс, скорость которого преобладает над скоростью дегидратации, – восстановление палладия оксалат-ионом до металлического состояния. Это согласуется с данными, полученными с помощью масс-спектрометрии, а именно с пиком, соответствующим выделению углекислого газа при нагревании выше 165 °С. Процесс восстановления экзотермический, и на кривой, полученной методом ДСК, можно видеть пик с максимумом на 180 °С, отвечающий за сильное выделение тепла в течение короткого промежутка времени. Если проводить термолиз соединения без 3d-металла, к примеру, двухводного диоксалатопалладата(II) калия $\text{K}_2[\text{PdOx}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 27), процесс восстановления палладия начинается раньше, уже при 125 °С, из чего можно сделать вывод о возрастании устойчивости оксалатоконплекса палладия(II) в составе ДКС, что может быть связано с образованием полимерной структуры при обезвоживании. В

точке окончания второй ступени (после 180 °С) масса в различных сериях экспериментов варьировалась, но неизменно была меньше массы, соответствующей составу «Pd + CoOx», который было бы логично предположить, потому как при данной температуре чистый оксалат кобальта(II) не разлагается. Для определения состава образца, образующегося в данной точке, был проведен отдельный эксперимент, в котором исходная ДКС была нагрета до температуры 165 °С, после чего образец был выдержан при этой температуре в течение одного часа, сохраняя инертную атмосферу. После охлаждения образца в токе гелия до комнатной температуры был проведен РФА и СНН-анализ, а также записан ИК-спектр. По результатам РФА (рис. 28) было подтверждено наличие рефлексов ГЦК фазы на основе палладия. Остальная часть образца оказалась рентгеноаморфной. Для определения состава этой фазы и были использованы данные СНН-анализа и ИК-спектроскопии. СНН-анализ показал отсутствие водорода в полученном образце, а в ИК-спектре наблюдаются пики поглощения, соответствующие оксалат-иону. Для подтверждения этого был дополнительно проведен эксперимент по термическому разложению $\text{CoOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия до температуры 220 °С с образованием безводного CoOx , пики ИК-спектра (рис. 29) которого совпали с данными, полученными при разложении ДКС с кобальтом в точке после второй ступени. Таким образом, в данной точке действительно образуется металлическая фаза и CoOx , но меньшей массы, поскольку часть кобальта восстанавливается из-за локального саморазогрева системы, который способен приводить к частичному разложению оксалата кобальта(II) до металлического состояния. По данным РФА, металлический кобальт отсутствует, в связи с чем можно сделать вывод о том, что кобальт встраивается в решетку палладия с образованием твердого раствора $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$.

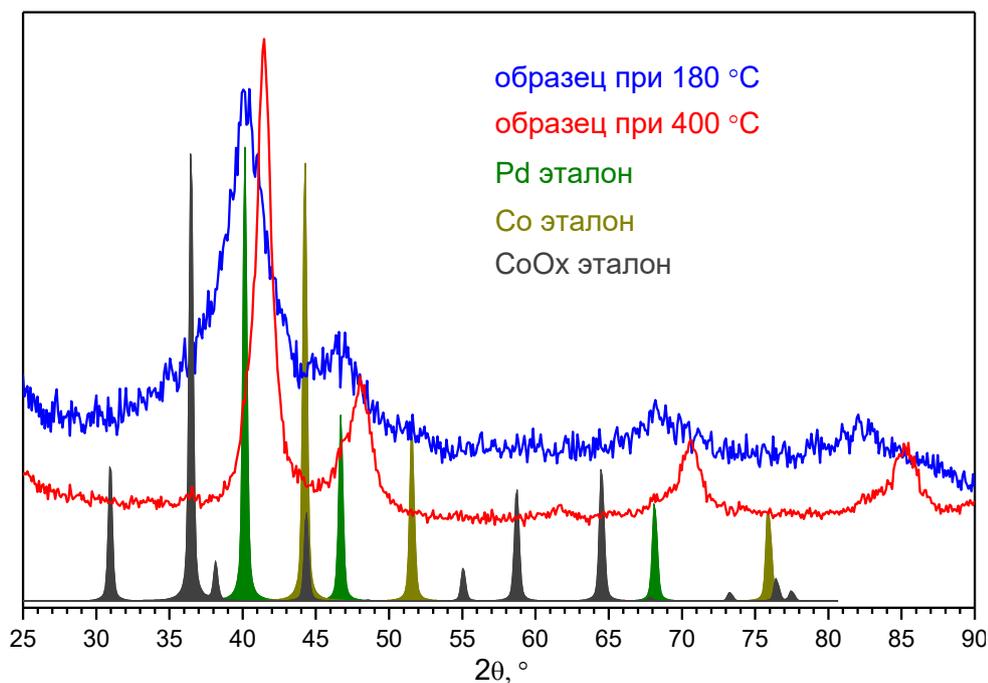


Рисунок 28. Дифрактограммы продуктов разложения $[\text{Co-Pd}]^{10}$ в атмосфере He при 180 °C и при 400 °C.

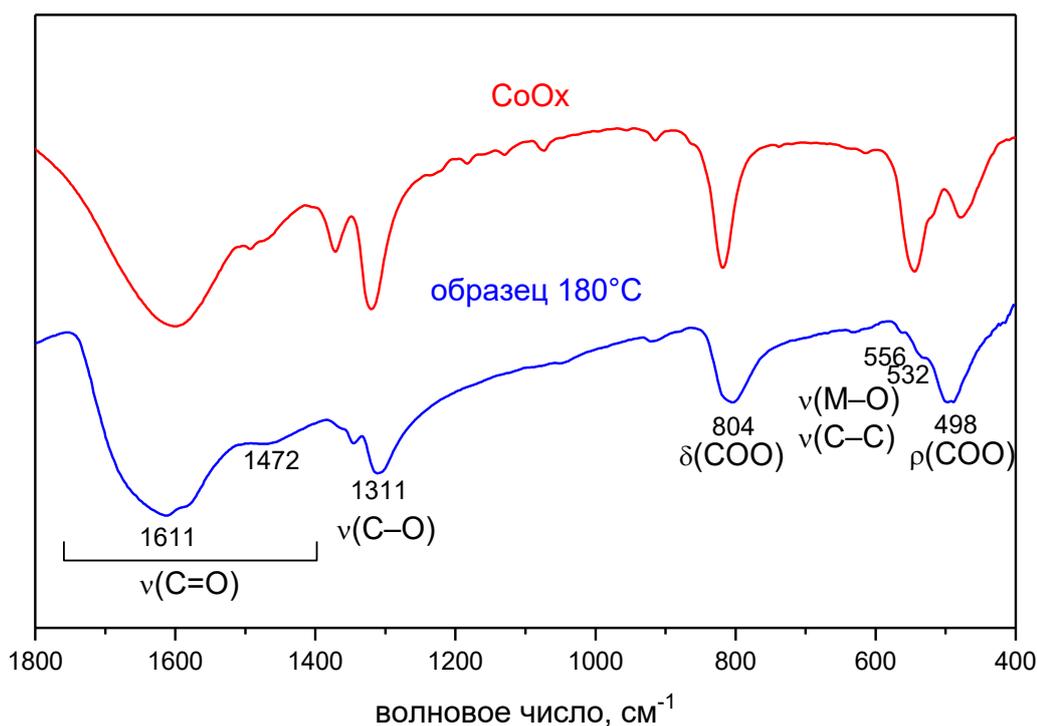


Рисунок 29. ИК-спектры промежуточного продукта разложения $[\text{Co-Pd}]^{10}$ в атмосфере He при 180 °C и безводного CoOx .

Остальная часть CoOx разлагается с выделением неблагородного металла заметно медленнее во всем интервале от 180 до 350 °C. Заслуживает внимания тот факт, что чистый CoOx разлагается на интервале больших температур, а именно от 370 до 400 °C. Такой эффект обуславливается влиянием наночастиц металлического палладия, а также уменьшением энергии Гиббса за счет

растворения в этих наночастицах восстановленных атомов кобальта. Конечным результатом разложения является однофазный твердый раствор $\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$, что подтверждается данными РФА, а именно рефлексами, находящимися между пиками эталонных значений металлических палладия и кобальта.

Дополнительным подтверждением стадийности протекания термолиза и состава продуктов разложения являются данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС-спектры, записанные *in situ* в вакууме (рис. 30), подтверждают общую последовательность термических превращений в инертной атмосфере с заметным смещением процессов в область меньших температур. В спектрах «Pd 3d» уже при 115 °С наблюдается появление второго дублета в области значений, соответствующих металлическому состоянию. Аналогичное изменение наблюдается и в спектрах «Co 2p»; разница заключается лишь в том, что «металлическая» составляющая проявляется при 150 °С, а в конечном продукте остаются составляющие, соответствующие окисленным состояниям кобальта. Последнее объясняется неизбежным присутствием окисленного кобальта на поверхности металлических частиц и, как следствие, в РФЭС-спектрах кобальтсодержащих материалов. Этим же объясняется и присутствие полос в кислородном спектре конечного продукта.

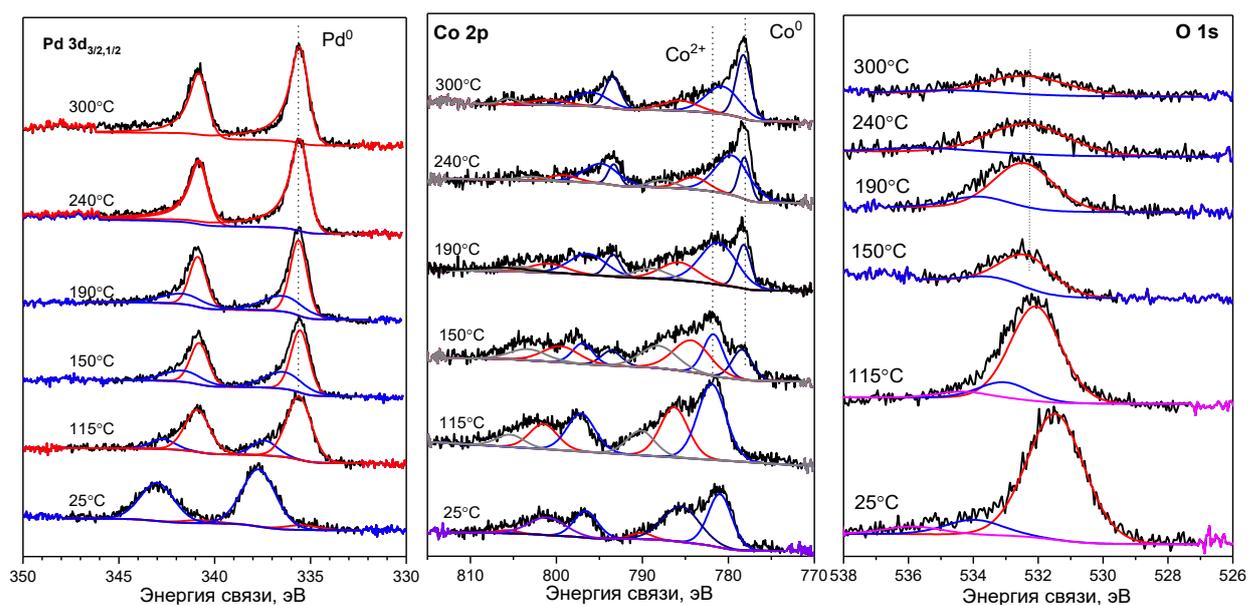


Рисунок 30. РФЭС-спектры промежуточных и конечных продуктов термолиза в вакууме $[\text{Co-Pd}]^{10}$.

3.3.2. Термолиз [Co–Pd]¹⁰ в атмосферах H₂ и O₂

При термическом разложении в атмосфере водорода происходит резкая потеря массы еще до нагревания (рис. 31), что объясняется восстановлением палладия. Данные РФА свидетельствуют об образовании высокодисперсного палладия. В восстановительной атмосфере дегидратация и восстановление палладия происходят одновременно на начальной стадии. Кобальт восстанавливается позднее, чем в атмосфере гелия, и также встраивается в решетку палладия с образованием смеси твердых растворов Co_xPd_{1-x}. В процессе выдерживания образца в атмосфере водорода в течение нескольких часов при 400 °С происходит образование однофазного твердого раствора Co_{0.5}Pd_{0.5}.

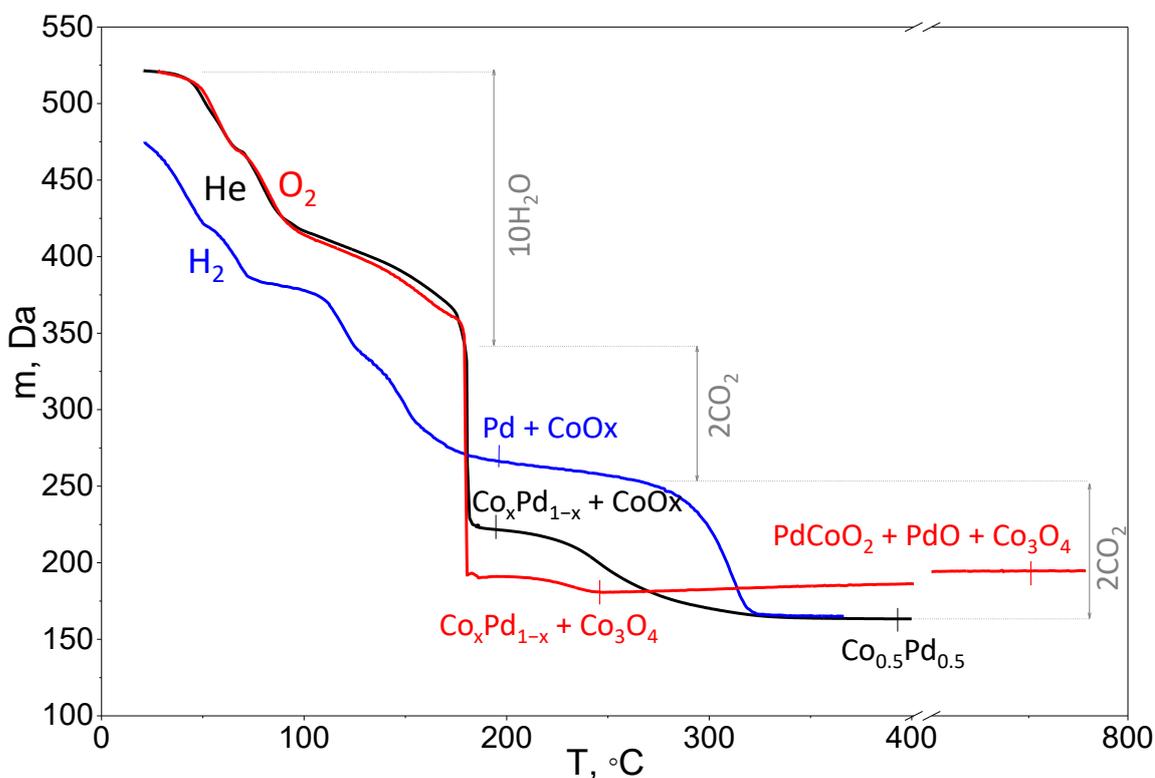


Рисунок 31. Кривые термического разложения [Co–Pd]¹⁰ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

Процессы термолиза в окислительной и инертной атмосферах схожи между собой. В частности, на первой стадии происходит дегидратация (рис. 31), после чего происходит восстановление палладия, и за счет сильного экзотермического эффекта частично восстанавливается кобальт. Отличие заключается в том, что, наряду с восстановлением палладия оксалатом, в атмосфере кислорода часть оксалата окисляется им, а это, в свою очередь, приводит к большему локальному

перегреву и частичному выделению кобальта с образованием твердого раствора $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$, богатого по палладию. Оставшаяся часть кобальта переходит в наиболее устойчивый при этих температурах оксид Co_3O_4 . При дальнейшем отжиге до $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит окисление обоих металлов с образованием смеси оксидов Co_3O_4 и PdO . Также образуется смешанный оксид PdCoO_2 со структурой делафоссита, содержание которого увеличивается по мере выдерживания образца. Так, в эксперименте по отжигу в течение трех суток при $850\text{ }^\circ\text{C}$ основной фазой является PdCoO_2 , а остальные продукты присутствуют на уровне примесей (рис. 32).

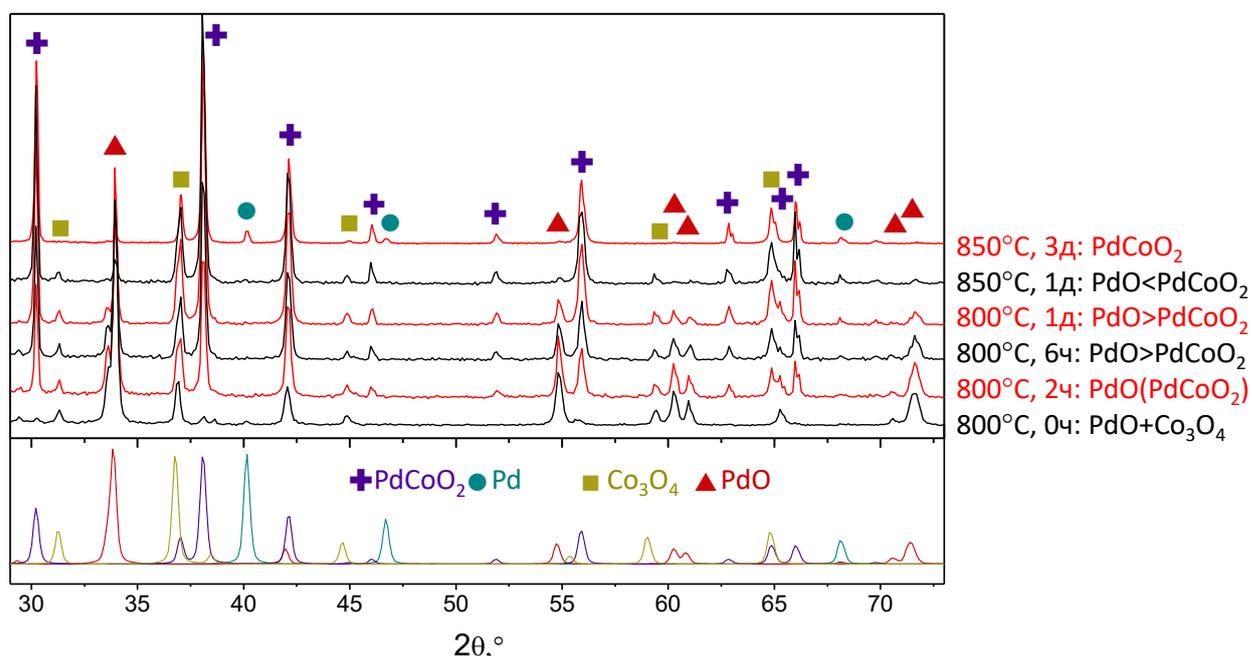


Рисунок 32. Дифрактограммы продуктов разложения $[\text{Co-Pd}]^{10}$ в атмосфере кислорода при различных температурах и времени отжига.

3.3.3. Термолиз $[\text{Ni-Pd}]^8$ в различных атмосферах

Термическое поведение октагидрата $[\text{Ni-Pd}]^8$ (рис. 33) во многом повторяет поведение выше рассмотренной соли с кобальтом. Расхождения в разложении заключаются в большей разнице температур образования металлической фазы между восстановительной и инертной атмосферами. Так в атмосфере гелия полное разложение происходит на $75\text{ }^\circ\text{C}$ раньше, чем в атмосфере водорода. Стоит добавить, что образцы в обеих атмосферах не однофазные, а представляют собой, по данным РФА (рис. 34), смесь твердых растворов, менее гомогенных, чем в случае кобальтового аналога. Тем не менее, в ходе выдерживании при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в

течение 6 часов как в атмосфере водорода, так и в атмосфере гелия образуется однофазный твердый раствор $\text{Ni}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$.

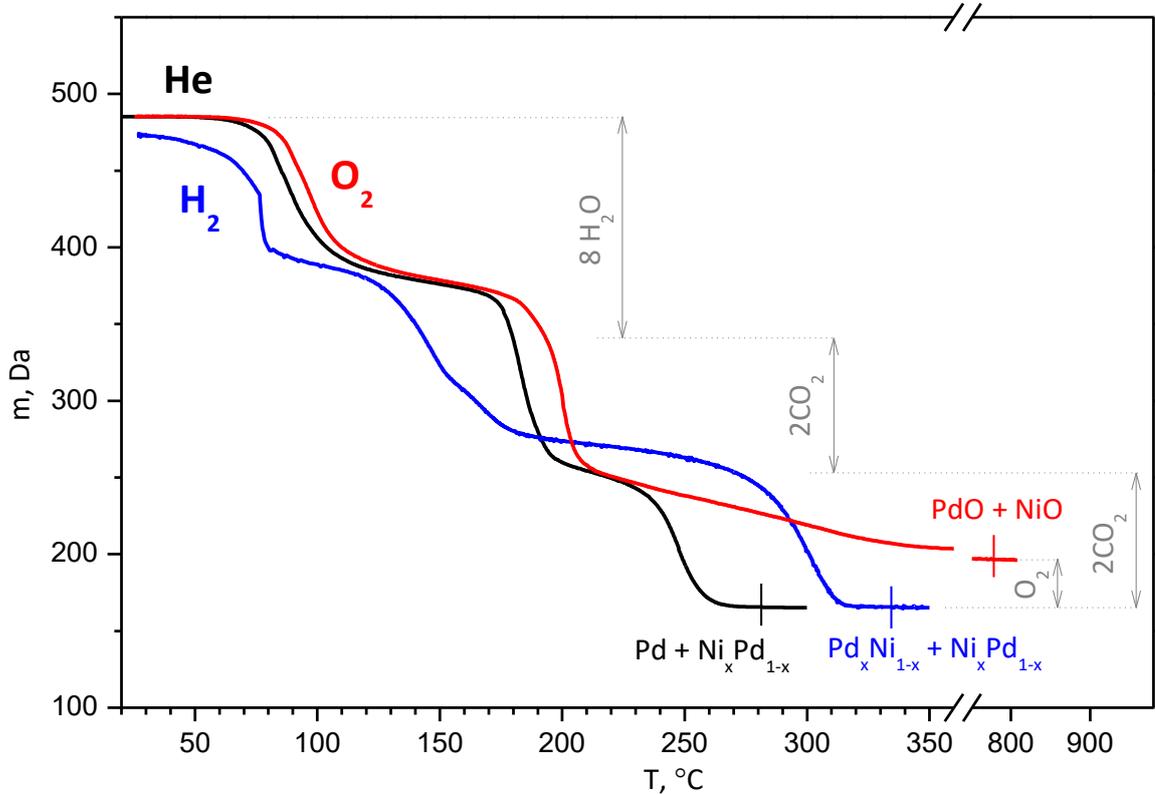


Рисунок 33. Кривые термического разложения $[\text{Ni-Pd}]^8$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

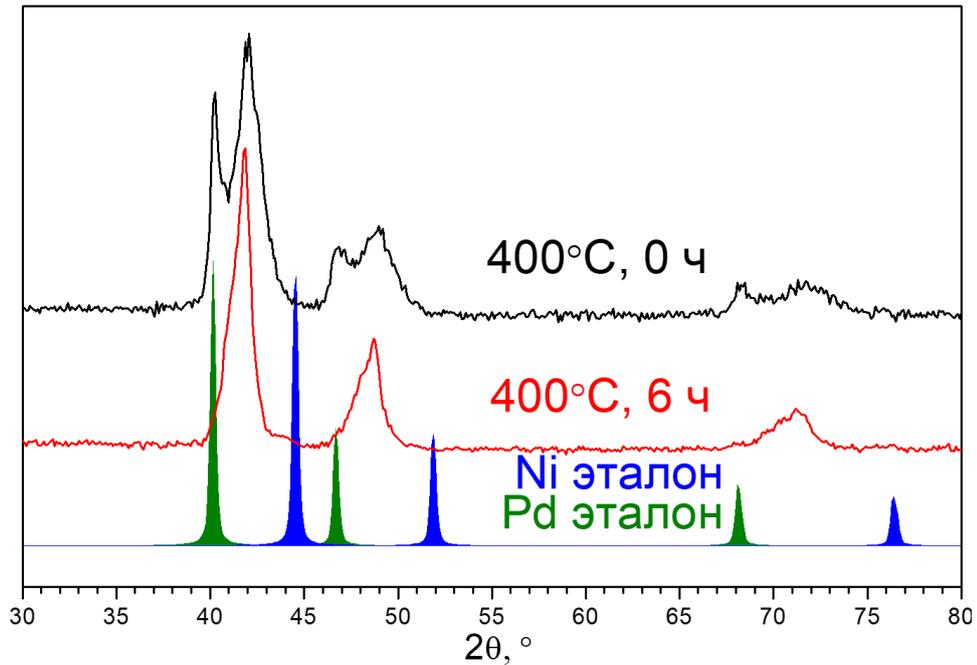


Рисунок 34. Дифрактограммы продуктов разложения $[\text{Ni-Pd}]^8$ в атмосфере водорода при 400 $^{\circ}\text{C}$ в момент нагрева и после выдерживания в течение 6 часов.

В окислительной атмосфере весь процесс протекает через несколько стадий: дегидратация, восстановление палладия оксалатом, окислительное разложение

NiOx без восстановления никеля и реокисление палладия. Неблагородный металл в данном случае не восстанавливается. По окончании процесса образуются оксиды PdO и NiO без образования смешанного оксида, поскольку степень окисления «+3» для никеля не характерна, а именно она реализована в дельтафосфитоподобных структурах ($A^I B^{III} O_2$).

3.3.4. Дифрактометрическое изучение термолиза $[Ni-Pd]^8$ и $[Co-Pd]^{10}$ *in situ*

Термическое поведение комплексов с кобальтом и никелем было исследовано *in situ* на дифрактометре с помощью синхротронного излучения в атмосфере азота (рис. 35). Эксперимент проводился на синхротроне в Институте Ядерной Физики СО РАН. Согласно полученным данным, после дегидратации происходит полная аморфизация обоих образцов.

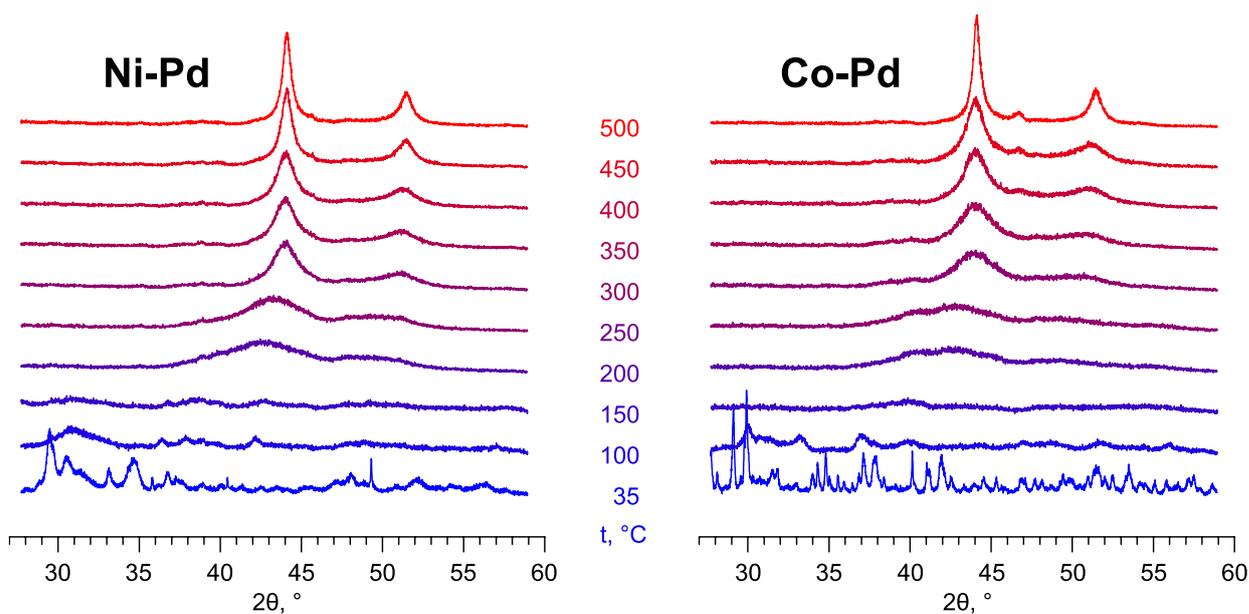


Рисунок 35. *In situ* дифрактограммы продуктов термолиза $[Ni-Pd]^8$ и $[Co-Pd]^{10}$ в атмосфере N_2 .

При температуре выше 200 °C наблюдается образование рефлексов ГЦК фазы, соответствующих чистому палладию. При дальнейшем нагревании происходит рост интенсивности рефлексов со смещением положения пиков в область больших углов, что объясняется уменьшением параметра решетки из-за вхождения атомов благородного металла в решетку палладия. Параметр элементарной ячейки в случае кобальтового образца составляет 3.779 Å, а в случае никелевого – 3.741 Å, что говорит в обоих случаях об образовании соответствующих твердых растворов $M_{0.5}Pd_{0.5}$.

3.3.5. Термолиз $[\text{Zn-Pd}]^6$ в различных атмосферах

Термолиз комплексного соединения с цинком во всех атмосферах (рис. 36) протекает схожим с выше рассмотренными примерами с кобальтом и никелем образом за некоторыми отличиями. В частности, в инертной и восстановительных атмосферах происходит полное восстановление цинка и образование интерметаллида ZnPd . Примечательно, что термическое разложение чистого оксалата цинка происходит не до металла, а до оксида цинка как в атмосфере гелия, так и в атмосфере водорода. В окислительной атмосфере процесс термолиза начинается с дегидратации, после чего оксалат-ионы окисляются до CO_2 , и конечными продуктами в твердой фазе являются оксиды ZnO и PdO .

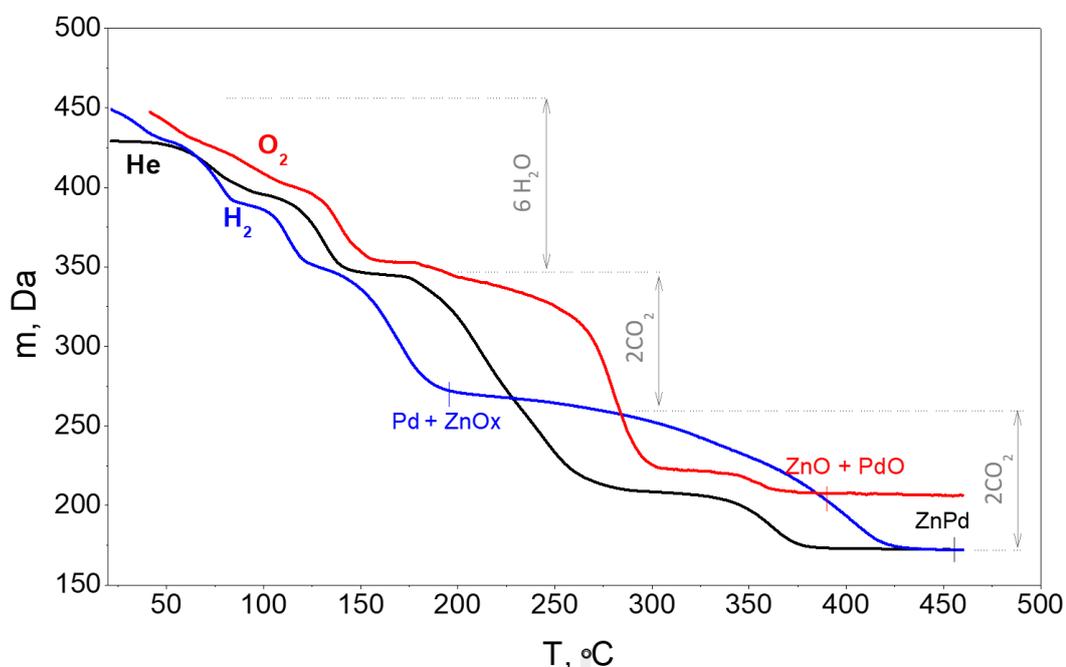


Рисунок 36. Кривые термического разложения $[\text{Zn-Pd}]^6$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

3.3.6. Термолиз $[\text{Mn-Pd}]^4$ в различных атмосферах

Процесс разложения комплексного соединения с марганцем (рис. 37), как и в случае остальных вышеописанных соединений, протекает через стадию дегидратации, после чего происходит восстановление палладия оксалат-ионом. Следующей стадией в атмосфере кислорода является разложение оксалата марганца(II) до оксида MnO , после чего наблюдается увеличение массы, что объясняется окислением палладия до оксида PdO и окислением MnO до Mn_3O_4 . В

инертной атмосфере разложение комплексного соединения с марганцем отличается от всех выше рассмотренных тем, что не происходит восстановление неблагородного металла, и конечными продуктами в атмосфере гелия являются Pd и MnO. В атмосфере водорода происходит лишь частичное восстановление марганца, который по аналогии с кобальтом и никелем, встраивается в решетку палладия с образованием твердого раствора $\text{Mn}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}$; оставшаяся часть неблагородного металла остается в виде оксида MnO. Область, соответствующая составу полученного твердого раствора, на фазовой диаграмме Mn–Pd (рис. 8) при относительно низких температурах 300–500 °С расположена рядом с границей однофазной и двухфазной областей. При полном восстановлении марганца возможно образование интерметаллида MnPd, в связи с чем был проведен эксперимент, в котором образец нагревался в атмосфере водорода до 1100 °С и выдерживался в течение 8 часов. Результатом стало более глубокое восстановление марганца с образованием интерметаллида Mn_3Pd_5 . Тем не менее, полное восстановление неблагородного металла в этой системе так и не было достигнуто.

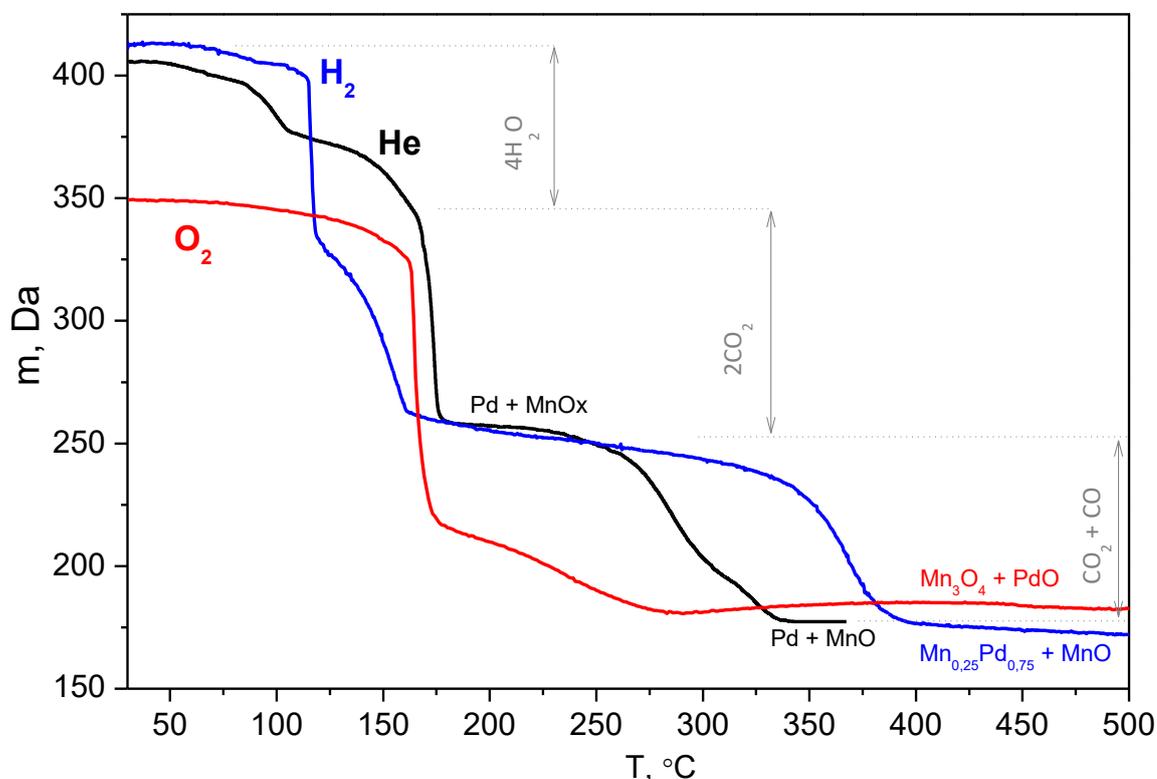


Рисунок 37. Кривые термического разложения $[\text{Mn-Pd}]^4$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

3.3.7. Термолиз [Co–Rh]¹² в различных атмосферах

Соединения серии с Rh схожи между собой по термическим свойствам и во многом повторяют термолиз соединений с Pd. Термическое поведение также изучалось в трех различных атмосферах: инертной (He), восстановительной (H₂) и окислительной (O₂). Рассмотрим более подробно термическое поведение на примере [Co–Rh]¹² (рис. 38).

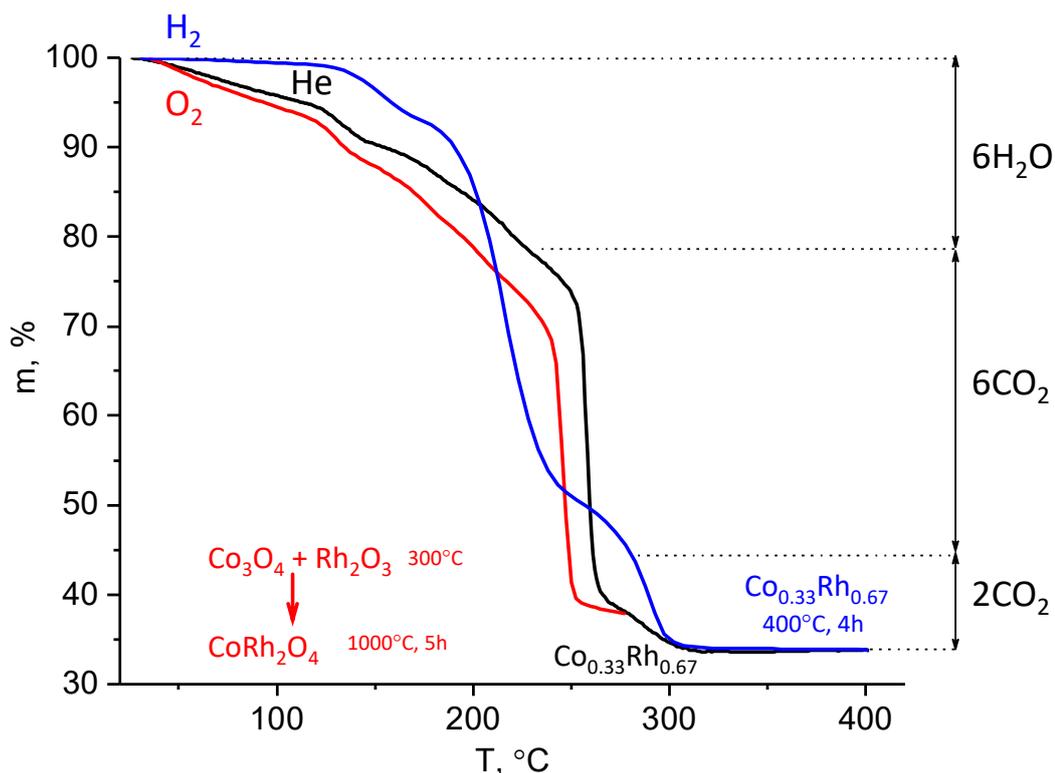


Рисунок 38. Кривые термического разложения [Co–Rh]⁶ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

В атмосфере гелия разложение состоит из двух последовательных основных процессов: дегидратации и восстановления металлов. Первый разделяется на две ступени, соответствующие потерям разных типов воды. Выделение кристаллизационной воды начинается уже при комнатной температуре. Этот процесс является обратимым, поэтому гексагидрат [Co–Rh]⁶ можно растворить в воде, и при кристаллизации снова образуется додекагидрат [Co–Rh]¹². Кроме того, промежуточный гексагидрат может быть получен путем аккуратного нагревания при 50 °С в течение 1 дня в эксикаторе с KOH_(тв) без создания дополнительно инертной атмосферы. В отличие от додекагидрата, он не теряет воду при комнатной температуре и имеет постоянный состав, что позволяет использовать его в

дальнейших экспериментах по изучению термического поведения, а также для приготовления катализаторов. Данный подход аналогичным образом реализован и по отношению к другим системам [M–Rh]¹².

На втором этапе происходит удаление координационной воды с температурой начала ~150 °С. Потеря последних количеств воды перекрывается со следующей стадии восстановления Rh. При ~260 °С процесс сильно ускоряется и становится настолько экзотермичным, что в некоторых случаях образец может взорваться. Часть CoOx также может разлагаться из-за высокой локальной температуры. Оставшийся CoOx медленно разлагается до элементарного Co, который образует с Rh твердый раствор. Следует отметить, что разложение остатков CoOx происходит на ~100 °С раньше, чем в случае чистого CoOx·2H₂O, что можно объяснить каталитическим влиянием наночастиц Rh. Таким образом, дальнейшее нагревание приводит к выделению обоих металлов и формированию в нашем случае твердого раствора Co_{0.33}Rh_{0.67}. Согласно фазовой диаграмме Co–Rh (рис. 9), в данной точке должны образоваться два твердых раствора, однако эта система изучена не полностью и требует уточнения как раз в обсуждаемой области. Кроме того, относительно низкая температура процесса не способствует укрупнению биметаллических частиц.

Термолиз в атмосфере кислорода для всех образцов протекает со взрывом. По этой причине была уменьшена скорость нагрева с 10 до 2 °С в минуту. Отличие разложения в окислительной атмосфере заключается в том, что в присутствии кислорода оба металла переходят в оксидную фазу. Из-за наличия оксалата возможно локальное восстановление родия, который будет окислен в дальнейшем. Эксперимент по отжигу при 300 °С приводит к образованию смеси индивидуальных оксидов (Co₃O₄ + Rh₂O₃), дальнейший нагрев до 1000 °С и отжиг в течение 5 часов приводит к образованию смешанной оксидной фазы CoRh₂O₄ со структурой шпинели.

В водородной атмосфере восстановление Rh начинается одновременно с дегидратацией. При 250 °С состав промежуточного продукта соответствует

металлическому родию и оксалату кобальта. На последней стадии происходит разложение CoOx , сопровождающееся восстановлением Co . Таким образом, процессы восстановления благородного и неблагородного металлов разделены во времени. Тем не менее, при дальнейшем нагревании происходит растворение металлов друг в друге с образованием однофазного твердого раствора $\text{Co}_{0.33}\text{Rh}_{0.67}$ аналогично разложению в инертной атмосфере.

3.3.8. Термолиз $[\text{Ni-Rh}]^6$ в различных атмосферах

Термическое поведение гексагидрата $[\text{Ni-Rh}]^6$ (рис. 39) во многом повторяет поведение выше рассмотренного комплексного соединения с кобальтом. В инертной и восстановительных атмосферах продукт, которым выступает однофазный неупорядоченный твердый раствор $\text{Ni}_{0.33}\text{Rh}_{0.67}$, полностью согласуется с фазовой диаграммой Ni-Rh (рис. 9). В окислительной атмосфере на стадии промежуточной фазы образуется смесь двух оксидов NiO и Rh_2O_3 . Дальнейший отжиг при 1000°C на воздухе в течение 5 часов приводит к образованию смешанного оксида NiRh_2O_4 со структурой шпинели.

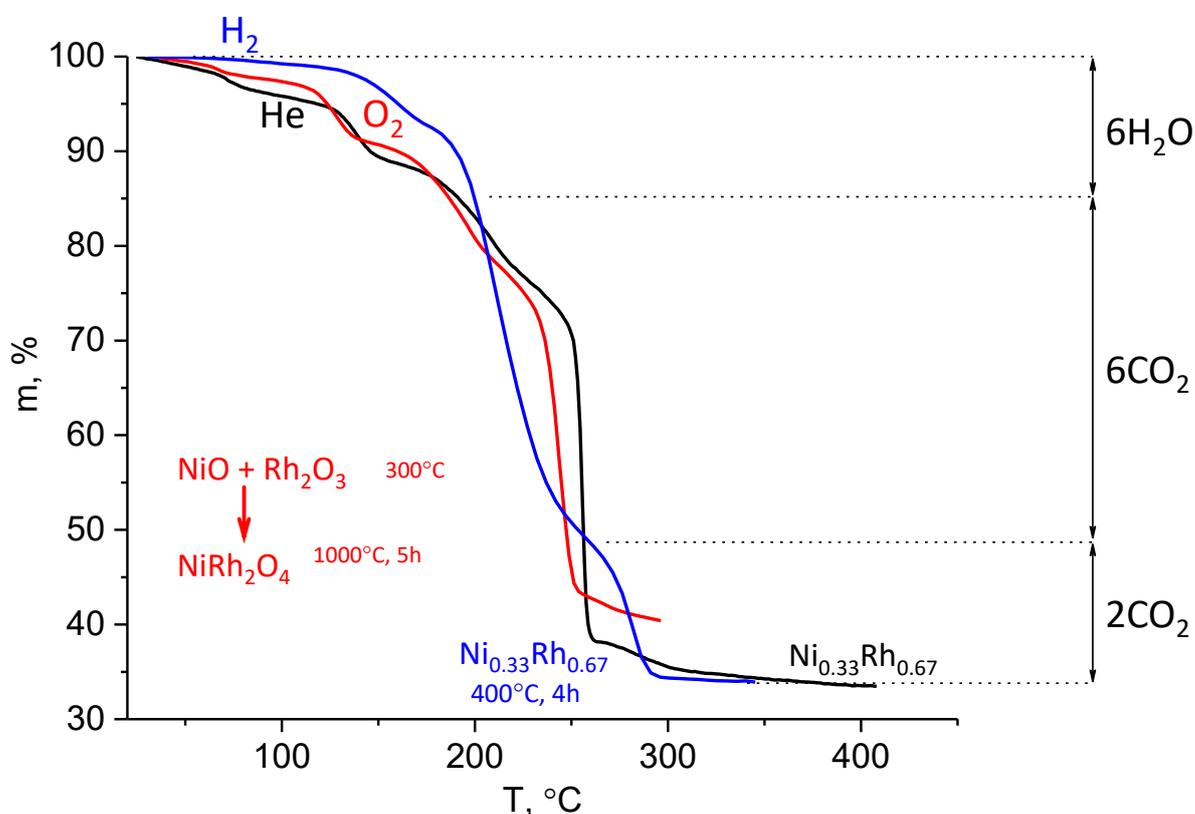


Рисунок 39. Кривые термического разложения $[\text{Ni-Rh}]^6$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

3.3.9. Термолиз $[\text{Fe-Rh}]^6$ в различных атмосферах

Ход термолиза комплексного соединения с Fe схож с описанными выше соединениями (рис. 40). Однако во всех атмосферах состав продуктов имеет некоторые отличия. В частности, в атмосферах гелия и водорода конечными продуктами является интерметаллид FeRh , а также неупорядоченный твердый раствор $\text{Fe}_{0.3}\text{Rh}_{0.7}$. В инертной атмосфере такой состав образуется сразу при восстановлении обоих металлов. В восстановительной атмосфере такого состава удастся достичь в отдельном эксперименте по прокаливанию при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. В атмосфере кислорода сперва образуется смесь двух оксидов Fe_3O_4 и Rh_2O_3 , которые при отдельном отжиге образуют твердый раствор $(\text{Fe}_{0.33}\text{Rh}_{0.67})_2\text{O}_3$.

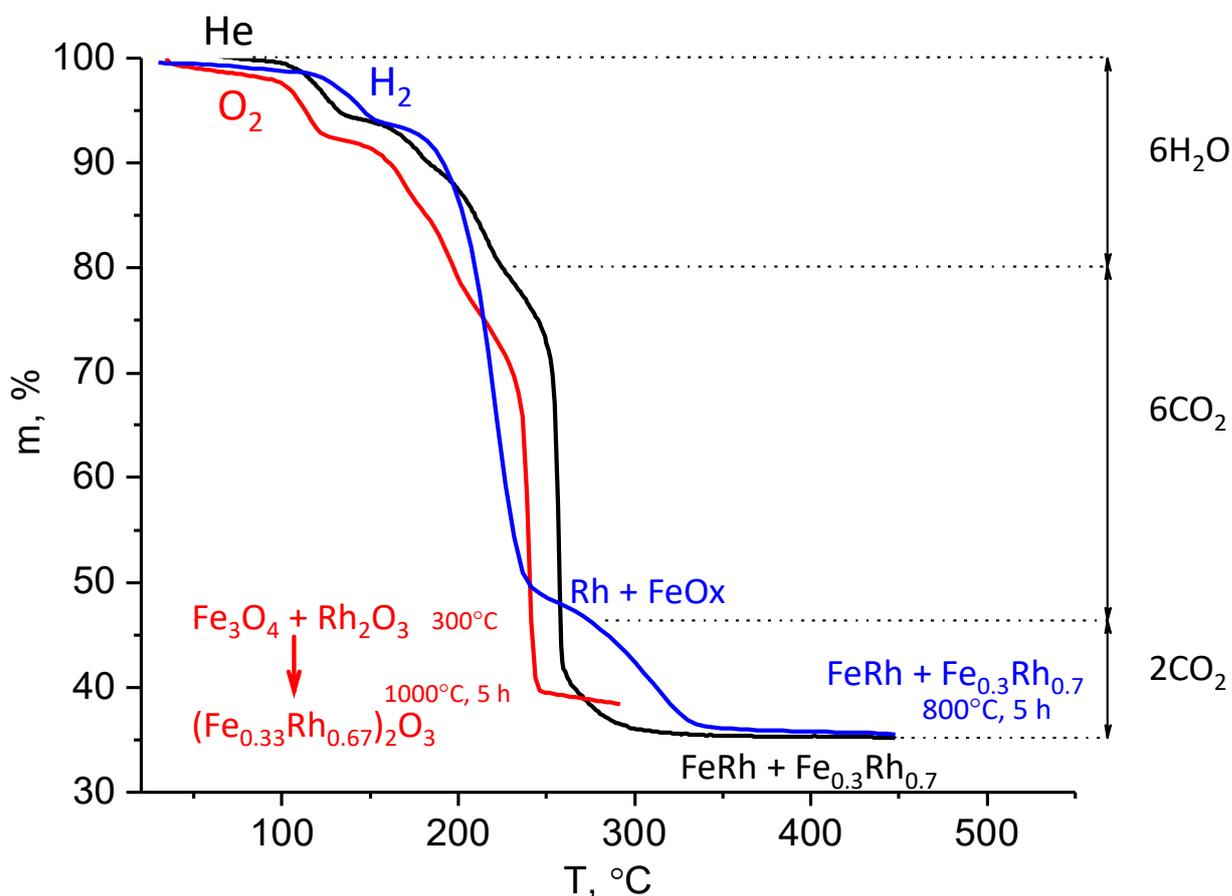


Рисунок 40. Кривые термического разложения $[\text{Fe-Rh}]^6$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

3.3.10. Термолиз $[\text{Cu-Rh}]^6$ в различных атмосферах

Несмотря на схожесть термического поведения соединений всей серии, $[\text{Cu-Rh}]^6$ выделяется тем (рис. 41), что медь из всех металлов 3d-ряда имеет самый

большой окислительный потенциал для процесса $M^{2+} + 2e^- = M^0$. По этой причине в атмосфере кислорода, даже при низкой скорости нагрева, образец взрывается, из-за чего необходимо использовать навеску массой меньше 5 мг. Эксперимент по отжигу при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов приводит к образованию смешанного оксида CuRh_2O_4 со структурой шпинели.

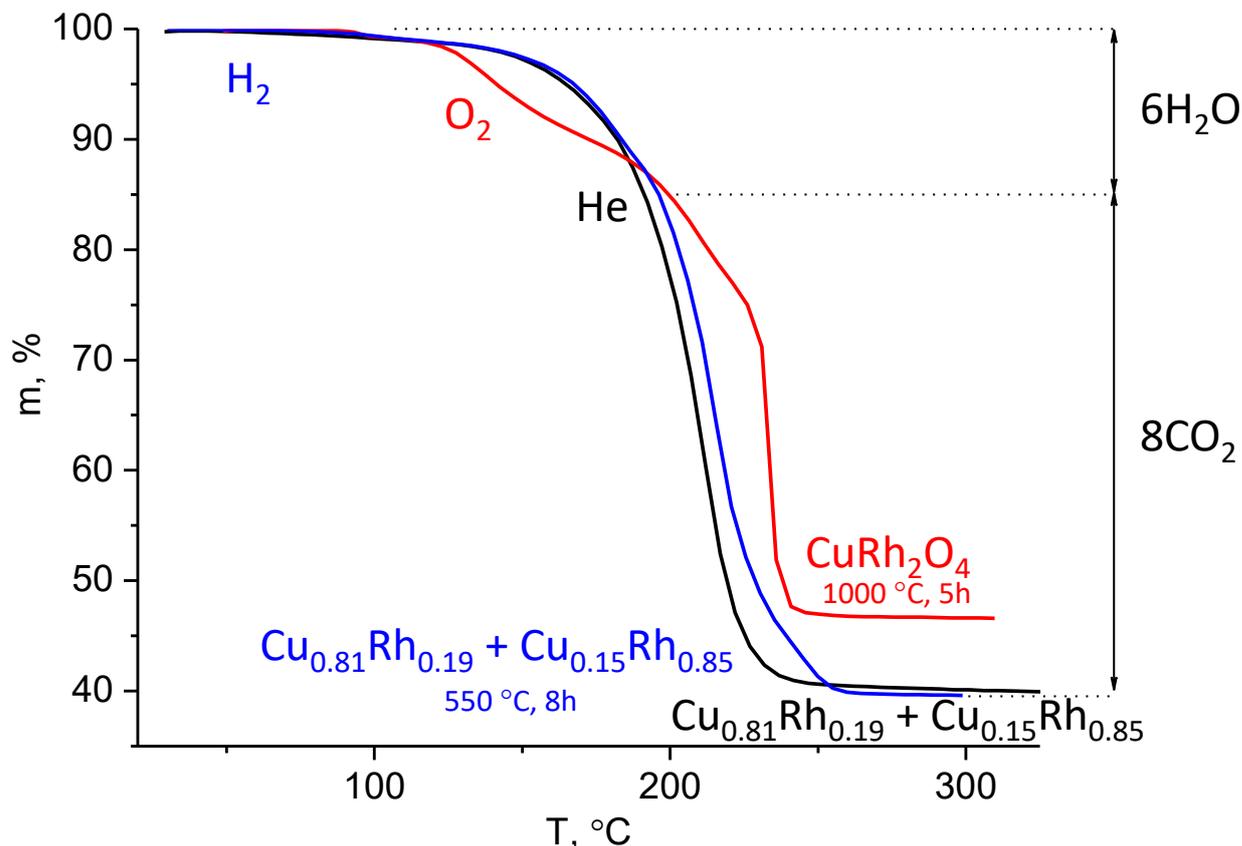


Рисунок 41. Кривые термического разложения $[\text{Cu-Rh}]^6$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

Разложение со взрывом протекает также и в инертной, и в восстановительной атмосферах. В отдельных экспериментах по прокаливанию в атмосферах водорода и гелия при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (4 часа) по результатам РФА на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, соответствующие однофазному твердому раствору, что не согласуется с данными фазовой диаграммы Cu-Rh (рис. 9), поскольку должно происходить расслоение на два твердых раствора, богатых по меди и родию соответственно. Повышение температуры прокаливании $[\text{Cu-Rh}]^6$ до $550\text{ }^\circ\text{C}$ с увеличением времени выдерживания до 8 часов действительно приводит к образованию двух твердых растворов $\text{Cu}_{0.81}\text{Rh}_{0.19}$ ($a = 3.66\text{ \AA}$) и $\text{Cu}_{0.15}\text{Rh}_{0.85}$ ($a = 3.78\text{ \AA}$) (рис. 42). Раствор с бóльшим содержанием меди согласуется с левой границей области расслоения, в

то время как твердый раствор с бóльшим содержанием родия смещен от правой границы к середине на ~10 ат. %, что говорит о необходимости уточнения фазовой диаграммы в субсолидной области. Состав твердых растворов был рассчитан по закону Вегарда, согласно которому параметры кристаллической решетки твердого раствора линейно коррелируют с содержанием отдельных металлов. Параметры же элементарной ячейки были уточнены полнопрофильным методом.

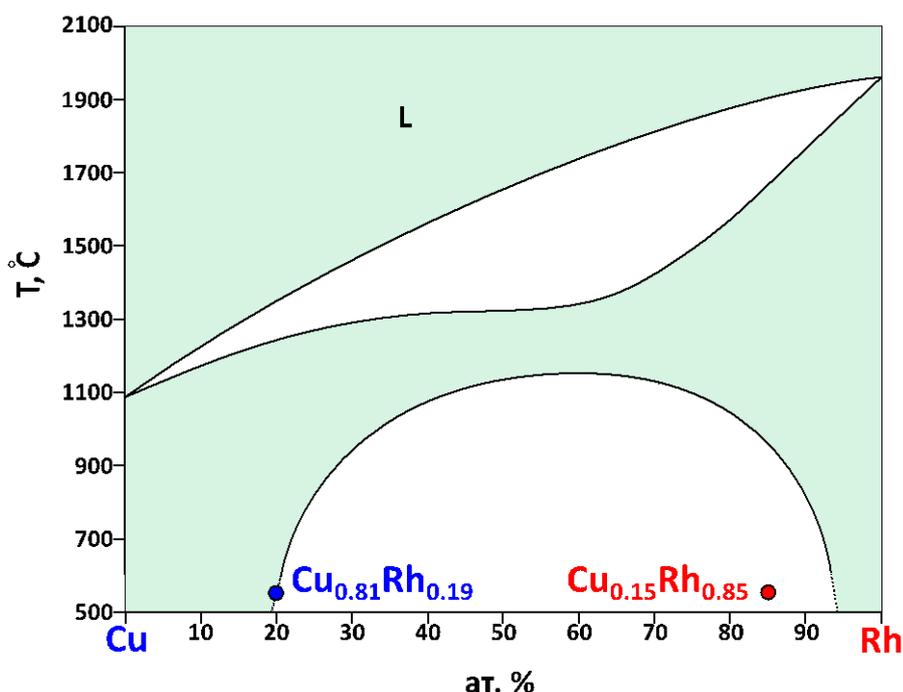


Рисунок 42. Фазовая диаграмма биметаллической системы Cu–Rh с указанием двух образующихся твердых растворов.

3.3.11. Термолиз [Zn–Rh]⁶ в различных атмосферах

Термолиз комплексного соединения с цинком во всех атмосферах (рис. 43) протекает схожим образом относительно рассмотренных выше примеров за рядом некоторых отличий. В частности, в инертной атмосфере, по данным РФА, образуется металлический родий, цинк же остается в окисленном состоянии в виде оксида ZnO. В восстановительной атмосфере происходит восстановление обоих металлов. В отдельном эксперименте по выдерживанию исходного комплекса в атмосфере водорода при 400 °С в течение 4 часов, по данным РФА, образуются интерметаллид ZnRh и металлический родий. Дальнейшая потеря массы объясняется удалением цинка в связи с его летучестью при температуре выше 400 °С. В окислительной атмосфере после дегидратации происходит окисление

оксалат-ионов до CO_2 , при этом промежуточными продуктами в твердой фазе являются оксиды Rh_2O_3 и ZnO . Дальнейший отжиг на воздухе при 1000°C в течение 5 часов приводит к образованию смешанного оксида ZnRh_2O_4 , обладающего структурой шпинели.

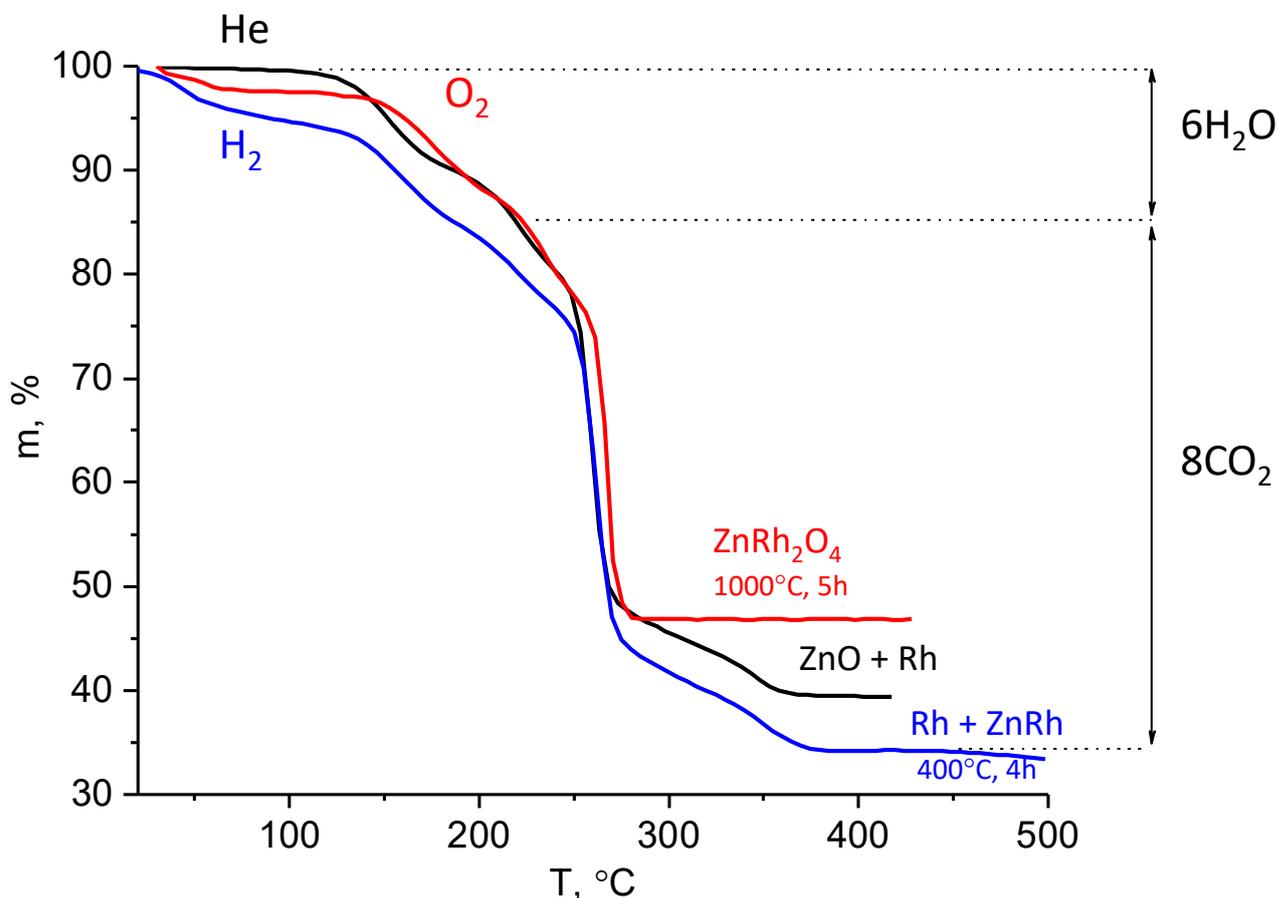


Рисунок 43. Кривые термического разложения $[\text{Zn-Rh}]^6$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

3.3.12. Термолиз $[\text{Mn-Rh}]^6$ в различных атмосферах

Кривые разложения гексагидрата $[\text{Mn-Rh}]^6$ в атмосферах водорода и гелия практически повторяют друг друга (рис. 44), поскольку в обоих случаях родий восстанавливается, а восстановления марганца не происходит. Таким образом, несмотря на существование интерметаллидов и неупорядоченных твердых растворов в системе Mn-Rh (рис. 9), конечными продуктами в ходе термолиза являются металлический родий и оксид марганца MnO . Разложение в окислительной атмосфере при 1000°C в течение 5 часов приводит к образованию смешанного оксида MnRh_2O_4 со структурой шпинели.

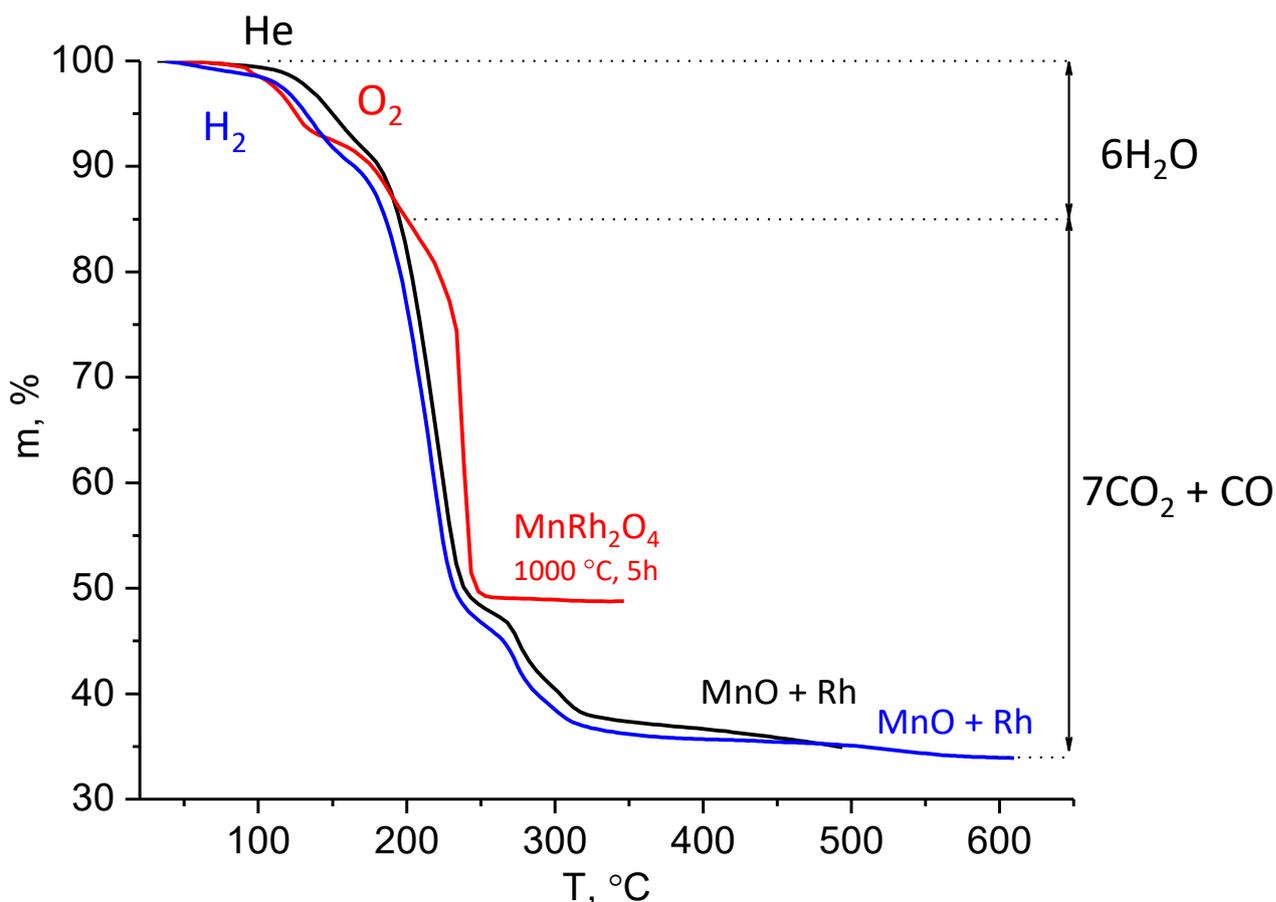


Рисунок 44. Кривые термического разложения $[Mn-Rh]^6$ в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

3.3.13. Заключение по термическим свойствам

Низкая термическая устойчивость аквакомплексов и восстановительные свойства оксалат-ионов способствуют восстановлению обоих металлов не только в восстановительной, но и в инертной атмосфере. Достичь полного восстановления 3d-металла не удалось в системах с марганцем, где одним из продуктов всегда является MnO , хотя в случае системы $Mn-Pd$ и происходит частичное восстановление марганца с образованием интерметаллида Mn_3Pd_5 . Кроме того, исключение составила система $Zn-Rh$, где в инертной атмосфере образуется ZnO .

В окислительной атмосфере также возможно образование металлических продуктов на промежуточных стадиях, но при дальнейших отжигах конечными продуктами всегда являются термодинамически более устойчивые оксидные фазы.

Продукты термолиза для всех исследованных систем (табл. 4) подтверждены РФА и ТГА.

Продукты термоллиза [M–Pd]ⁿ и [M–Rh]ⁿ

	H ₂	He	O ₂
[Mn–Pd] ⁴	Mn ₃ Pd ₅ + MnO	Pd + MnO	PdO + Mn ₃ O ₄
[Co–Pd] ¹⁰	Co _{0.5} Pd _{0.5}	Co _{0.5} Pd _{0.5}	PdCoO ₂
[Ni–Pd] ⁸	Ni _{0.5} Pd _{0.5}	Ni _{0.5} Pd _{0.5}	PdO + NiO
[Zn–Pd] ⁶	ZnPd	ZnPd	PdO + ZnO
[Mn–Rh] ⁶	Rh + MnO	Rh + MnO	MnRh ₂ O ₄
[Fe–Rh] ⁶	FeRh + Fe _{0.3} Rh _{0.7}	FeRh + Fe _{0.3} Rh _{0.7}	(Fe _{0.33} Rh _{0.67}) ₂ O ₃
[Co–Rh] ⁶	Co _{0.33} Rh _{0.67}	Co _{0.33} Rh _{0.67}	CoRh ₂ O ₄
[Ni–Rh] ⁶	Ni _{0.33} Rh _{0.67}	Ni _{0.33} Rh _{0.67}	NiRh ₂ O ₄
[Cu–Rh] ⁶	Cu _{0.81} Rh _{0.19} + Cu _{0.15} Rh _{0.85}	Cu _{0.81} Rh _{0.19} + Cu _{0.15} Rh _{0.85}	CuRh ₂ O ₄
[Zn–Rh] ⁶	Rh + ZnRh	Rh + ZnO	ZnRh ₂ O ₄

3.4. Состав, строение и каталитические свойства продуктов термолиза

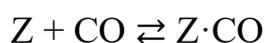
3.4.1. Измерение каталитической активности M–Pd/TiO₂

Продукты термолиза [M–Pd]ⁿ на подложке TiO₂ были испытаны в процессе фотокаталитического окисления СО.



Данная реакция является модельной в фотокатализе. Проводили ее в условиях, аналогичных исследованиям в работе [131], что позволяет сопоставить результаты исследования с литературными данными. Приготовление каталитических образцов описано в разделе 2.3.1.

Для выбранной реакции, как и для многих других фотокаталитических процессов, зависимость ее скорости можно описать псевдомономолекулярным превращением субстрата на поверхности фотокатализатора [132]. В этом случае СО обратимо адсорбируется на поверхности фотокатализатора, после чего окисляется адсорбированным кислородом с образованием СО₂.



Адсорбция СО на поверхности фотокатализатора происходит обратимо и характеризуется соответствующей константой адсорбции $K_{\text{адс}}$. Однако лимитирующей стадией рассматриваемой реакции является не адсорбция СО, а его превращение, которому соответствует константа скорости k . В таком случае становится возможным использование квазиравновесного приближения, и скорость реакции будет описываться уравнением (3):

$$W = \frac{kSN_0K_{\text{адс}}P_{\text{СО}}}{1+K_{\text{адс}}P_{\text{СО}}}, \quad (3)$$

где W – скорость реакции (ppm/с), k – константа скорости мономолекулярной реакции (с⁻¹), S – площадь освещенной поверхности катализатора (м²), N_0 – количество активных центров адсорбции на поверхности фотокатализатора

(моль/м²), $K_{\text{адс}}$ – константа адсорбции субстрата по Лэнгмюру (ppm⁻¹), P_{CO} – давление CO в газовой фазе (ppm). Обозначение kSN_0 можно заменить на $k_{\text{эфф}}$, поскольку количество активных центров, как и освещаемая площадь в каждом из экспериментов, приблизительно одинаково. В полученном уравнении (4) никак не отображается зависимость от второго компонента – кислорода:

$$W = \frac{k_{\text{эфф}}K_{\text{адс}}P_{\text{CO}}}{1+K_{\text{адс}}P_{\text{CO}}}. \quad (4)$$

В газофазных процессах, протекающих на воздухе, парциальное давление кислорода постоянное, так как кислород находится в большом избытке относительно всех остальных компонентов. Ключевым фактором является то, что O₂ и CO преимущественно адсорбируются на разных центрах адсорбции [133], поэтому уравнение, включающее в себя учет влияния кислорода, выглядит следующим образом (5):

$$W = \frac{k_{\text{эфф}}K_{\text{адс}}P_{\text{CO}}}{1+K_{\text{адс}}P_{\text{CO}}} \cdot \frac{K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}{1+K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}}. \quad (5)$$

По литературным данным можно утверждать, что адсорбция кислорода на стехиометрической поверхности TiO₂ не происходит [134]. Это было показано с помощью изотопа кислорода ¹⁸O. Адсорбция наблюдается при наличии поверхностных и объемных дефектов, обусловленных образованием в решетке ионов Ti³⁺. В частности, адсорбция кислорода увеличивается при облучении TiO₂, поскольку происходит увеличение количества центров Ti³⁺ за счет захвата ионами Ti⁴⁺ фотогенерированных электронов. По литературным данным [135], константа адсорбции кислорода на TiO₂ находится в интервале 10³–10⁴, что позволяет при атмосферных условиях (P_{O₂} ~0.21 атм) для экспериментов окисления газовых субстратов предположить занятость всех адсорбционных мест кислорода. При таком подходе второй множитель в уравнении (5) стремится к единице. Подтверждением этому стала работа по окислению паров C₂H₄ на TiO₂ [136], в которой было показано, что зависимость скорости реакции от содержания

кислорода в газовой фазе представляет собой кривую с насыщением, а при мольной доле кислорода выше 0.2 достигается выход на постоянную скорость.

Эксперименты по фотокаталитическому окислению CO проводились в темноте, под действием видимого излучения с длиной волны 450 нм, а также под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. Активность в данном случае определялась как скорость уменьшения концентрации CO на начальном этапе, поскольку в этом случае множитель $K_{адс}P_{CO}$ в уравнении (4) много больше единицы, и выражение для описания скорости данной реакции описывается как для псевдонулевого порядка (6):

$$W = k_{эфф}, \quad (6)$$

что подтверждается квазилинейным участком функции на графике фотокаталитического окисления CO. В качестве примера представлен эксперимент в темноте с использованием водородного образца Zn-Pd/TiO₂ (рис. 45). Начальные давления реагентов во всех экспериментах составили $P_0(CO) = 1.6 \cdot 10^{-3}$ атм и $P_0(O_2) = 0.21$ атм. Данные для всех исследованных образцов представлены на рис. 46 и в табл. 5.

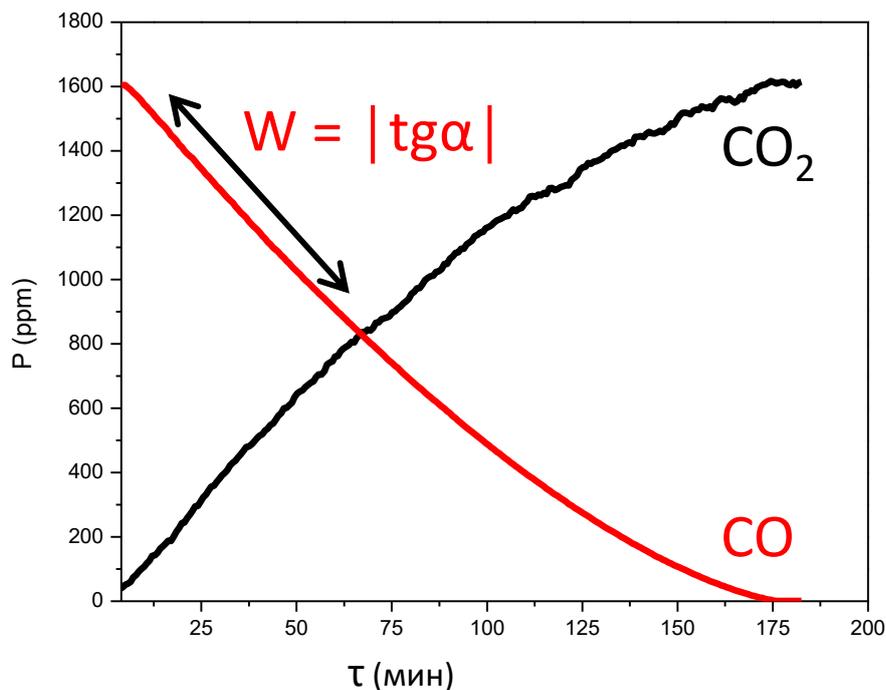


Рисунок 45. Скорости расходования CO и образования CO₂ в темноте в присутствии водородного образца Zn-Pd/TiO₂.

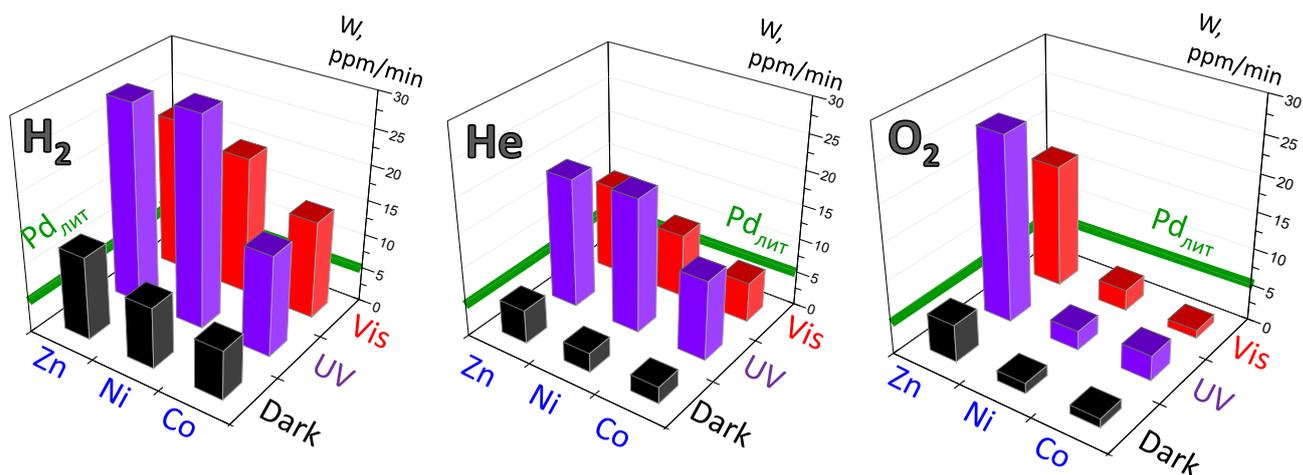


Рисунок 46. Начальные скорости фотокаталитического окисления CO на образцах M–Pd/TiO₂, полученных в различных атмосферах

Таблица 5

Активность полученных биметаллических систем на TiO₂ в ppm/мин

	Me–Pd	В темноте	УФ-излучение (365 нм)	Видимое излучение (450 нм)
He	Co–Pd	2.4	11.6	5.8
	Ni–Pd	2.8	19.5	9.3
	Zn–Pd	4.9	18.9	12.9
O ₂	Co–Pd	1.2	3.4	1.1
	Ni–Pd	1.4	2.6	2.9
	Zn–Pd	5.1	25.2	16.8
H ₂	Co–Pd	7.1	14.5	14.1
	Ni–Pd	8.8	29.9	19.8
	Zn–Pd	12.0	28.6	22.0

В темновом эксперименте все образцы проявляют низкую активность, а под действием УФ-излучения, исключая кислородные образцы с Ni (2.6 ppm/мин) и Co (3.4 ppm/мин), активность в разы выше, чем у чистого палладия, которая находится на уровне 5 ppm/мин [131]. Низкая фотокаталитическая активность образцов, приготовленных на воздухе, объясняется пассивацией активного компонента за счет образования оксидных фаз. Высокая фотокаталитическая активность у кислородного образца с цинком (25.2 ppm/мин) проявляется из-за ярко выраженных фотосенсибилизирующих свойств оксида цинка. Среди фотокаталитических экспериментов наибольшей активностью обладают образцы с

Zn (28.6 ppm/мин) и Ni (29.0 ppm/мин), полученные в атмосфере водорода, так как для этих металлов процесс переноса фотогенерированного электрона с TiO_2 на металлическую частицу происходит быстрее, чем на Co.

3.4.2. Электронная микроскопия Ni–Pd/TiO₂

По причине низкого содержания металлов методом РФА не удалось проанализировать образцы, поэтому они были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Рассмотрим образцы с Ni как наиболее показательные (рис. 47). На поверхности образцов, полученных путем термолиза на воздухе, оба металла находятся в окисленном состоянии, что можно предположить, исходя из результатов исследований термических свойств, где в кислороде продуктами являются оксиды NiO и PdO. При этом также могут формироваться наночастицы палладия, а благородный металл в ионном виде равномерно распределен по всему образцу. На поверхности образцов, полученных в атмосфере водорода, выявлено образование нанометровых частиц. Опираясь на данные, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), можно сказать, что оба металла равномерно распределены по поверхности образца.

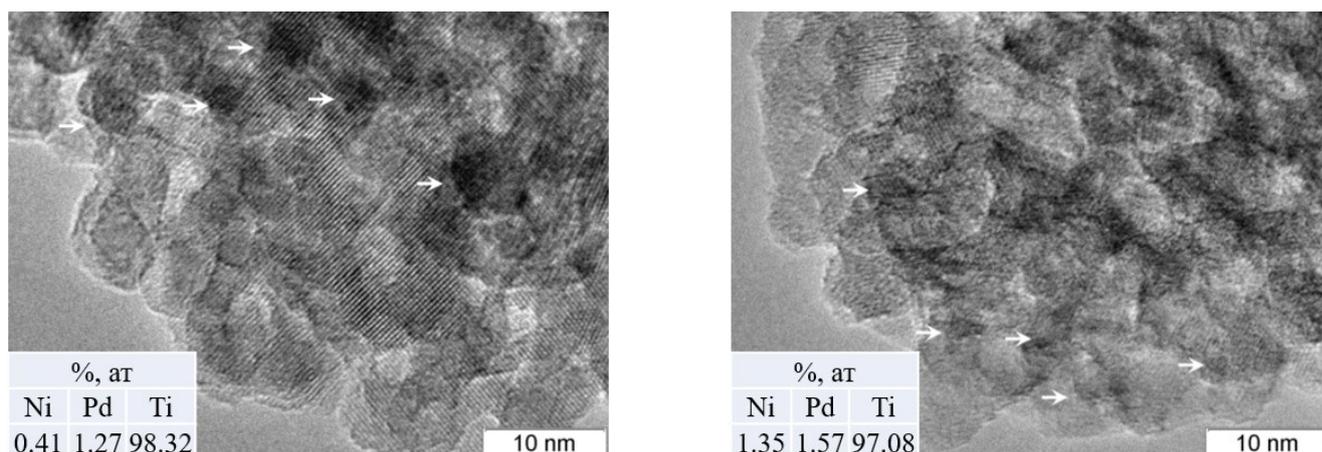


Рисунок 47. Электронные микрофотографии образцов Ni–Pd/TiO₂, полученных в атмосферах кислорода (слева) и водорода (справа).

3.4.3. XAFS-спектроскопия M–Pd/TiO₂

Для подтверждения данных, полученных с помощью ПЭМ, а также для установления локальной атомной структуры, была задействована XAFS-

спектроскопия в области выше скачка поглощения рентгеновского излучения, находящейся в интервале приблизительно от 30 и до 2000 эВ относительно порога возбуждения. Исследуемая область носит название EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), а в русскоязычном варианте – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения [137].

Как видно из модулей Фурье-преобразований (МФП) EXAFS (рис. 48), образцы, полученные в атмосфере водорода, заметно отличаются от других образцов $M\text{-Pd/TiO}_2$ ($M = \text{Zn, Ni}$). У этих образцов наблюдается пик при 2.5 \AA , который соответствует координационной сфере Pd–Pd, что можно видеть при сравнении с эталоном (Pd foil). Вторым отличием является самое низкое значение координационного числа Pd–O. Это позволяет предположить, что в этих образцах сформировались наночастицы Pd (размером около 2 нм), закрепленные на подложке TiO_2 , кроме того, нельзя исключить поверхностное окисление палладиевых наночастиц.

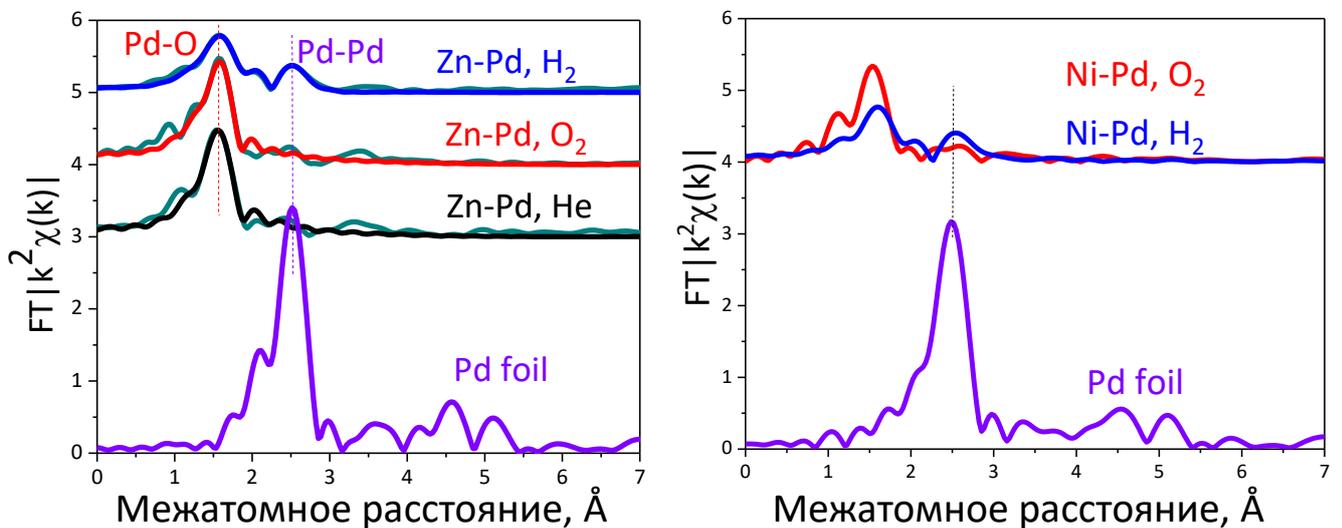


Рисунок 48. МФП EXAFS на Pd K-крае образцов Zn–Pd/TiO₂ (слева) и Ni–Pd/TiO₂ (справа).

3.4.4. Измерение каталитической активности Ni–Rh/Al₂O₃

Никель и родий известны своей каталитической активностью в паровой конверсии легких углеводородов. При этом в литературе встречаются исследования, подтверждающие преимущество биметаллических образцов Ni–Rh над монометаллическими аналогами [103]. Поэтому продукты термоллиза $[\text{Ni–Rh}]^6$

на подложке Al_2O_3 были испытаны в процессе низкотемпературной паровой конверсии (НТПК) модельного факельного газа. Приготовление каталитических образцов описано в разделе 2.3.2. Для каталитических исследований были выбраны 4 образца, полученных в атмосфере водорода:

а) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (мольное соотношение $\chi(\text{Ni}) = 1.73\%$, массовая доля $\omega(\text{Ni}) = 1.00\%$);

б) $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\chi(\text{Rh}) = 1.73\%$, $\omega(\text{Rh}) = 1.74\%$);

в) $\text{Ni-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\chi(\text{акт Me}) = 1.73\%$, $\omega(\text{Rh}) = 1.16\%$, $\omega(\text{Ni}) = 0.33\%$);

г) $\text{Ni-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\chi(\text{акт Me}) = 1.00\%$, $\omega(\text{Rh}) = 0.67\%$, $\omega(\text{Ni}) = 0.19\%$).

Последние два образца будут обозначаться как Ni-Rh-1.73\% (в) и Ni-Rh-1\% (г) соответственно.

Реакционная смесь, являющаяся модельным факельным газом, состоит из 54% метана, 6% пропана и 40% водяного пара или, в пересчете на сухую смесь, 10% пропана и 90% метана. Объемная скорость подачи реакционной смеси $\text{WHSV} = 2500 \text{ мл}/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, давление в системе поддерживалось постоянным (1 атм). Реакция в данном диапазоне температур детально исследовалась в работах [138–142] и подразумевает получение метана из факельного газа. На рис. 49 представлены температурные зависимости концентраций продуктов реакции (CH_4 , H_2 , CO_2 , C_2H_6), а также остаточных реагентов (C_3H_8 , CH_4) для образца Ni-Rh-1\% . Видно, что концентрации C_3H_8 и CH_4 с ростом температуры падают, концентрации CO_2 и H_2 растут, а концентрация C_2H_6 имеет максимум при температуре $\sim 320^\circ\text{C}$. Полная конверсия пропана и отсутствие этана достигается при 340°C . Стоит отметить, что образование этана в заметных количествах наблюдается только при НТПК на родиевых катализаторах; на никелевых же катализаторах этан не образуется.

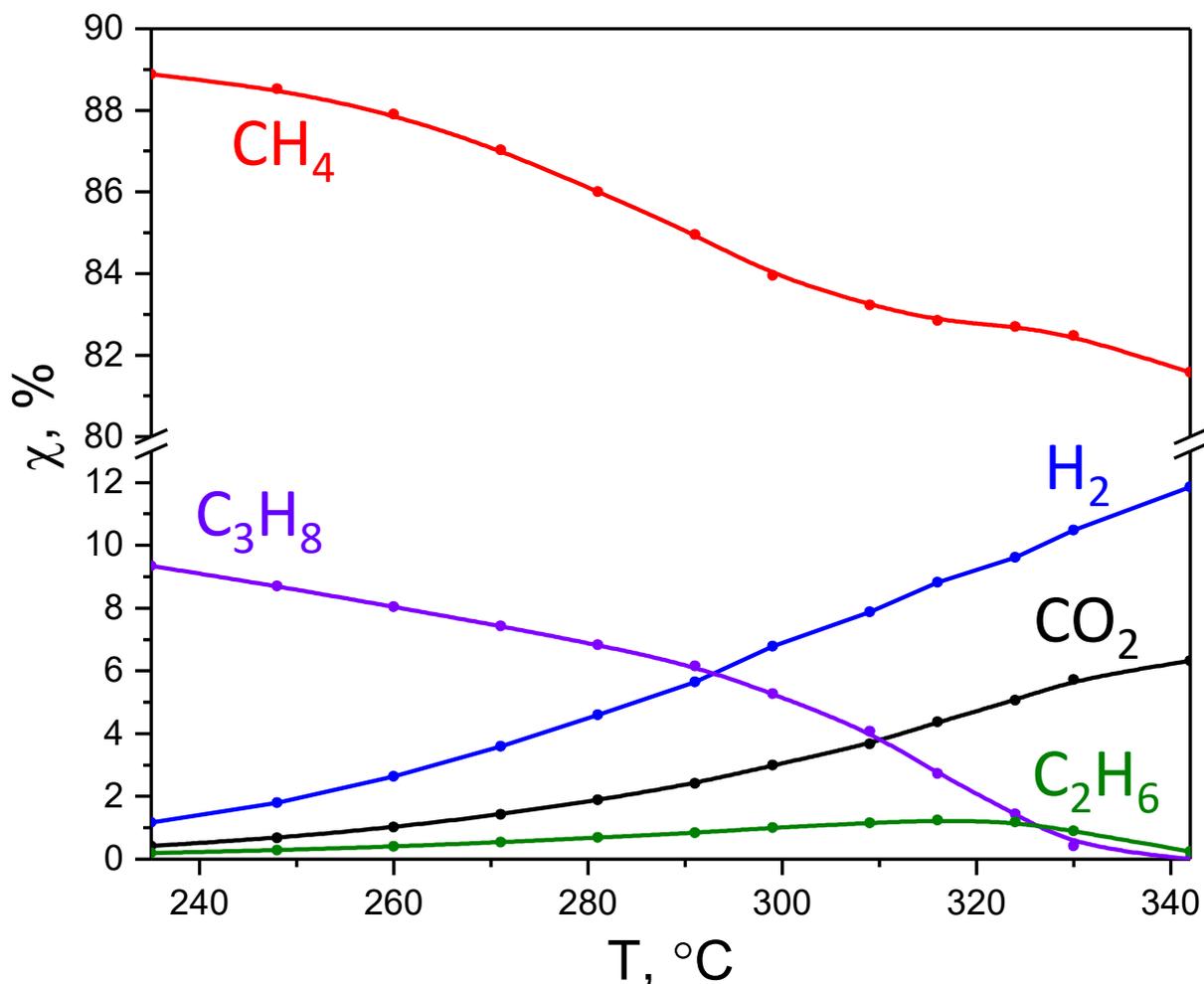


Рисунок 49. Температурные зависимости концентраций реагентов и продуктов в ходе НТПК модельного факельного газа в присутствии Ni–Rh–1%.

Для сравнения активности образцов между собой представлены температурные зависимости концентраций пропана (рис. 50) и водорода (рис. 51). Из них видно, что металлический никель крайне неэффективен в указанном температурном диапазоне. Биметаллический образец с меньшей загрузкой металлов сопоставим по своей активности с чистым родием ($\omega(\text{Rh}) = 1.74\%$), при этом содержание родия в образце Ni–Rh–1% существенно ниже ($\omega(\text{Rh}) = 0.67\%$), что уже является преимуществом биметаллической системы. Кроме того, конверсия в присутствии образца Ni–Rh–1% происходит при меньшей температуре, чем с использованием образца Ni–Rh–1.73% с большей загрузкой родия – $\omega(\text{Rh}) = 1.16\%$. Объясняется этот факт тем, что в последнем образце содержание металлов выше, за счет чего металлические частицы укрупняются.

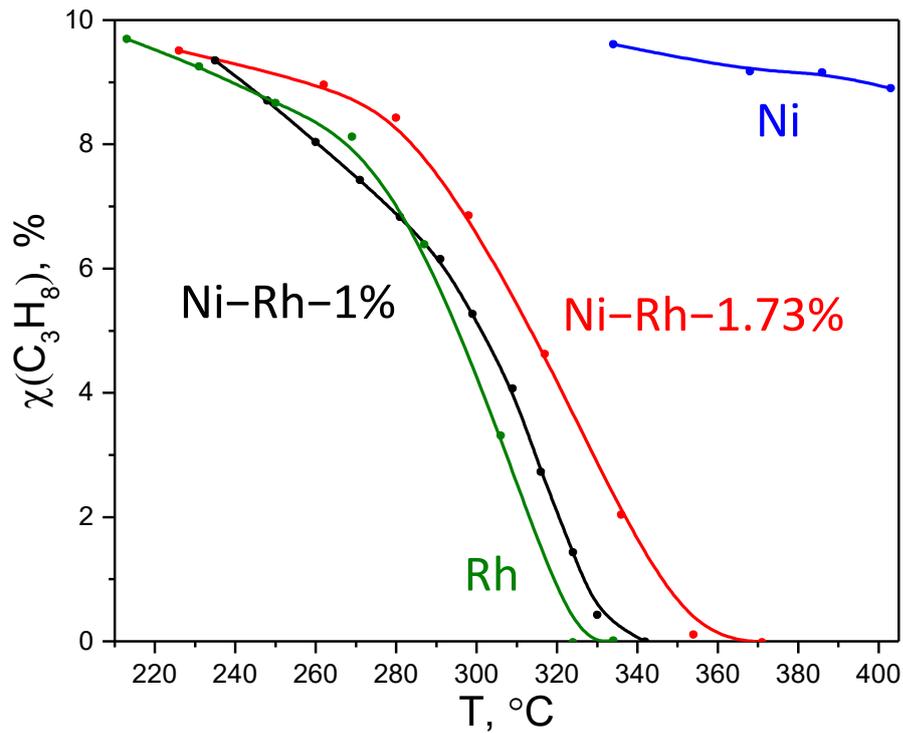


Рисунок 50. Температурные зависимости концентраций пропана в ходе НТПК модельного факельного газа в присутствии различных катализаторов.

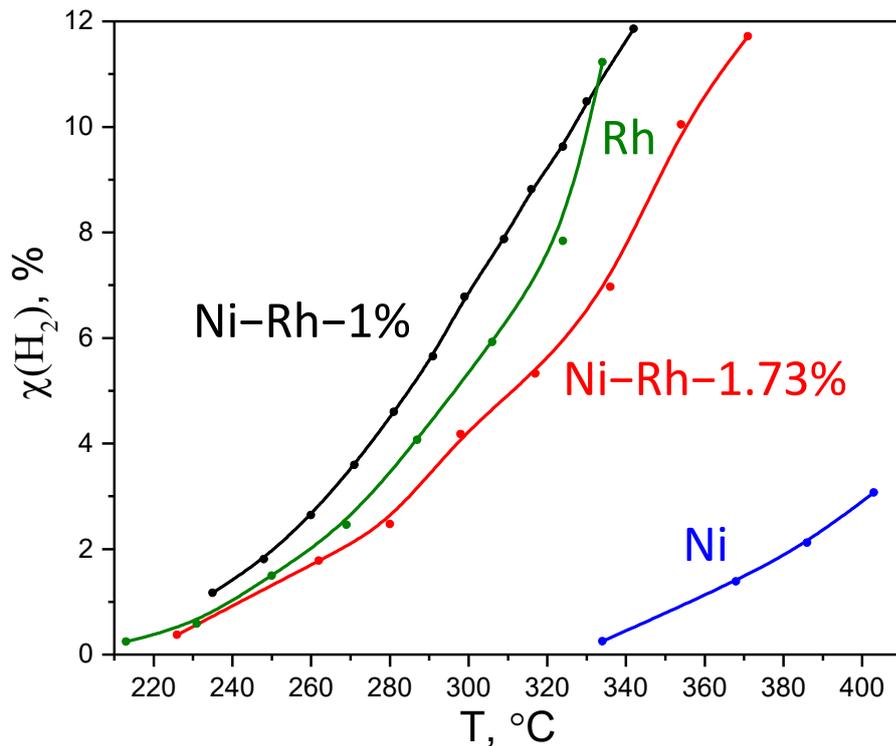


Рисунок 51. Температурные зависимости концентраций водорода в ходе НТПК модельного факельного газа в присутствии различных катализаторов.

3.4.5. Электронная микроскопия Ni-Rh/Al₂O₃

Образцы, содержащие родий и никель, были изучены с помощью ПЭМ высокого разрешения с использованием HAADF-детектора, позволяющего

проводить картирование по содержанию различных элементов. На рисунках представлены два образца катализаторов, полученные в восстановительной атмосфере, с меньшим Ni–Rh–1% (рис. 52) и бóльшим Ni–Rh–1.73% (рис. 53) содержанием металлов. По данным картирования можно сказать, что оба металла равномерно распределены по поверхности оксида алюминия в обоих образцах. Однако на поверхности образца Ni–Rh–1% наблюдается формирование родиевых частиц с размером 1–2 нм. При этом у образца Ni–Rh–1.73% происходит укрупнение таких частиц до 5–7 нм, что является главным фактором, объясняющим уменьшение каталитической активности.

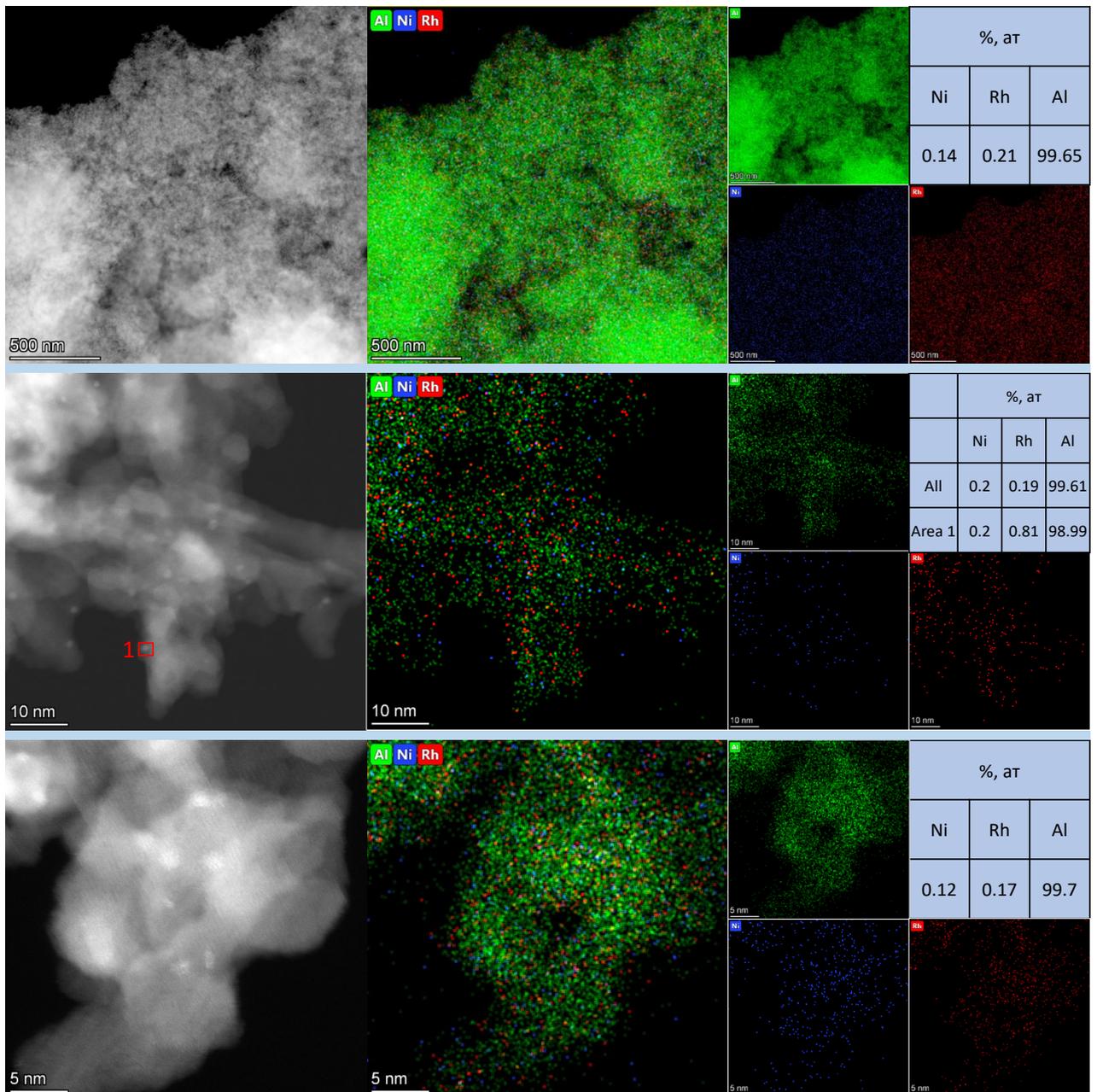


Рисунок 52. ПЭМ-HAADF картирование образца Ni–Rh–1%.

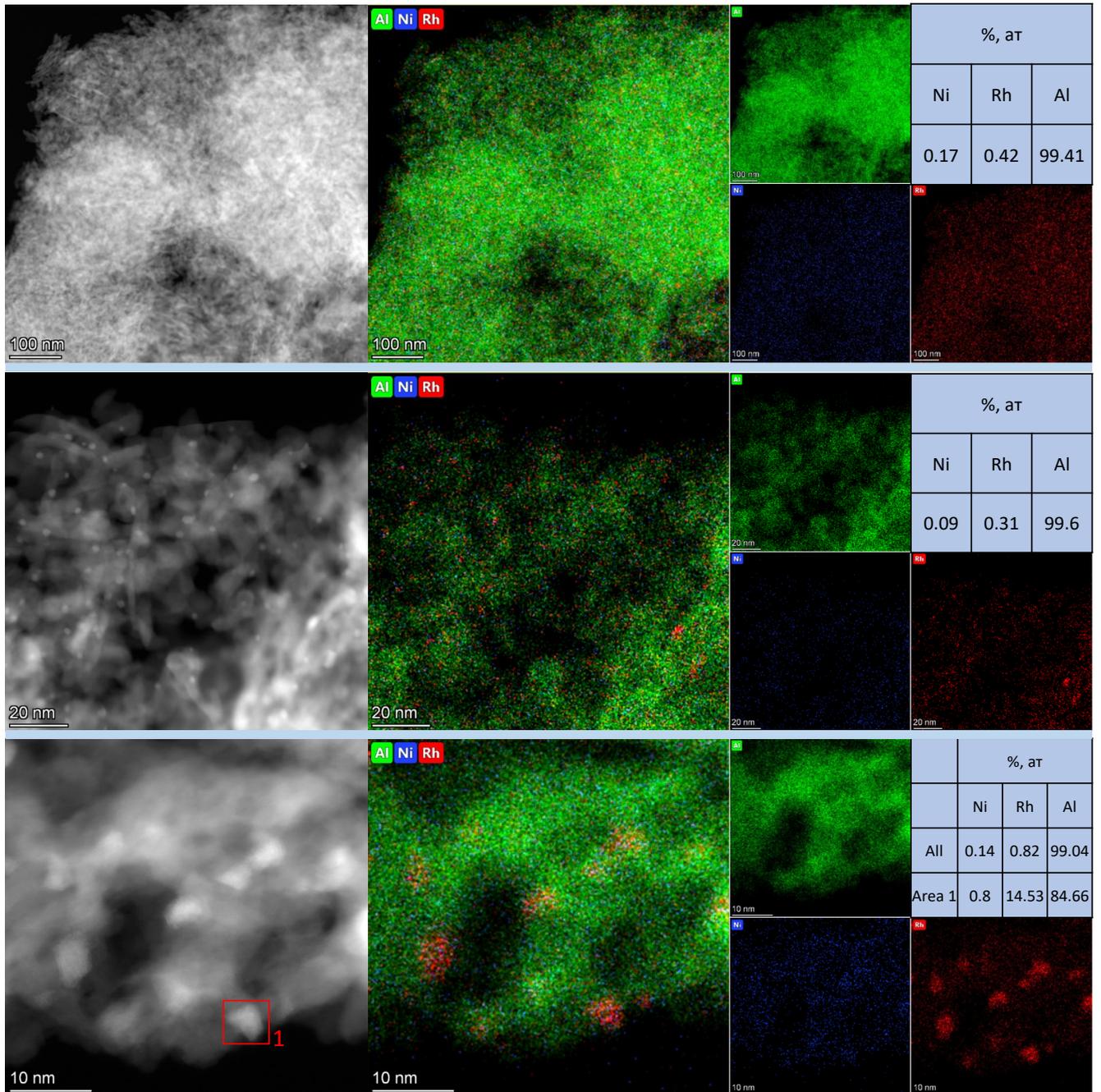


Рисунок 53. ПЭМ-HAADF картирование образца Ni-Rh-1.73%.

3.4.6. Заключение по каталитическим свойствам

Исследованные биметаллические системы M-Pd/TiO₂, которые были получены в ходе термолизе нанесенных [M-Pd]ⁿ (M = Co, Ni, Zn) в различных атмосферах, проявляют высокую каталитическую активность в процессе фотоокисления CO. При одинаковом содержании палладия активность катализаторов M-Pd/TiO₂ в значительной степени превосходит таковую у монометаллического палладия. Наиболее активными оказались образцы с цинком

и никелем, полученные в атмосфере водорода, а также кислородный образец с цинком из-за фотосенсибилизирующих свойств оксида цинка.

Система Ni–Rh/Al₂O₃, полученная разложением [Ni–Rh]⁶ в восстановительной атмосфере, была испытана в процессе НТПК модельного факельного газа (CH₄ + C₃H₈). Несмотря на то, что содержание родия в биметаллической системе меньше, она оказалась сопоставима по своей каталитической активности с чистым родием. Другими словами биметаллический образец проявляет бóльшую удельную активность относительно задействованного родия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования привели к разработке методов синтеза 26 новых координационных соединений, 17 из которых выступают эффективными предшественниками высокодисперсных биметаллических сплавов на базе Pd и Rh с металлами 3d-ряда. Обоснованный выбор лигандов привел к ряду преимуществ. Аква-лиганд придает комплексам высокую растворимость, что позволяет легко наносить предшественники на носитель методом пропитки по влагоемкости. В свою очередь оксалат-ион, обладая ярко-выраженными восстановительными свойствами, существенно уменьшает температуру разложения и позволяет получать металлические продукты даже в инертной атмосфере.

Получаемые наносплавы представляют интерес главным образом для каталитических приложений. Обнаружен существенный синергетический эффект при добавлении 3d-металла к Pd и Rh. В частности, в ходе фотоокисления CO для систем Co–Pd, Ni–Pd и Zn–Pd, а также в процессе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа для системы Ni–Rh.

Такой подход открывает широкие возможности для синтеза других различных биметаллических систем с высокой дисперсностью у металлических частиц, что зачастую является ключевым фактором высокой активности в гетерогенных каталитических процессах.

Результаты работы опубликованы в виде 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Из них 2 статьи – в российских журналах [143, 144] и 3 статьи – в международных [145–147].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезировано 26 новых координационных соединений палладия и родия с 3d-металлами, содержащих оксалат-ионы и воду в качестве лигандов. Изучено влияние лигандного окружения и характера атмосферы на ход термического разложения и состав продуктов термолиза, продемонстрирован потенциал использования новых комплексов в качестве прекурсоров активных компонентов в каталитических системах.
2. Бис(оксалато)палладат и *транс*-бис(оксалато)родат ионы образуют с двухвалентными аквакатионами 3d-металлов, в зависимости от природы последних, соединения различного строения: двойные комплексные соли, молекулярные комплексы или координационные полимеры.
3. Соединения исследованных серий $[M-Pd]^n$ и $[M-Rh]^n$ обладают высокой растворимостью, и поэтому их синтез необходимо проводить из соответствующих комплексных кислот платиновых металлов и гидратов простых солей металлов 3d-ряда в отсутствие посторонних ионов.
4. Высокий восстановительный потенциал оксалат-ионов и низкая термическая устойчивость аквакомплексов способствуют полному восстановлению металлов не только в восстановительной (H_2), но и в инертной атмосфере (He). Исключение составляют системы с марганцем, где в продуктах всегда присутствует MnO , и система $Zn-Rh$, где в инертной атмосфере образуется ZnO .
5. Процессы восстановления благородных и неблагородных металлов сопряжены между собой, что способствует большей гомогенности продуктов термолиза. Восстановление 3d-металлов в составе двойных оксалатов происходит на $\sim 150^\circ C$ ниже, чем в случае простых оксалатов.
6. В окислительной атмосфере (O_2) также возможно образование металлических фаз на промежуточных стадиях, но конечными продуктами

всегда являются термодинамически устойчивые в данных условиях двойные оксиды или смеси оксидов, в зависимости от системы.

7. Биметаллические каталитические системы $M-Pd/TiO_2$, полученные при термолизе нанесенных $[M-Pd]^n$ ($M = Co, Ni, Zn$), демонстрируют высокую активность в процессе фотоокисления CO . При одинаковом содержании палладия активность катализаторов $M-Pd/TiO_2$ значительно превосходит таковую у чистых металлов.
8. Биметаллическая каталитическая система $Ni-Rh/Al_2O_3$, полученная разложением в атмосфере водорода нанесенного $[Ni-Rh]^6$, в процессе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа ($CH_4 + C_3H_8$) демонстрирует бóльшую удельную активность, чем чистый родий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории химии редких платиновых металлов и всем соавторам за помощь в работе и обсуждении результатов. В частности, д.х.н. С.В. Кореневу за советы и помощь в обсуждении полученных результатов; к.х.н. Е.Ю. Филатову за проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. П.Е. Плюснину за проведение термогравиметрического анализа; к.х.н. И.А. Байдиной, к.х.н. В.Ю. Комарову, к.х.н. И.В. Королькову, к.х.н. Д.Г. Самсоненко и к.ф.-м.н. А.С. Сухих за проведение рентгеноструктурных исследований; С.В. Ткачеву за регистрацию спектров ЯМР; к.х.н. А.П. Зубаревой за проведение СНН-анализа; А.А. Шаповаловой за запись ИК-спектров; к.х.н. Н.И. Петровой и Н.Ф. Бейзель за проведение атомно-абсорбционной спектроскопии; к.ф.-м.н. Т.И. Асановой за исследования методами РФЭС и EXAFS; к.х.н. Т.Н. Филиппову, к.х.н. Д.И. Потемкину и А.С. Урлукову за проведение каталитических испытаний.

Глубокую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. Задесенцу Андрею Владимировичу за всестороннюю помощь и содействие на протяжении всего времени, начиная с первых курсов университета. Также автор благодарит своих родных за поддержку, столь необходимую во время написания и защиты кандидатской диссертации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Анцуткин О.Н. Синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетероядерных комплексов золота(III)-таллия(III) состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{TlCl}_4])_2$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{TlCl}_4])$ // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 792–802.
2. Смирнова К.С., Сухих Т.С., Адонин С.А., Ельцов И.В., Лидер Е.В. Структурные особенности комплексов кадмия(II) с бис(бензимидазол-2-ил)метаном // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62. № 5. С. 772–780.
3. Михайленко Я.И. Курс общей и неорганической химии. Москва, 1966. 664 с.
4. Pons J., Solans A., Bayon J.C., Molins E., Casabo J., Palacio F., Plana F. Isostructuralism in double complex salts series: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_{6-x}][\text{M}'(\text{CN})_6]$ and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_{6-x}][\text{CuCl}_5]$ (M, M' = Co(III), Cr(III); x = 0, 1, 2). Crystal structure of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{CuCl}_5]$ // Inorg. Chim. Acta. 1990. Vol. 169. № 1. P. 91–95.
5. Плюсин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В. Синтез, структура и термические свойства двойных комплексных солей – предшественников наносплавов несмешивающихся металлов // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63. № 3. С. 271–297.
6. Черкасова Е.В., Первухина Н.В., Куратьева Н.В., Черкасова Т.Г. Двойные комплексные соли $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Lu, Ce, Y): синтез и кристаллическая структура // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 266–271.
7. Юсенко К.В., Печенюк С.И., Викулова Е.С., Семушина Ю.П., Байдина И.А., Филатов Е.Ю. Изоструктурность и термические свойства в ряду двойных комплексных солей состава $[\text{M}^1(\text{NH}_3)_6][\text{M}^2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^1 = \text{Co}, \text{Ir}, \text{M}^2 = \text{Fe}, \text{Cr}$) // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 7. С. 1110.
8. Filatov E., Lagunova V., Kochetygov I., Plyusnin P., Kuratieva N., Kostin G., Korenev S. Synthesis and investigation of the thermal properties of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ // Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. 2022. Vol. 78. № 3. P. 537–545.
9. Ding K., Cullen D.A., Zhang L., Cao Z., Roy A.D., Ivanov I.N., Cao D. A general synthesis approach for supported bimetallic nanoparticles via surface inorganometallic chemistry // Science. 2018. Vol. 362. № 6414. P. 560–564.
10. Vasilchenko D., Topchiyan P., Baidina I., Korolkov I., Filatov E., Zvereva V., Plyusnin P., Slavinskaya E., Gerasimov E. Double complex salts containing $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ anion and Rh(III) complex cations: Synthesis, structure and utilisation for preparing (Rh–Pt)/ CeO_2 catalysts // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1211. P. 128108.

11. Löffler T., Savan A., Garzón-Manjón A., Meischein M., Scheu C., Ludwig A., Schuhmann W. Toward a Paradigm Shift in Electrocatalysis Using Complex Solid Solution Nanoparticles // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4. № 5. P. 1206–1214.
12. Ponrouch A., Bitenc J., Dominko R., Lindahl N., Johansson P., Palacin M.R. Multivalent rechargeable batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 20. P. 253–262.
13. Коренев С.В. Синтез, строение и физико-химические свойства двойных комплексных солей платиновых металлов с аммиаком и галогенид-ионами: дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 / Коренев С.В. Новосибирск, 2003. 280 с.
14. Vauquelin N.L. Mémoire sur le Palladium et le Rhodium // *Ann. Chim.* 1813. Vol. 88. P. 167–186.
15. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Москва, 1966. 631 с.
16. Rogojski J.B. Ueber einige neue Kobaltverbindungen // *J. Prakt. Chem.* 1852. Vol. 56. № 1. P. 491–504.
17. Gibbs W., Genth F.A. Researches on the Ammonia-cobalt Bases // *Amer. J. Sci.* 1857. Vol. 23. № 69. P. 319.
18. Gibbs W. Untersuchungen über die Platinmetalle // *J. Prakt. Chem.* 1861. Vol. 84. № 1. P. 65–71.
19. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Ленинград, 1936. 506 с.
20. Jörgensen S.M. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen // *J. Prakt. Chem.* 1883. Vol. 27. № 1. P. 433–489.
21. Чугаев Л.А. О новом ряде комплексных солей иридия, содержащих гидразин // *Изв. Ин-та платины.* 1926. Вып. 4. С. 52–55.
22. Wieghard K., Siebert H. Schwingungsspektren und kristallgitter von hexamminchrom(III)- und hexaminkobalt(III)-hexafluorometallaten(III) // *J. Mol. Struct.* 1971. Vol. 7. № 3. P. 305–313.
23. Rankin D.A., Penfold B.R., Fergusson J.E. The chloro and bromo complexes of iridium(IV). Structural chemistry of Ir^{III} complexes // *Aust. J. Chem.* 1983. Vol. 36. № 5. P. 871–883.
24. Watanabe T., Atoji M., Okazaki C. The crystal structure of hexamine-cobaltic hexachlorothalliate and hexamine-cobaltic hexabromothalliate // *Acta Crystallogr.* 1950. Vol. 3. P. 405–408.
25. Shroeder D.R., Jacobson R.A. Crystal structure of hexaammincobalt hexachloroantimonate(III) // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12. № 1. P. 210–213.

26. Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. Синтез $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$), изучение продуктов их термоллиза. Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. № 3. С. 514–520.
27. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корольков И.В., Дребушак Т.Н., Басова Т.В., Коренев С.В. Синтез, структура и исследование термоллиза гексабромоплатината(IV) хлоропентаамминродия(III) // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. № 4. С. 699–705.
28. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Коренев С.В. Синтез, кристаллическая структура и свойства $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 1. С. 109–115.
29. Stanko J.A., Paul I.C. The crystal structure of chloropentaamminecobalt(III) hexafluorosilicate // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. № 3. P. 486–490.
30. Garnier E., El Mouahid A., Černák J. Tetraammineplatinum(II) hexachlorostannate(IV), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{SnCl}_6]$ // Acta Crystallogr. 1994. Vol. 50. № 6. P. 845–847.
31. Губанов А.И., Коренев С.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Венедиктов А.Б. Синтез и рентгенографическое исследование двойных комплексов $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{M}'\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}' = \text{Re}, \text{Os}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) // Журн. структ. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 417–421.
32. Корольков И.В., Губанов А.И., Громилов С.А. Исследование процесса термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReHlg}_6]$, где $\text{Hlg} = \text{Cl}, \text{Br}$. Уточнение структуры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 492–500.
33. Губанов А.И., Громилов С.А., Коренев С.В., Венедиктов А.Б. Синтез, исследование рентгенографических свойств и термического разложения комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrBr}_6]$ // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 502–504.
34. Коренев С.В., Громилов С.А., Губанов А.И., Венедиктов А.Б. Синтез и свойства твердого раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{Cl}_6]$ // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 219–221.
35. Michelot V., Ouali A., Blais M.-J., Guerin M., Kappenstein C. Tetrachloroplatinate(II) de penta-ammine-chloro-iridium(III) structure, et comportement thermique d'un nouveau complexe mixte platine-iridium // New J. Chem. 1988. Vol. 12. № 5. P. 293–298.
36. Garnier E., Bele M. Structure of pentaamminechloroiridium(III) tetrachloroplatinate(II) // Acta. Crystallogr. 1993. Vol. 49. P. 2066–2067.
37. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В., Громилов С.А., Юсенко К.В. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 58–73.

38. Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Шубин Ю.В., Кузнецова И.А., Юсенко К.В. Получение и свойства двойных комплексов состава $[M(NH_3)_5Cl][PdBr_4]$ ($M = Co, Rh, Ir$) // Журн. неорг. химии. 2003. Т.48. № 3. – С. 448–454.
39. Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Байдина И.А., Громилов С.А. Синтез и кристаллическая структура $[Cr(NH_3)_5Cl][PdBr_4]$ // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 6. С. 1133–1136.
40. Yamada S. Researches on Dichroism of Planar Complexes. The Color and the Structure of $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ and $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$ // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. № 4. P. 1579–1580.
41. Daşgın S., Gök Y., Barut Celepci D., Taslimi P., İzmirli M., Aktaş A., Gülçin İ. Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity properties of the benzimidazole-functionalized PEPPSI type of Pd(II)NHC complexes // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1228. P. 129442.
42. Fallah-Mehrijardi M., Kargar H., Behjatmanesh-Ardakani R., Ashfaq M., Munawar K.S., Tahir, M.N. Symmetrical Pd(II) and Ni(II) Schiff base complexes: Synthesis, crystal structure determination, spectral characterization, and theoretical studies // J. Mol. Struct. 2022. Vol. 1251. P. 132037.
43. Kargar H., Ardakani A.A., Tahir M.N., Ashfaq M., Munawar K.S. Synthesis, spectral characterization, crystal structure and antibacterial activity of nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes containing ONNO donor Schiff base ligands // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1233. P. 130112.
44. Kargar H., Ardakani A.A., Tahir M.N., Ashfaq M., Munawar K.S. Synthesis, spectral characterization, crystal structure determination and antimicrobial activity of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with the Schiff base ligand derived from 3,5-dibromosalicylaldehyde // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1229. P. 129842.
45. Bhattacharjee P., Roy M., Naskar A., Tsai H.C., Ghosh A., Patra N., John R.P. A trinuclear copper(II) complex of naproxen-appended salicylhydrazide: Synthesis, crystal structure, DNA binding and molecular docking study // Appl. Organomet. Chem. 2022. Vol. 36. № 1. P. 6459.
46. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. Кристаллическая структура $[PbCo(NO_2)_3(\mu-OH)_2]_2$ // Журн. структ. химии. 2015. Т. 56. № 4. С. 818–822.
47. Li X.-M., Wang C.-F., Ji Y., Kang L.-C., Zhou X.-H., Zuo J.-L., You X.-Z. Heterometallic Complexes Based on the Mixed Bridging Ligands of Tricyanometalate and Terephthalate: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 9166–9173.
48. Atoji M., Richardson J.W., Rundle R.E. On the Crystal Structures of the Magnus Salts, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. № 12. P. 3017–3020.

49. Kou H.Z., Tuchagues J.P., Tang J.K., Liao D.Z., Gao S., Cheng P., Jiang Z.H., Yan S.P., Wang G.L., Chansou B. Crystal structures and magnetic properties of new cyano-bridged two-dimensional grid-like bimetallic assemblies $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tn = 1,3-propanediamine) // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. № 19. P. 4839–4844.
50. Fukita N., Ohba M., Okawa H., Matsuda K., Iwamura H. Bimetallic Assemblies $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}_2$ (L = Ethylenediamine, Trimethylenediamine; X = PF_6^- , ClO_4^-) with a Three-Dimensional Network Extended through $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$ Linkages // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. № 5. P. 842–848.
51. Филатов Е.Ю. Получение и рентгенографическое исследование наноразмерных биметаллических порошков, содержащих платиновые металлы: дис. к-та хим. наук: 02.00.04 / Филатов Е.Ю. Новосибирск, 2009. 116 с.
52. Wendlandt W.W., Franke P.H. The thermal decomposition of metal complexes. XIV. Some rhodium(III) ammine complexes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. V. 26. P. 1885–1893.
53. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М: Высшая школа, 1985. 455 с.
54. Dollimore D. The thermal decomposition of oxalates. A review // *Thermochim. Acta.* 1987. Vol. 117. P. 331–363.
55. Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Yusenko K.V., Shubin Y.V., Korenev S.V., Baidina I.A. Double complex salts of Pt and Pd amines with Zn and Ni oxalates – promising precursors of nanosized alloys // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. Vol. 361. № 1. P. 199–207.
56. Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P., Baidina I., Dalezky V., Shubin Y., Korenev S., Bogomyakov A. Bimetallic single-source precursors $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Pd, Pt) for the one run synthesis of CoPd and CoPt magnetic nanoalloys // *Polyhedron.* 2011. Vol. 30. № 7. P. 1305–1312.
57. Yusenko K.V., Filatov E.Y., Vasilchenko D.B., Baidina I.A., Zadesenez A.V., Shubin Y.V. Synthesis and thermal decomposition of the oxalato cuprates(II) – $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, M = Pt, Pd // *Z. Kristallogr. Suppl.* 2007. Vol. 2. № 26. P. 289–295.
58. Юсенко К.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. Синтез и исследование двойных комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Co, Cr) // *Журн. неорг. химии.* 2007. Т. 52. № 10. С. 1589–1593.
59. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

60. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн. 1 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
61. Popov A.A., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Korenev S.V. Experimental redetermination of the Cu–Pd phase diagram // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 777. P. 204–212.
62. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн. 2 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. 448 с.
63. Gross N., Kotzyba G., Künnen B., Jeitschko W. Binary Compounds of Rhodium and Zinc: RhZn, Rh₂Zn₁₁, and RhZn₁₃ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 155–163.
64. Gutierrez L.B., Boix A.V., Lombardo E.A., Fierro J.L.G. Study of the Co–Pt Synergism for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with CH₄ // *J. Catal.* 2001. Vol. 199. № 1. P. 60–72.
65. Hughes A.E., Haque N., Northey S.A., Giddey S. Platinum Group Metals: A Review of Resources, Production and Usage with a Focus on Catalysts // *Resour.* 2021. Vol. 10. № 9. P. 93.
66. Kotobuki M., Shido T., Tada M., Uchida H., Yamashita H., Iwasawa Y., Watanabe M. XAFS characterization of Pt-Fe/zeolite catalysts for preferential oxidation of CO in hydrogen fuel gases // *Catal. Letters.* 2005. Vol. 103. № 3–4. P. 263–269.
67. Rodruguez R., Pfaff C., Melo L., Betancourt P. Characterization and catalytic performance of a bimetallic Pt-Sn/HZSM-5 catalyst used in denitratation of drinking water // *Catal. Today.* 2005. Vol. 107–108. P. 100–105.
68. Xiong Y., Xiao L., Yang Y., Disalvo F.J., Abruña H.D. High-Loading Intermetallic Pt₃Co/C Core-Shell Nanoparticles as Enhanced Activity Electrocatalysts toward the Oxygen Reduction Reaction (ORR) // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30. № 5. P. 1532–1539.
69. Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V. Selective Hydrogenation of Acetylene over Pd-Mn/Al₂O₃ Catalysts // *Catal.* 2020. Vol. 10. № 6. P. 624.
70. Sun Q., Chen B.W.J., Wang N., He Q., Chang A., Yang C.M., Asakura H., Tanaka T., Hülsey M.J., Wang C.H., Yu J., Yan N. Zeolite-Encaged Pd–Mn Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. № 45. P. 20183–20191.
71. Shesterkina A.A., Kozlova L.M., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kapustin G.I., Zakharov V.P., Vlaskin M.S., Zhuk A.Z., Kirichenko O.A., Kustov L.M. Novel Fe–Pd/γ-Al₂O₃ catalysts for the selective hydrogenation of C≡C bonds under mild conditions // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. № 3. P. 339–342.

72. Wu P.Y., Lu G.P., Cai C. Synthesis of an Fe–Pd bimetallic catalyst for N-alkylation of amines with alcohols via a hydrogen auto-transfer methodology // *Green Chem.* 2021. Vol. 23. № 1. P. 396–404.
73. Cheng Y., Pham H., Huo J., Johnson R., Datye A.K., Shanks B. High activity Pd–Fe bimetallic catalysts for aqueous phase hydrogenations // *Mol. Catal.* 2019. Vol. 477. P. 110546.
74. Talpade A.D., Tiwari M.S., Yadav G.D. Selective hydrogenation of bio-based 5-hydroxymethyl furfural to 2,5-dimethylfuran over magnetically separable Fe–Pd/C bimetallic nanocatalyst // *Mol. Catal.* 2019. Vol. 465. P. 1–15.
75. Menezes W.G., Altmann L., Zielasek V., Thiel K., Bäumer M. Bimetallic Co–Pd catalysts: Study of preparation methods and their influence on the selective hydrogenation of acetylene // *J. Catal.* 2013. Vol. 300. P. 125–135.
76. Bustamante T.M., Dinamarca R., Torres C.C., Pecchi G., Campos C.H. Pd–Co catalysts prepared from palladium-doped cobalt titanate precursors for chemoselective hydrogenation of halonitroarenes // *Mol. Catal.* 2020. Vol. 482. P. 110702.
77. Wu C.H., Liu C., Su D., Xin H.L., Fang H.T., Eren B., Zhang S., Murray C.B., Salmeron M.B. Bimetallic synergy in cobalt–palladium nanocatalysts for CO oxidation // *Nat. Catal.* 2018. Vol. 2. № 1. P. 78–85.
78. Batebi D., Abedini R., Mosayebi A. Combined steam and CO₂ reforming of methane (CSCRM) over Ni–Pd/Al₂O₃ catalyst for syngas formation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45. № 28. P. 14293–14310.
79. Pan C., Guo Z., Dai H., Ren R., Chu W. Anti-sintering mesoporous Ni–Pd bimetallic catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45. № 32. P. 16133–16143.
80. Cheah K.W., Taylor M.J., Osatiashtiani A., Beaumont S.K., Nowakowski D.J., Yusup S., Bridgwater A.V., Kyriakou G. Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons // *Catal. Today.* 2020. Vol. 355. P. 882–892.
81. Hu J., Zhao M., Jiang B., Wu S., Lu P. Catalytic transfer hydrogenolysis of native lignin to monomeric phenols over a Ni–Pd bimetallic catalyst // *Energy and Fuels.* 2020. Vol. 34. № 8. P. 9754–9762.
82. Son S.U., Jang Y., Park J., Na H.B., Park H.M., Yun H.J., Lee J., Hyeon T. Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. № 16. P. 5026–5027.
83. Goulas K.A., Sreekumar S., Song Y., Kharidehal P., Gunbas G., Dietrich P.J., Johnson G.R., Wang Y.C., Grippo A.M., Grabow L.C., Gokhale A.A., Toste F.D. Synergistic effects in bimetallic palladium-copper catalysts improve selectivity in

- oxygenate coupling reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138. № 21. P. 6805–6812.
84. Marakatti V.S., Sarma S.C., Joseph B., Banerjee D., Peter S.C. Synthetically tuned atomic ordering in PdCu nanoparticles with enhanced catalytic activity toward solvent-free benzylamine oxidation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. № 4. P. 3602–3615.
85. Friedrich M., Villaseca S.A., Szentmiklósi L., Teschner D., Armbrüster M. Order-Induced Selectivity Increase of Cu₆₀Pd₄₀ in the Semi-Hydrogenation of Acetylene // *Mater.* 2013. Vol. 6. № 7. P. 2958–2977.
86. Yan P., Tian P., Cai C., Zhou S., Yu X., Zhao S., Tu S.T., Deng C., Sun Y. Antioxidative and stable PdZn/ZnO/Al₂O₃ catalyst coatings concerning methanol steam reforming for fuel cell-powered vehicles // *Appl. Energy*. 2020. Vol. 268. P. 115043.
87. Kar P., Farsinezhad S., Mahdi N., Zhang Y., Obuekwe U., Sharma H., Shen J., Semagina N., Shankar K. Enhanced CH₄ yield by photocatalytic CO₂ reduction using TiO₂ nanotube arrays grafted with Au, Ru, and ZnPd nanoparticles // *Nano Res.* 2016. Vol. 9. № 11. P. 3478–3493.
88. Nowicka E., Althahban S., Leah T.D., Shaw G., Morgan D., Kiely C.J., Roldan A., Hutchings G.J. Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/TiO₂: computational and experimental studies // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019. Vol. 20. № 1. P. 367–378.
89. Xue X., Yu J., Han Y., Xiao X., Shi Z., Mao H., Mao D. Zr-based metal–organic frameworks driven Rh–Mn catalysts for highly selective CO hydrogenation to C₂ oxygenates // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. Vol. 86. P. 220–231.
90. Carrillo P., Shi R., Senanayake S.D., White M.G. In situ structural study of manganese and iron oxide promoted rhodium catalysts for oxygenate synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* 2020. Vol. 608. P. 117845.
91. Won B.Da, Jeong M.H., Kim M.H., Chung C.H., Moon D.J., Suh Y.W., Baik J.H., Bae J.W. Rh-Mn/tungsten carbides for direct synthesis of mixed alcohols from syngas: Effects of tungsten carbide phases // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. Vol. 255. P. 44–52.
92. Brundage M.A., Chuang S.S.C., Hedrick S.A. Dynamic and kinetic modeling of isotopic transient responses for CO insertion on Rh and Mn–Rh catalysts // *Catal. Today*. 1998. Vol. 44. № 1–4. P. 151–163.
93. Haider M.A., Gogate M.R., Davis R.J. Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol // *J. Catal.* 2009. Vol. 261. № 1. P. 9–16.
94. Chen Y., Zhang H., Ma H., Qian W., Jin F., Ying W. Direct Conversion of Syngas to Ethanol over Rh–Fe/γ-Al₂O₃ Catalyst: Promotion Effect of Li // *Catal. Letters*. 2018. Vol. 148. № 2. P. 691–698.

95. Carrillo P., Shi R., Teeluck K., Senanayake S.D., White M.G. In Situ Formation of FeRh Nanoalloys for Oxygenate Synthesis // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. № 8. P. 7279–7286.
96. Gogate M.R., Davis R.J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh–Fe catalysts // *Catal. Commun.* 2010. Vol. 11. № 10. P. 901–906.
97. Chen H., Lu Q., Yi C., Yang B., Qi S. Bimetallic Rh–Fe catalysts for N₂O decomposition: effects of surface structures on catalytic activity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. № 7. P. 5103–5111.
98. Zhong H., Wang J., Guo S., Fang K., Liu Y. Mutual Tailored Bimetallic Rh-Co Supported on Ia Modified SiO₂ for Direct Ethanol Synthesis from Syngas // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58. № 8. P. 2631–2643.
99. Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. № 11. P. 5675–5732.
100. Zhang L., Li C., Ma Y., Wang T. SiO₂-Supported Co–Rh Bimetallic Catalysts for Dicyclopentadiene Hydroformylation: Relationships Between Catalytic Performance and Structure of the Catalysts // *Prog. React. Kinet. Mech.* 2018. Vol. 43. № 2. P. 136–143.
101. Ma Y., Fu J., Gao Z., Zhang L., Li C., Wang T. Dicyclopentadiene Hydroformylation to Value-Added Fine Chemicals over Magnetically Separable Fe₃O₄-Supported Co-Rh Bimetallic Catalysts: Effects of Cobalt Loading // *Catal.* 2017. Vol. 7. № 4. P. 103.
102. Lin J., Chen J., Su W. Rhodium-Cobalt Bimetallic Nanoparticles: A Catalyst for Selective Hydrogenation of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds with Hydrous Hydrazine // *Adv. Synth. Catal.* 2013. Vol. 355. № 1. P. 41–46.
103. Katheria S., Deo G., Kunzru D. Rh-Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane: Effect of Rh doping, calcination temperature and its application on metal monoliths // *Appl. Catal. A Gen.* 2019. Vol. 570. P. 308–318.
104. Yin W., Guillaume N., Schuurman Y. Model biogas reforming over Ni-Rh/MgAl₂O₄ catalyst. Effect of gas impurities // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 398. P. 125534.
105. Theofanidis S.A., Pieterse J.A.Z., Poelman H., Longo A., Sabbe M.K., Virginie M., Detavernier C., Marin G.B., Galvita V.V. Effect of Rh in Ni-based catalysts on sulfur impurities during methane reforming // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. Vol. 267. P. 118691.
106. Zhang J., Teo J., Chen X., Asakura H., Tanaka T., Teramura K., Yan N. A series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4. № 5. P. 1574–1583.

107. Gao Y., Shi L., Li S., Ren Q. Mechanistic insights into higher alcohol synthesis from syngas on Rh/Cu single-atom alloy catalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. № 9. P. 5070–5077.
108. Ambrosetti M., Bonincontro D., Balzarotti R., Beretta A., Groppi G., Tronconi E. H₂ production by methane steam reforming over Rh/Al₂O₃ catalyst packed in Cu foams: A strategy for the kinetic investigation in concentrated conditions // *Catal. Today*. 2022. Vol. 387. P. 107–118.
109. Camposeco R., Hinojosa-Reyes M., Zanella R. Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution by using Rh as co-catalyst in the Cu/TiO₂ system // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. № 51. P. 26074–26086.
110. Hasegawa Y., Haneda M., Kintaichi Y., Hamada H. Zn-promoted Rh/SiO₂ catalyst for the selective reduction of NO with H₂ in the presence of O₂ and SO₂ // *Appl. Catal. B Environ.* 2005. Vol. 60. № 1–2. P. 41–47.
111. Huang C., Ma Z., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. Catalytic decomposition of N₂O over Rh/Zn–Al₂O₃ catalysts // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. № 8. P. 4243–4252.
112. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2009.
113. Netzsch Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. Bayern, Germany: Netzsch-Gerätebau, 2005.
114. Netzsch Proteus Thermal Analysis v.6.1.0. Bayern, Germany: Netzsch-Gerätebau, 2013.
115. Berzelius J.J. // *Pogg. Ann.* 1828. Vol. 13. P. 455.
116. Uskov S.I., Potemkin D.I., Pakharukova V.P., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Activation of a nickel-chromium catalyst for low-temperature steam reforming of C₂₊-alkanes // *Catal. Today*. 2021. Vol. 378. P. 106–112.
117. Pilný R., Lubal P., Elding L. Thermodynamics for complex formation between palladium(II) and oxalate // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 12243–12250.
118. Справочные данные для расчетов в аналитической химии: учеб.-метод. пособие / сост. Миронов И.В., Лавренова Л.Г., Пригчина Е.А., Берус Е.И.; Новосиб. гос. ун-т. – 4-е изд., перераб. и доп. Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014. 145 с.
119. Krogmann K. Die Kristallstruktur von K₂[Pd(C₂O₄)₂]·4H₂O // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966. Vol. 346. № 3–4. P. 188–202.
120. Jovanovski G., Thomas J.O., Olovsson I. A deformation electron density study of potassium oxalate monohydrate at 100 K // *Acta Crystallogr.* 1987. Vol. 43. № 1. P. 85–92.

121. Prelesnik B.V., Gabela F., Ribar B, Krstanovic I.R. Hexaquaacobalt(II) nitrate, $\text{Co}(\text{OH}_2)_6(\text{NO}_3)_2$ // *Cryst. Struct. Commun.* 1973. Vol. 2. P. 581.
122. Bigoli F., Braibanti A., Tiripicchio A., Camellini M.T. The crystal structures of nitrates of divalent hexaaquocations. Hexaaquonickel nitrate // *Acta Crystallogr.* 1971. Vol. 27. P. 1427–1434.
123. Ferrari A., Braibanti A., Lanfredi A.M.M., Tiripicchio A. Crystal structures of nitrates of divalent hexaaquocations. Hexaquo zinc nitrate // *Acta Crystallogr.* 1967. Vol. 22. P. 240–246.
124. Milinski N., Ribár B., Čulum Ž., Djurić S. The crystal structure of manganese nitrate monohydrate // *Acta Crystallogr.* 1977. Vol. 33. P. 1678–1682.
125. Popov D., Herak R., Prelesnik B., Ribár B. The crystal structure of manganese nitrate tetrahydrate $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1973. Vol. 137. № 4. P. 280–289.
126. Petrovič D., Ribár B., Djurič S., Krstanovič I. The crystal structure of hexaquo manganese nitrate, $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6(\text{NO}_3)_2$ // *Z. Kristallogr.* 1976. Vol. 144. № 1–6. P. 334–340.
127. Fu X., Wang C., Li M. Catena-Poly[[[diaquamanganese(II)]- μ -oxalato] monohydrate] // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct.* 2005. Vol. 61. P. 1348–1349.
128. Dalzell B.C., Eriks K. Crystal Structure of Potassium Tris(oxalato)rhodate(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. № 17. P. 4298–4300.
129. Bélombé M., Nenwa J., Fokwa B.P.T., Dronskowski R. Potassium trans-diaquabis[oxalato(2-)- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]chromate(III) // *Acta Crystallogr. Sect. E.* 2006. Vol. 62. P. 1400–1402.
130. Legon A.C., Millen D.J. Angular geometries and other properties of hydrogen-bonded dimers: a simple electrostatic interpretation of the success of the electron-pair model // *Chem. Soc. Rev.* 1987. Vol. 16. P. 467–498.
131. Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO_2 supported with noble metal nanoparticles // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 314. P. 600–611.
132. Turchi C.S., Ollis D.F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack // *J. Catal.* 1990. Vol. 122. № 1. P. 178–192.
133. Kim S.B., Hong S.C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalyst // *Appl. Catal. B Environ.* 2002. Vol. 35. № 4. P. 305–315.
134. Pan J.M., Maschhoff B.L., Diebold U., Madey T.E. Interaction of water, oxygen, and hydrogen with $\text{TiO}_2(110)$ surfaces having different defect densities // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1998. Vol. 10. № 4. P. 2470–2476.

135. Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D. Environmental application of semiconductor photocatalysis // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 69–96.
136. Yamazaki S., Tanaka S., Tsukamoto H. Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO₂ photocatalyst // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1999. Vol. 121. № 1. P. 55–61.
137. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. – 672 с.
138. Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 368. P. 533–540.
139. Усков С.И., Еникеева Л.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Снытников П.В., Губайдуллин И.М., Кириллов В.А., Собянин В.А. Кинетика мягкого парового риформинга пропана в избытке метана на Ni-содержащем катализаторе // *Катализ в промышленности.* 2017. Т. 17. № 1. С. 11–17.
140. Uskov S.I., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Bulavchenko O.A., Simonov P.A., Sobyenin V.A. Ni-MO_x-Al₂O₃ (M = Mg, Cr, Ce) catalysts prepared by Pechini technique for low temperature steam reforming of light hydrocarbons into methane-rich gas // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 221. P. 18–21.
141. Potemkin D.I., Uskov S.I., Brayko A.S., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Flare gases processing over highly dispersed Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for methanotroph-based biorefinery // *Catal. Today.* 2021. Vol. 379. P. 205–211.
142. Shigarov A.B., Uskov S.I., Potemkin D.I., Snytnikov P.V. Experimental verification of kinetics and internal diffusion impact on low temperature steam reforming of a propane-methane mixture over Ni-based catalyst // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 429. P. 132205.
143. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Коренев С.В. Вторичная координация в структурах оксалатопалладатов(II) цинка(II) и марганца(II) // *Журн. структ. химии.* 2020. Т. 61. № 5. С. 760–767.
144. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю., Асанова Т.И., Козлов Д.В., Коренев С.В. Оксалатопалладаты(II) цинка(II) и марганца(II) как предшественники биметаллических наноматериалов // *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 10. С. 1371–1376.
145. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Plyusnin P.E., Filippov T.N., Asanova T.I., Korolkov I.V., Baidina I.A., Asanov I.P., Korenev S.V. Oxalato complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as single-source precursors for bimetallic nanoalloys // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. Vol. 138. P. 111–121.
146. Garkul I., Zadesenets A., Filatov E., Baidina I., Tkachev S., Samsonenko D., Korenev S. Oxonium trans-bis(oxalato)rhodate and related sodium salts: a rare

example of crystalline complex acid // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2021. Vol. 77. № 6. P. 1048–1054.

147. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Sukhikh A.S., Plusnin P.E., Urlukov A.S., Uskov S.I., Potemkin D.I., Korenev S.V. Double oxalates of Rh(III) with Ni(II) and Co(II) – effective precursors of nanoalloys for hydrocarbons steam reforming // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2023. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.01.365

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Кристаллографические данные полученных соединений с Pd

Соединение	[Mn–Pd] ⁴	[Co–Pd] ¹⁰	[Ni–Pd] ¹⁰
Формула	C ₄ H ₈ O ₁₂ MnPd	C ₄ H ₂₀ O ₁₈ CoPd	C ₄ H ₂₀ O ₁₈ NiPd
Mr, г/моль	409.5	521.5	521.3
ПГС	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/m</i>
a, Å	6.3605(4)	11.2755(4)	11.2304(8)
b, Å	8.8464(5)	6.5041(2)	6.4755(5)
c, Å	18.7382(1)	11.4533(4)	11.4315(8)
α, °	90	90	90
β, °	98.398(2)	100.4270(1)	100.3301(2)
γ, °	90	90	90
V, Å ³	1043.05(1)	826.08(5)	817.85(1)
Z	2	2	2
ρ, г/см ³	2.607	2.097	2.117
2θ, °	2.55–31.68	4.35–31.53	1.84–35.69
T, К	150	150	150
R ₁ , wR ₂ (<i>I</i> > 2 <i>σ</i> _{<i>I</i>})	0.0265, 0.0522	0.0452, 0.0944	0.0182, 0.0427
R ₁ , wR ₂ (all)	0.0397, 0.0552	0.0669, 0.1043	0.0215, 0.0438
CCDC, №	1951420	1847354	1843941
Соединение	[Ni–Pd] ⁸	[Zn–Pd] ⁴	K ₂ Co ₂ Pd ₃ Ox ₆ ·18H ₂ O
Формула	C ₄ H ₁₆ O ₁₆ NiPd	C ₄ H ₁₂ O ₁₄ ZnPd	C ₁₂ H ₃₆ O ₄₂ Co ₂ K ₂ Pd ₃
Mr, г/моль	485.3	455.9	1367.7
ПГС	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a, Å	7.0832(9)	7.2812(4)	9.9975(1)
b, Å	10.5081(1)	9.0258(5)	10.2834(1)
c, Å	10.6740(1)	10.2468(6)	10.9385(1)

$\alpha, ^\circ$	69.851(3)	81.0335(1)	102.870(2)
$\beta, ^\circ$	73.974(3)	80.5341(2)	108.129(2)
$\gamma, ^\circ$	76.268(3)	75.9627(1)	105.783(2)
$V, \text{Å}^3$	707.90(2)	639.65(6)	968.62(2)
Z	2	2	2
$\rho, \text{г/см}^3$	2.277	2.367	2.345
$2\theta, ^\circ$	2.47–33.18	2.03–35.62	2.08–33.35
T, K	296	296	296
$R_1, wR_2 (I > 2s_I)$	0.0216, 0.0495	0.0249, 0.0519	0.0191, 0.0401
$R_1, wR_2 (\text{all})$	0.0275, 0.0511	0.0362, 0.0546	0.0262, 0.0416
CCDC, №	1841379	1936770	1842631

Приложение 2. Кристаллографические данные полученных соединений с Rh

Соединение	[Mn–Rh] ¹²	[Fe–Rh] ¹²	[Co–Rh] ¹²
Формула	C ₈ H ₂₄ O ₂₈ MnRh ₂	C ₈ H ₂₄ O ₂₈ FeRh ₂	C ₈ H ₂₄ O ₂₈ CoRh ₂
Mr, г/моль	829.0	829.9	833
ПГС	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	6.2706(1)	6.2632(2)	6.2623(2)
b, Å	9.4638(2)	9.3941(2)	9.3769(3)
c, Å	10.4011(2)	10.4005(3)	10.3472(3)
$\alpha, ^\circ$	97.526(1)	97.484(1)	97.180(1)
$\beta, ^\circ$	92.240(1)	92.217(1)	91.970(1)
$\gamma, ^\circ$	99.338(1)	99.500(1)	99.910(1)
$V, \text{Å}^3$	602.66(2)	597.27(3)	592.87(3)
Z	1	1	1
$\rho, \text{г/см}^3$	2.218	2.307	2.333
$2\theta, ^\circ$	2.75–33.24	2.76–31.50	3.18–36.33
T, K	150	150	150.0

$R_1, wR_2 (I > 2s_I)$	0.0217, 0.0547	0.0230, 0.0510	0.0201, 0.0505
R_1, wR_2 (all)	0.0235, 0.0561	0.0255, 0.0525	0.0212, 0.0511
CCDC, №	–	–	2177490
Соединение			
	[Ni–Rh]¹²	[Cu–Rh]¹²	[Zn–Rh]¹²
Формула	$C_8H_{24}O_{28}NiRh_2$	$C_8H_{24}O_{28}CuRh_2$	$C_8H_{24}O_{28}ZnRh_2$
Mr, г/моль	832.8	837.6	839.5
ПГС	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	6.2475(4)	6.3916(3)	6.2550(2)
b, Å	9.3431(5)	8.6616(4)	9.3912(3)
c, Å	10.3103(6)	11.4007(5)	10.3491(3)
$\alpha, ^\circ$	97.111(2)	93.767(2)	97.061(1)
$\beta, ^\circ$	91.906(2)	92.076(2)	92.004(1)
$\gamma, ^\circ$	100.602(2)	103.483(2)	100.065(1)
$V, \text{Å}^3$	586.03(6)	611.57(5)	593.04(3)
Z	1	1	1
$\rho, \text{г/см}^3$	2.320	2.274	2.351
$2\theta, ^\circ$	2.79–29.36	2.43–33.15	2.78–30.51
T, K	150	150	150
$R_1, wR_2 (I > 2s_I)$	0.0713, 0.1060	0.0221, 0.0547	0.0203, 0.0521
R_1, wR_2 (all)	0.0510, 0.1169	0.0236, 0.0556	0.0211, 0.0525
CCDC, №	2177469	–	–
Соединение			
	NaRh-1	NaRh-2	Na₂RhOx₂(OH)·5H₂O
Формула	$C_4H_8O_{12}NaRh$	$C_4H_8O_{12}NaRh$	$C_4H_{11}O_{14}Na_2Rh$
Mr, г/моль	374.0	374.0	432.0
ПГС	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	5.2554(2)	6.2055(3)	5.5500(1)

b, Å	6.4584(2)	7.8091(3)	6.4400(1)
c, Å	8.2102(2)	10.7762(4)	8.5900(2)
α , °	97.7960(1)	95.557(3)	94.20(3)
β , °	92.0990(1)	98.352(3)	99.40(3)
γ , °	112.1130(1)	98.065(3)	98.10(3)
V , Å ³	254.612(1)	507.88(4)	298.42(1)
Z	1	2	1
ρ , г/см ³	2.439	2.426	2.404
2θ , °	3.93–33.22	2.63–28.38	3.21–31.52
T, K	150	295	150
R_1 , w R_2 ($I > 2s_I$)	0.0156, 0.0416	0.0267, 0.0570	0.0170, 0.0420
R_1 , w R_2 (all)	0.0157, 0.0420	0.0307, 0.0591	0.0171, 0.0425
CCDC, №	2093874	2093873	2093875
Соединение	KRhO_{x2}·5H₂O	K₂RhO_{x2}(OH)·3H₂O	HRhO_{x2}·7H₂O
Формула	C ₄ H ₁₀ O ₁₃ KRh	C ₄ H ₇ O ₁₂ K ₂ Rh	C ₄ H ₁₅ O ₁₅ Rh
Mr, г/моль	408.1	428.2	406.1
ПГС	<i>P2/n</i>	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>
a, Å	7.8561(2)	5.7879(3)	16.081(3)
b, Å	5.6818(1)	7.0743(5)	13.0075(2)
c, Å	13.5540(3)	7.5132(4)	6.4031(1)
α , °	90	80.335(2)	90
β , °	102.706(1)	72.148(2)	99.628(6)
γ , °	90	75.464(2)	90
V , Å ³	590.19(2)	282.06(3)	1320.5(4)
Z	2	1	2
ρ , г/см ³	2.297	2.479	2.038
2θ , °	3.08–36.36	3.79–36.35	2.55–30.38

T, K	150	150	150
R ₁ , wR ₂ (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	0.0200, 0.0461	0.0207, 0.0520	0.0568, 0.1385
R ₁ , wR ₂ (all)	0.0242, 0.0473	0.0210, 0.0522	0.0685, 0.1454
CCDC, №	–	–	2093876
Соединение			
	HCoRh₃Ox₆ ·14H₂O		
Формула	C ₁₂ H ₂₉ O ₃₈ CoRh ₃		
Mr, г/моль	1149.0		
ПГС	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>		
a, Å	16.8178(2)		
b, Å	16.8178(2)		
c, Å	20.0474(4)		
α , °	90		
β , °	90		
γ , °	120		
<i>V</i> , Å ³	4910.51(2)		
<i>Z</i>	6		
ρ , г/см ³	2.293		
2 θ , °	2.42–36.31		
T, K	150		
R ₁ , wR ₂ (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	0.0196, 0.0463		
R ₁ , wR ₂ (all)	0.0223, 0.0472		
CCDC, №	–		