**Юсенко, Кирилл Валерьевич.**

## Двойные комплексные соли гексахлоро(бромо)металлатов (IV) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентамминов родия (III) и иридия (III) : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01. - Новосибирск, 2005. - 118 с. : ил.

## Введение диссертации (часть автореферата)на тему «Двойные комплексные соли гексахлоро(бромо)металлатов (IV) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентамминов родия (III) и иридия (III)»

Возможность получения функциональных материалов из соединений-предшественников позволяет создавать новые и модернизировать уже существующие технологии производства многих практически важных веществ и изделий, например: нанесение покрытий и выращивание пленок, $ получение порошков частиц различной дисперсности и геометрии, синтез интеркалированных фаз и металлокерамик.

Одним из таких направлений является синтез различных металлических i: : систем путем термического разложения координационных соединений.

Г i

Использование опыта, накопленного координационной химией, позволяет < ! охватить многие металлы и создавать предшественники для разнообразных i комбинаций этих элементов.

Актуальность темы! Соединения, одновременно содержащие в своем

• : I составе несколько металлов, являются одними из возможных предшественников для получения полиметаллических систем. Примерами могут являться полиметаллические кластеры и двойные комплексные соли (ДКС). Перспективность подхода может быть объяснена следующими причинами. Во-первых, стехиометрия предшественника строго задает состав обраf ■ зующейся полиметаллической фазы. Во-вторых, их термолиз часто привоI дит к образованию не только фаз отдельных металлов, но и их твердых рас творов. Кроме того, сравнительно низкие температуры процессов восстановления позволяют получать метастабильные металлические системы. Наконец, синтез соединений-предшественников можно проводить непосредственно в фазе носителя, что делает возможным получение полиметаллических наноразмерных частиц, нанесенных на различные пористые материалы. Однако предшественники, относящиеся к кластерным соединениям, часто трудно доступны, а при их термолизе не всегда удается получить металлические порошки. ДКС легко приготовить как в виде индивидуальной фазы, так и в фазе пористого носителя. Их термическое разложение протекает при 100—500 °С и практически всегда заканчивается образованием металлических фаз (как в восстановительной, так и в инертной и даже в окислительной атмосферах), что особенно важно при получении высокодисперсных металлических систем.

Для успешного развития способов получения металлических фаз, исходя из ДКС, необходимо иметь фундаментальную информацию о строении, свойствах и реакционной способности комплексов-пред-шественников. Структурная информация, особенно расстояния между атомами металлов

I .

I' в комплексах, позволяв^ предсказать возможность образования твердых растворов металлов при их термолизе. Выявление закономерностей измеi; i нения параметров решеток соединений-предшест-венников дает возможность целенаправленно выбирать лиганды и комбинации координационi; i ных частиц, отвечающие конкретным требованиям. Информация об изоструктурности солеи определяет возможность синтеза предшественников, ii ! ; содержащих более двух металлов, и плавно варьировать соотношение ато I ! мов металлов. Изучение термической устойчивости соединений в различных газовых атмосферах обеспечивает возможность правильно подбирать условия получения конкретной металлической фазы, что крайне важно при использовании комплексов для приготовления нанесенных катализаторов.

Цель работы. Проведение синтеза и систематических исследований физико-химических свойств ДКС с катионами [MI(NH3)sCl]2+ (М1 = Rh, Ir) и [МпГб]2" (Мп = Ir, Pt, Re, Os; Г = CI, Br) в качестве анионов для оценки возможности их использования в качестве предшественников при получении металлических систем. Установление закономерностей их кристаллического строения и термических свойств в различных газовых атмосферах. Установление влияния макроатмосферы на фазовый состав металлических порошков, являющихся продуктами термолиза указанных соединений.

Научная новизна. Впервые синтезированы 24 ДКС состава [М1(ЫНз)5С1]2[М"С1б]С12 и [Mi(NH3)5Cl][M»r6]. На большом числе примеров показано, что при взаимодействии растворов, содержащих соединения с изозарядными катионами [М1(ЫНз)зС1]2+ и анионами [МпГб]2", возможно образование комплексов различного стехиометрического состава; установлены условия,, влияющие на кристаллизацию солей состава [MI(NH3)5Cl]2[MIICl6]Cl2 и [MI(NH3)5Cl][Mnr6]. Уточнены кристаллические структуры 14 ДКС. Проведен кристаллохимический анализ их кристаллических структур. Показано, что ДКС [М1(ЫНз)5С1]2[МпС1б]СЬ изоструктур-ны между собой. [М1(ЫНз)5С1][МпС1б] изоструктурны единственной охарактеризованной методом рентгеноструктурного анализа ДКС — [Rh(NH3)5Cl][OsCl6]. Соли [МЧЫНз^СЩМИБгб] неизоструктурны между собой и с соответствующими хлоридными аналогами. Впервые проведен синтез твердых растворов ДКС состава [1г(ЫНз)5С1][1гС1б]х[МС1б]1-л (М = Re, Os). Изучены термические превращения солей, показано, что процесс термолиза ДКС с гексабромометаллатами в качестве аниона протекает через образование трибромидов родия или иридия. Методом рентгенофазового анализа изучены металлические порошки, являющиеся продуктами термолиза соединений в различных газовых атмосферах.

Практическая значимость. Разработаны пути синтеза 24 соединений, что позволило расширить круг объектов, содержащих в своем составе одновременно несколько металлов платиновой группы. Предложен способ получения твердых растворов ДКС, что позволило в результате их термолиза получать твердые растворы тугоплавких металлов в широком интервале атомных соотношений при температурах, составляющих 1/5 от их температуры плавления. Полученные твердые растворы металлов в некоторых случаях не соответствуют фазовым диаграммам, то есть являются метаста-бильными. Это открывает пути для получения твердых растворов металлов различного состава и свойств.

На защиту выносится:

Методы синтеза 24 ДКС с хлоропентамминными катионами Rh(III) и Ir(III) и некоторых твердых растворов на их основе.

Результаты физико-химического изучения состава, строения и свойств полученных соединений.

Результаты кристаллохимического анализа структур 14 соединений.

Экспериментальные данные и интерпретация процессов термиче

1 • ского разложения некоторых соединений в инертной атмосфере.

Способ получения и рентгенографическое описание металлических порошков, являющихся продуктами термолиза соединений в атмосфере водорода и гелия.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены и обсуждались на XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001), XX и XXI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001; Киев, 2003), III Национальной конференции по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), XIX Конгрессе Международного союза кристаллографов (Женева, 2002), IX Европейской конференции по порошковой дифрактометрии (Прага, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей и тезисы 6 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 22 рисунка, 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), полученных результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитированной литературы (77 наименований).