

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54-386:537.622.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА
[Cr(NH₃)₅Cl]_x[Rh(NH₃)₅Cl]_{1-x}[PdCl₄]·nH₂O и [Cr(NH₃)₅Cl]_x[Rh(NH₃)₅Cl]_{1-x}[PtCl₄]© 2009 В.А. Надолинный*, Н.А. Небогатикова, П.Е. Плюснин,
С.В. Коренев

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

Статья поступила 25 сентября 2008 г.

Для определения особенностей строения двойных комплексных солей (ДКС) [Cr(NH₃)₅Cl][MCl₄]·nH₂O, где M = Pd, Pt, n = 0, 1, проведены синтез и исследование методом ЭПР твердых растворов ДКС палладия и платины с изоструктурными ДКС, содержащими катион хлоропентамина родия, [Cr(NH₃)₅Cl]_x[Rh(NH₃)₅Cl]_{1-x}[MCl₄]·nH₂O, где x = 0,01—0,2. ДКС с изоструктурным катионом хлоропентамина родия использовали в качестве разбавителя магнитоцентрированных систем. Показано, что ДКС платины и безводная ДКС палладия имеют идентичное окружение ионов хрома. Спектры ЭПР ионов хрома для этих соединений описываются следующими параметрами спин-гамильтониана: S = 3/2, g_{xx} = 1,987, g_{yy} = 1,987, g_{zz} = 1,985, D = 1660 Гс, E = 235 Гс. Для комплекса палладия, содержащего кристаллическую воду, спектры ЭПР ионов хрома описываются параметрами: S = 3/2, g_{xx} = 1,984, g_{yy} = 1,984, g_{zz} = 1,984, D = 1060 Гс, E = 350 Гс. Уменьшение параметров кристаллического поля для водного комплекса палладия связано с перераспределением электронной плотности на атом кислорода во второй сфере окружения иона хрома.

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, хром, родий, палладий, платина, хлоропентаминовые комплексы.

Высокодисперсные металлические порошки благородных металлов, благодаря проявлению уникальных физических и химических свойств, широко применяются во многих технологических отраслях. Основное применение они находят как катализаторы различных процессов. В настоящее время возрастает интерес к полиметаллическим порошкам, содержащим в своем составе два и более металла. При такой комбинации, во-первых, можно получить синергетический эффект, приводящий к увеличению активности или селективности катализатора, а во-вторых, значительно снизить стоимость такого катализатора благодаря использованию неблагородных переходных металлов [1]. Перспективными предшественниками для получения полиметаллических систем являются двойные комплексные соли (ДКС) [2]. Термолиз подобных соединений при достаточно низких температурах позволяет получать полиметаллические системы, состав которых строго задается стехиометрией исходной ДКС. Варьируя условия проведения процессов восстановления, можно целенаправленно получать металлические системы с заданными свойствами.

Ранее нами были изучены ДКС [Cr(NH₃)₅Cl][PdCl₄]·H₂O [3] и [Cr(NH₃)₅Cl][PtCl₄] [4] и показана возможность образования твердых растворов в системах [M'(NH₃)₅Cl]_x × [M''(NH₃)₅Cl]_{1-x}[PdCl₄]_y[PtCl₄]_{1-y}·nH₂O [2], где M', M'' = Co, Cr, Ir, Rh, Ru.

Соединение [Cr(NH₃)₅Cl][PdCl₄]·H₂O кристаллизуется в моноклинной сингонии, a = 7,8668(12), b = 10,9703(16), c = 16,048(2) Å, β = 102,469(3)°, пр. гр. P2₁/c, Z = 4, V = 1352,3(3) Å³,

* E-mail: spectr@che.nsk.su

$d_{\text{выч}} = 2,155 \text{ г/см}^3$. ДКС $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ кристаллизуется в ромбической сингонии, $a = 16,5178(19)$, $b = 8,1086(9)$, $c = 9,4401(11) \text{ \AA}$, $V = 1264,4(3) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,677 \text{ г/см}^3$. Несмотря на близость геометрических характеристик комплексных анионов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ получить гидрат ДКС $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ не удалось. И если для ДКС $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ удалось вырастить кристаллы и изучить структуру, то для ДКС $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$ кристалл вырастить не удастся и структура неизвестна.

В данном исследовании, используя в качестве парамагнитного зонда ионы хрома, мы попытались разобраться в особенностях строения водных и безводных ДКС палладия и платины. Поскольку в исходных соединениях хрома из-за обменного взаимодействия исчезает тонкая структура спектра, с использованием изоструктурности хлоропентамминов хрома и родия были синтезированы и исследованы твердые растворы соединений хрома, разбавленные соединениями диамагнитного родия. Синтез исходных соединений проводили по методике, описанной в работе [2].

Спектры ЭПР снимали на автоматизированном спектрометре E-109 фирмы Varian в Q -диапазоне частот при температуре 300 К. Исследуемые образцы были в порошкообразном виде. Термогравиметрические эксперименты по дегидратации образцов проводили на термовесах TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH в стандартном кварцевом проточном реакторе в атмосфере гелия.

Экспериментальные результаты. Объектами исследования были твердые растворы следующего состава: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,01}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,99}[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95} \times [\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,1}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,9}[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,2}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,8}[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,01}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,99}[\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PtCl}_4]$.

Предварительное исследование полученных твердых растворов показало, что спектры ЭПР не меняются в диапазоне мольных отношений хрома к родию от 0,01:0,99 до 0,2:0,8. При увеличении соотношения ДКС хрома к ДКС родия наблюдается уширение линий спектров ЭПР без изменения их положения. Это говорит о том, что введение в кристаллическую структуру катиона $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ не оказывает влияния на электронное состояние хрома в катионе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, что позволяет проследить особенности структуры ближайшего окружения ионов хрома в водных и безводных комплексах платины и палладия.

Экспериментально по спектрам ЭПР было установлено, что разбавление катионов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ катионами $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ до мольного соотношения 0,05:0,95 обеспечивает наблюдение хорошо разрешенной структуры спектров ЭПР ионов хрома. Поэтому для проведения экспериментов по ЭПР были синтезированы и исследованы твердые растворы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PdCl}_4]$ (**II**) и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PtCl}_4]$ (**III**). Моделирование спектров ЭПР осуществляли с использованием программы Simfonia. В качестве эталона по g -фактору использовали дифенилпикрил-гидрозил (ДФПГ) с g -фактором 2,0036.

ЭПР ионов хрома в $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PtCl}_4]$. ЭПР спектр соединения **III** приведен на рис. 1, а. Анализ и моделирование этого спектра показали, что спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом

$$H = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + D[S_z^2 + 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где $S = 3/2$, $g_{xx} = 1,987$, $g_{yy} = 1,987$, $g_{zz} = 1,985$, $D = 1660 \text{ Гс}$, $E = 235 \text{ Гс}$.

Спектры ЭПР с таким электронным спином обусловлены $3d^3$ -состоянием хрома Cr^{3+} в октаэдрическом окружении [5].

ЭПР ионов хрома в $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. На рис. 2 приведены экспериментальный и моделированный спектры ЭПР порошка соединения **I**. Спектр описывается спин-гамильтонианом (1) с параметрами: $S = 3/2$, $g_{xx} = 1,984$, $g_{yy} = 1,984$, $g_{zz} = 1,984$, $D = 1060 \text{ Гс}$, $E = 350 \text{ Гс}$.

Как и для случая платинового безводного комплекса **III** спектр ЭПР обусловлен ионами хрома Cr^{3+} в октаэдрическом окружении, причем для параметров тонкой структуры характерна максимальная ромбичность.

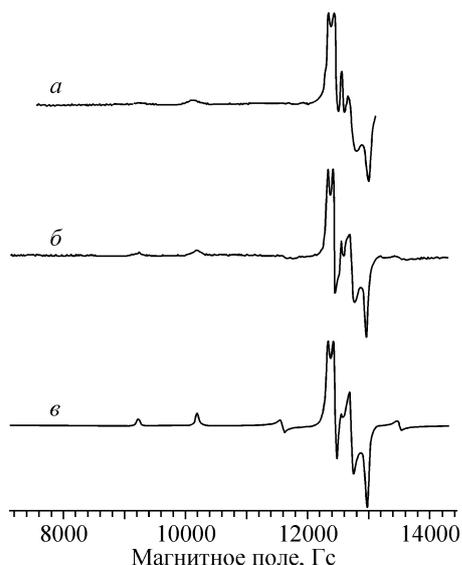


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов хрома в твердых растворах: *а* — $[\text{Cr}_{0,05}\text{Rh}_{0,95}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, *б* — $[\text{Cr}_{0,05}\text{Rh}_{0,95}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$, *в* — моделированный

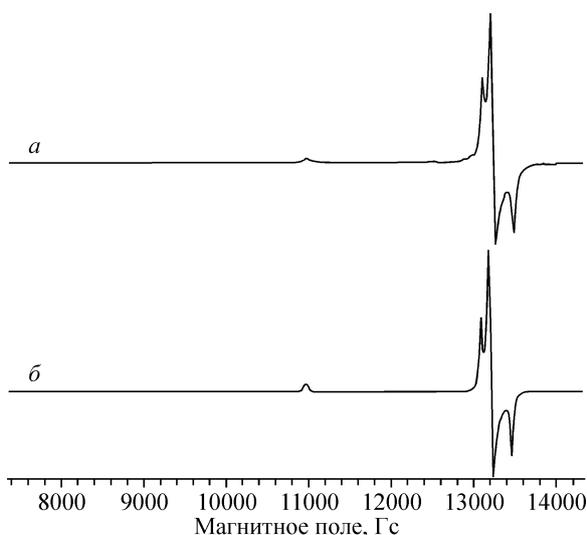


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов хрома в $[\text{Cr}_{0,05}\text{Rh}_{0,95}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: *а* — экспериментальный, *б* — моделированный

ЭПР ионов хрома в безводном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PdCl}_4]$. При нагреве образца **I** в атмосфере гелия при температуре 160°C в течение 30 мин в соответствии с данными термогравиметрического анализа ДКС $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ полностью теряет молекулу кристаллизационной воды. При этом спектр ЭПР трансформируется в спектр, очень похожий на спектр безводного комплекса **III** (см. рис. 1, *б*). Наблюдается хорошее соответствие экспериментального и моделированного спектров при параметрах спин-гамильтониана (1): $S = 3/2$, $g_{xx} = 1,987$, $g_{yy} = 1,987$, $g_{zz} = 1,985$, $D = 1660$ Гс, $E = 235$ Гс.

Для всех анализируемых спектров ЭПР точность определения параметров спин-гамильтониана составляет: для g -фактора $\pm 0,001$, для параметров кристаллического поля $D \pm 2$ Гс и для $E \pm 1$ Гс.

Обсуждение результатов и выводы. На первом этапе исследований необходимо было проверить, образуют ли твердые растворы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{MCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1$ для Pd и 0 для Pt) непрерывный ряд при различном мольном отношении хрома к родию. Необходимость проверки была обусловлена тем, что в случае образования непрерывного ряда для изучения электронного состояния ионов переходного металла (хром) и отсутствии влияния состава соединения и ближайшего окружения на параметры спектров ЭПР достаточно будет изучить твердые растворы с определенным содержанием хрома. Как следует из результатов исследования, степень разбавления диамагнитным ионом родия не влияет на положение переходов для ионов хрома в спектрах ЭПР, а влияет только на ширину линий. По результатам полученных экспериментальных спектров для ЭПР исследований были выбраны твердые растворы состава $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,05}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,95}[\text{MCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так как интенсивность спектра (соотношение сигнал/шум) и ширина линий спектров ЭПР были оптимальны.

При исследовании спектров ЭПР водных и безводных солей видно, что в присутствии воды параметры расщепления кристаллического поля существенно меньше, чем для безводных. Причина проявления подобной зависимости параметров спектров ЭПР обусловлена наличием кислорода молекулы воды во второй сфере в окружении хрома, который оттягивает на себя часть электронной плотности. В результате уменьшаются параметры расщепления в кристаллическом поле.

Проведенные исследования показали, что ионы хрома в исследуемых комплексах $[[Cr(NH_3)_5Cl]_{0,05}[Rh(NH_3)_5Cl]_{0,95}[PdCl_4] \cdot H_2O$, $[Cr(NH_3)_5Cl]_{0,05}[Rh(NH_3)_5Cl]_{0,95}[PdCl_4]$ и $[Cr(NH_3)_5Cl]_{0,05}[Rh(NH_3)_5Cl]_{0,95}[PtCl_4]$ имеют $3d^3$ -электронное состояние с электронным спином $S = 3/2$. Наблюдаемое электронное состояние и параметры кристаллического поля отвечают случаю октаэдрического окружения с нижним орбитальным триплетом.

Поскольку параметры спектров ЭПР для $[Cr(NH_3)_5Cl]_{0,05}[Rh(NH_3)_5Cl]_{0,95}[PdCl_4]$, полученного при удалении кристаллизационной воды в моногидрате, и $[Cr(NH_3)_5Cl]_{0,05} \times [Rh(NH_3)_5Cl]_{0,95}[PtCl_4]$ идентичны, это позволяет сделать вывод о том, что расстояния металл—лиганд и симметрия окружения ионов хрома в этих соединениях одинаковы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков А.М., Лапкин В.В., Большакова Л.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1464 – 1467.
2. *Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73.
3. *Байдина И.А., Плюснин П.Е., Корнев С.В. и др.* // Там же. – 2004. – **45**, № 3. – С. 549 – 552.
4. *Плуснин П.Е., Шубин Ю.В., Юсенко К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 8. – С. 1253 – 1258.
5. *Абрагам А., Блيني Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1. – М.: Мир, 1972.