

УДК 546.96:543.422.25

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОМЕТРОВЫХ ЧАСТИЦ Ru(III)**

© 2007 С.Ю. Троицкий*, М.А. Федотов, Д.И. Кочубей, Б.Н. Новгородов, А.Л. Чувилин,
В.А. Лихолобов

Объединенный институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 27 апреля 2006 г.

Методами спектроскопии ЯМР ^{17}O , ^{35}Cl , ^{133}Cs , статической магнитной восприимчивости, EXAFS, УФ спектроскопии, рН-метрии и электронной микроскопии исследован процесс щелочного гидролиза в водных растворах $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$. Установлено, что при добавлении основания параллельно с замещением лигандов идут процессы поликонденсации с образованием нитевидных структур, состоящих из октаэдров $\text{Ru}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$, связанных одиночными ОН-мостиками. При сорбции полиядерных соединений на поверхность углеродных носителей из нитей формируются нанометровые частицы диаметром около 2,0 нм с узким распределением по размерам.

Ключевые слова: Ru(III), гидролиз, нанометровые частицы, ЯМР, магнитная восприимчивость, EXAFS, УФ спектроскопия, рН-метрия, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения рутения активно используются для создания катализаторов различных реакций. Однако промышленное использование рутениевых катализаторов явно недостаточно и потребляет малую долю производства рутения. В последнее время работы по поиску методов приготовления рутениевых катализаторов заметно активизировались, что, прежде всего, связано с перспективами создания промышленного процесса синтеза аммиака в мягких условиях [1].

Одним из способов нанесения рутения на твердую подложку при приготовлении гетерогенных катализаторов является щелочное осаждение комплексов рутения. Данные по гидролизу Ru(III) отрывочны и неполны [2], исследования проводились в разбавленных (10^{-3} — 10^{-4} М) растворах, часто с использованием фоновых электролитов, в кислой среде, что связано с условиями проведения измерений тем или иным физическим методом. Изучение полиядерных продуктов гидролиза ограничивалось констатацией факта их существования.

Изучение процесса гидролиза комплексом физико-химических методов исследования в широком диапазоне концентраций металлов актуально, поскольку в ряде случаев в процессе гидролиза можно управлять составом полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) и получать в результате твердые продукты с заданными свойствами [3].

Для растворов солей рутения, как и солей большинства металлов платиновой группы, процессы гидролиза можно разделить на "быстрые" и "медленные" [4]. Первые — замещение лигандов первой координационной сферы с образованием моно- и полиядерных комплексов. Состав и структуру этих продуктов можно варьировать путем сравнительно небольших изменений параметров растворов. Вторые протекают при старении [5] растворов и приводят к формированию 3-мерных кристаллических решеток дисперсных частиц оксидов металлов и осадков, состоящих из агломератов частиц. Продукты таких процессов в значительной мере инертны. Как правило, для достижения равновесия в растворах комплексов металлов платиновой

* E-mail: tsy@catalysis.nsk.su

группы необходимо значительное время, поскольку обе стадии гидролиза протекают одновременно и сопровождаются непрерывным изменением физико-химических свойств растворов.

В данной работе методами ЯМР, УФ и EXAFS спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости, рН-метрии, электронной микроскопии проведено исследование процесса щелочного гидролиза аквапентахлорорутената(III) калия в широком диапазоне его концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{17}O , ^{35}Cl , ^{133}Cs снимали на спектрометре MSL-400 "Bruker" на частотах 54,24, 39,19 и 52,46 МГц с частотой накопления 30, 30 и 2 Гц соответственно на природном содержании изотопов. Химические сдвиги (ХС) отсчитывали от воды и ХС ионов Cl^- и Cs^+ в пределе их бесконечного разведения. Концентрацию Cl^- определяли сравнением амплитуд сигналов ЯМР ^{35}Cl (спада свободной индукции) эталонного и измеряемого образцов при равном объеме образцов и одинаковых параметрах измерения. Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея. Спектры EXAFS снимали на спектрометре Сибирского центра СИ по методике на пропускание. Монохроматизацию излучения производили двойным моноблочным кристалл-монохроматором Si(111). Съемку PdK-спектра поглощения вели с шагом 1,5 эВ. Моделирование данных $k\chi(k)$ в интервале волновых чисел 0,4—1,5 нм проводили по программе EXCURV-92. Выделение осциллирующей части вели по стандартной процедуре. Экстраполяцию предкраевой области на область EXAFS проводили полиномами типа Викторина. В качестве E_0 брали точку перегиба на краю скачка поглощения.

Измерения рН проводили рН-метром ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Электронные спектры поглощения в диапазоне 14—50 см^{-1} получены на приборе "Specord-Uv-Vis".

Для исследования образцов методом электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМБР) использовали микроскоп JEM 4000 EX (ускоряющее напряжение 400 кВ, разрешение по точкам 0,17 нм). Образцы готовили путем адсорбции соединений Ru из растворов на поверхность углеродного материала сибунит с последующей сушкой вакуумированием в течение 1 ч при комнатной температуре.

Растворы 1) с концентрацией 0,2 моль/л для ЯМР, измерения магнитной восприимчивости и EXAFS, 2) 0,01 моль/л для рН-метрии и 3) 0,001 моль/л для УФ спектроскопии готовили из препарата $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, синтезированного по методике [6]. В исходные растворы добавляли растворы NaOH с концентрацией, равной 10 C_{Ru} , до заданной величины $Z = C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Ru}}$ (C_{NaOH} и C_{Ru} — концентрация щелочи и исходного соединения Ru(III), если считать, что эти два компонента не взаимодействуют). В раствор для ЯМР спектроскопии добавлен CsCl [Cs^+] = 0,005 моль/л. Измерения физико-химических параметров растворов проводили за время не более 1 ч после их приготовления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования процессов гидролиза соединений Ru(III) при сравнительно высокой концентрации использовались методы ЯМР, EXAFS и измерение магнитной восприимчивости.

Ион Ru^{3+} с электронной конфигурацией d^5 парамагнитен и в обычной для него низкоспиновой конфигурации должен иметь в отсутствие спин-орбитального взаимодействия магнитный момент 1,73 M_B ; при образовании полядерных структур (димеров, тримеров и т.д.) эффективный магнитный момент резко уменьшается из-за спин-спинового взаимодействия ионов, что обнаруживается по уменьшению магнитной восприимчивости образца и по изменению ядерной магнитной (ЯМ) релаксации ядер ^1H , ^{17}O растворителя (воды). Исследование водных растворов $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ методом ЭПР показало, что линия ЭПР Ru^{3+} довольно широка, СТС от магнитных изотопов ^{99}Ru и ^{101}Ru , а также линии ЭПР комплексов $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-n}$, образующихся при акваации $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, не разрешаются [7].

ХС ЯМР ^{133}Cs иона Cs^+ зависит от концентрации и размера ионов, находящихся в растворе, и может служить индикатором появления полядерных анионов [8].

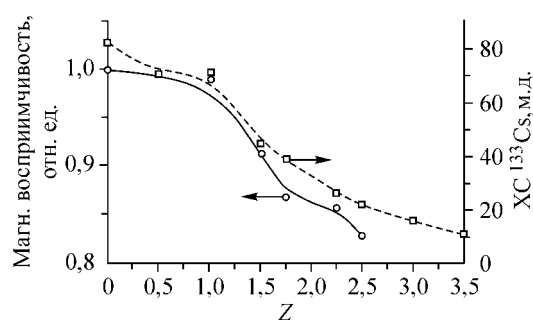


Рис. 1. Изменения ХС ¹³³Cs и магнитной восприимчивости в растворах K₂[RuCl₅(H₂O)], происходящие в процессе добавления в растворы щелочи

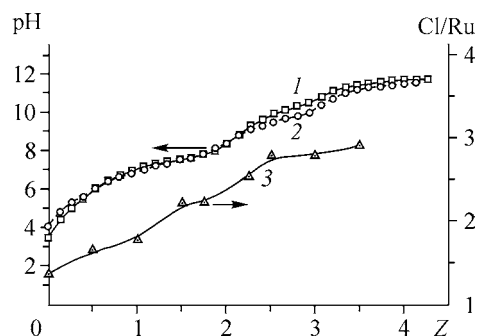


Рис. 2. Изменение pH (1 — растворы без избытка KCl, 2 — C_{KCl} = 1 моль/л) и относительной концентрации ионов Cl⁻ (3) в процессе титрования K₂[RuCl₅(H₂O)] раствором щелочи

Комплексы с хлоро-лигандами, ионы Cl⁻ и OH⁻ вызывают положительный сдвиг линии ЯМР ¹³³Cs, в то время как анионы, содержащие оксо-лиганды, вызывают отрицательный сдвиг [9]. Влияние на ХС ¹³³Cs "тяжелых" анионов (гетерополианионы, комплексы металлов) на порядок больше, чем относительно "легких" (Cl⁻, OH⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻).

На рис. 1 представлены кривые изменения ХС ЯМР ¹³³Cs и магнитной восприимчивости растворов, происходящие при добавлении NaOH в растворы K₂[RuCl₅(H₂O)]. Из рисунка видно, что после добавления в раствор K₂[RuCl₅(H₂O)] первых порций щелочи (Z < 1,5) не происходит заметных изменений ХС ¹³³Cs и магнитной восприимчивости, что говорит о том, что в растворах не происходит образования полиядерных гидроксокомплексов, радикально изменяющих эти параметры. По мере дальнейшего увеличения величины Z происходит монотонное смещение положения пика резонанса ¹³³Cs в сильное поле и уменьшение парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость, что указывает на факт образования полиядерных (димеров или более конденсированных) комплексов. В этих полиядерных комплексах не происходит полного спаривания d-электронов, поскольку величина χ_{отн}^p перед осаждением рутения уменьшается менее чем в два раза (см. рис. 1).

Увеличение величины Z до 3—3,5 в растворах с C_{Ru} > 0,1 моль/л приводит, как и в случае образования ПГК Pd(II), к появлению двух линий в спектрах ЯМР ¹³³Cs и образованию осадка продуктов коагуляции полиядерных комплексов. Две различные линии ЯМР означают наличие двух состояний Cs⁺ с медленным обменом между ними, что предполагает исключение части ионов Cs⁺ из числа ионов, свободно взаимодействующих с компонентами раствора из-за их "захвата" образующимися полиядерными комплексами.

В ЯМР ³⁵Cl в изученной системе можно наблюдать только свободные сольватированные ионы Cl⁻: координированные с атомами Ru лиганды Cl⁻ не наблюдаются из-за слишком широкой линии.

В исходном растворе Ru(III) измеренная методом ЯМР ³⁵Cl концентрация Cl⁻ дает соотношение Ru/Cl⁻ = 1,4 (рис. 2), что указывает на замещение более одного атома хлора водой в координационной сфере комплекса при растворении K₂[RuCl₅(H₂O)] с образованием смеси комплексов [RuCl₄(H₂O)₂]⁻ и [RuCl₃(H₂O)₃]. Рост Z сопровождается увеличением концентрации несвязанных в комплексы ионов Cl⁻, достигая (Z = 2,5) трех ионов Cl⁻ на один атом Ru, что дает возможность считать, что в состав конечных продуктов гидролиза входят два иона Cl⁻ на один атом Ru, при этом дальнейшее добавление избыточных количеств щелочи не меняет это соотношение.

На рис. 2 приведены также и кривые изменений pH растворов Ru(III), происходящих при добавлении к ним раствора щелочи. Хотя донорные свойства лигандов Cl⁻ и OH⁻ близки, избыток хлорид-ионов приводит лишь к незначительному изменению кривой титрования растворов при Z < 0,4 и Z > 2,3, т.е. избыток фонового электролита практически не смещает при C_{Ru} = 10⁻² моль/л равновесие в сторону более хлорированных форм. Отметим, что избыток Cl⁻

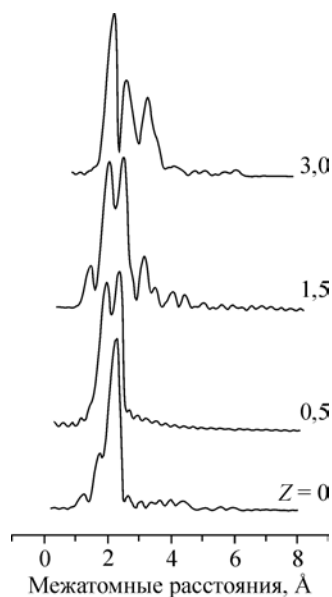


Рис. 3. Влияние количества добавленной в раствор $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ щелочи на межатомные расстояния вокруг атома Ru по данным EXAFS

в растворах не повлиял и на УФ спектры растворов при еще меньшей концентрации Ru(III), при этом линейная зависимость экстинкции растворов от концентрации Ru(III) сохранялась при варьировании последней в широких пределах. Следовательно, образующиеся хлоридные аквакомплексы Ru(III) сравнительно инертны.

На кривых потенциометрического титрования (см. рис. 2) можно отметить участки, показывающие ступенчатый характер протекания процесса замещения лигандов — при $Z = 1,5$ и $2,5$. Эти значения можно связать с последовательным завершением процессов ступенчатого образования моноядерных комплексов Ru(III), содержащих 3 и 2 лиганда Cl^- . Значения pH, измеренные в процессе титрования, позволяют считать, что практически все ионы OH^- , введенные в раствор, находятся в связанном состоянии, т.е. в процессе титрования реакции замещения исходных лигандов Cl^- и H_2O на OH^- протекают одновременно.

По данным EXAFS (рис. 3), изменение соотношения Z от 0 до 1,5 приводит к уменьшению числа координированных ионов Cl^- (уменьшению интенсивности пиков PPA расстояний Ru—Cl, $R_{Ru-Cl} = 0,238$ нм) с одновременным ростом числа координированных атомов кислорода ($R_{Ru-O} = 0,207$ нм). Интенсивность пиков, которые можно было бы отнести к расстояниям в полимерных комплексах, мала до значений Z , близких к 1,5. При $Z > 1,5$ появляется пик Ru—Ru (0,287 нм), который можно отнести, по аналогии с полиядерными комплексами Pd(II) [10], к расстоянию между двумя атомами Ru, связанными через одиночный мостиковый лиганд O. На кривых PPA, полученных при $Z = 3$, заметно дальнейшее, по сравнению с исходными растворами, увеличение концентрации оксидных лигандов вокруг атомов Ru, однако и хлоридные лиганды сохраняются в значительной концентрации.

Отсутствие на кривых PPA пиков, соответствующих атомам Ru, связанных через двойные мостики O, и отсутствие пиков расстояний третьей координационной сферы вокруг Ru — следствие инертности комплексов Ru(III), приводящей к низкой скорости протекания процессов формирования кристаллических структур в "медленной" фазе гидролиза и низкой упорядоченности молекул полиядерных гидроксокомплексов.

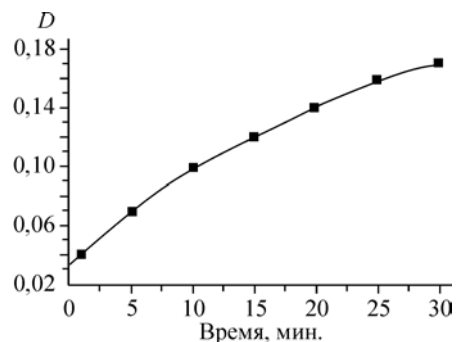
В УФ спектре исходного раствора $K_2[RuCl_5H_2O] \cdot H_2O$ характерным является пик $30\,000 \cdot cm^{-1}$. Добавление к раствору щелочи приводит к появлению пика $34\,000 \cdot cm^{-1}$, интенсивность которого увеличивается в процессе титрования. Наличие изобестической точки в районе $32\,000 \cdot cm^{-1}$ показывает существование в растворе двух типов комплексов.

Принимая во внимание приведенные выше данные ЯМР и EXAFS, можно провести отнесение пиков в спектрах. В исходном растворе ($C_{Ru} = 10^{-3}$ М) логично предположить существование наиболее акватированной формы исходных комплексов — $[RuCl_3(H_2O)_3]$, которая при добавлении щелочи переходит в $[RuCl_2(OH)_2(H_2O)_2]^-$. Об образовании в растворах полиядерных соединений свидетельствует увеличение поглощения на частотах меньше $30\,000 \cdot cm^{-1}$ при $Z > 2,5$, которое происходит из-за светорассеяния.

На рис. 4 приведен график изменения оптической плотности раствора со значением $Z = 3$ от времени, прошедшего после добавления щелочи. График отражает монотонный процесс увеличения концентрации рассеивающих частиц ПГК рутения, протекающий без введения в раствор дополнительных групп OH^- , т.е. процесс полимеризации мономеров $[RuCl_2(OH)_2 \times (H_2O)_2]^-$. Увеличение значения Z до 6 приводит к практически полному исчезновению пиков моноядерных комплексов, переходу всех комплексов Ru(III) в ПГК.

Суммируя данные исследования, можно предположить следующую схему гидролиза комплексов рутения:

Рис. 4. Изменение оптической плотности D раствора $K_2[RuCl_5(H_2O)] + NaOH$ ($Z = 3$) от времени



- 1) $[RuCl_5(H_2O)]^{2-} + H_2O \rightarrow [RuCl_4(H_2O)_2]^- + Cl^-$;
 $[RuCl_5(H_2O)]^{2-} + 2H_2O \rightarrow [RuCl_3(H_2O)_3]^- + 2Cl^-$;
- 2) $[RuCl_4(H_2O)_2]^- + OH^- \rightarrow [RuCl_3(OH)(H_2O)_2]^- + Cl^-$;
 $[RuCl_3(H_2O)_3]^- + OH^- \rightarrow [RuCl_3(OH)(OH_2)_2]^- + H_2O$;
 $[RuCl_3(OH)(H_2O)_2]^- + OH^- \rightarrow [RuCl_2(OH)_2(H_2O)_2]^- + Cl^-$;
- 3) $n[RuCl_2(OH)_2(H_2O)_2]^- \rightarrow [RuCl_2(OH)(H_2O)_2]_n + nOH^-$.

Стадии (1) описывают процесс автогидролиза, протекающий при растворении $K_2[RuCl_5(H_2O)]$; добавление в раствор щелочи приводит к ступенчатому замещению внутрисферных лигандов на OH^- (2) с образованием мономера $[RuCl_2(OH)_2(H_2O)_2]^-$, полимеризующегося в соответствии с уравнением (3). В предлагаемой схеме состав кислородсодержащих лигандов описан условно, поскольку использовавшиеся методы исследования не позволяют сделать однозначного заключения о числе протонов, связанных с атомом кислорода.

Косвенным подтверждением предложенного механизма служит обнаружение в спектре ЯМР ^{17}O линий, соответствующих двум типам лигандов (ХС + 59 и +98 м.д.) в спектре раствора с соотношением $Z = 0,5$. В случае моноядерных парамагнитных комплексов Ru(III) атомы кислорода лигандов методом ЯМР ^{17}O обнаружить нельзя из-за парамагнитного уширения линий. В полиядерных комплексах из-за спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов соседних ионов Ru^{3+} время электронной релаксации резко сокращается, и становится возможным наблюдение методом ЯМР донорных атомов лигандов с парамагнитными сдвигами [11]. Сравнивая ХС линий с ХС диамагнитных комплексов Ru(II) [12], линии +59 и +98 м.д. можно отнести к атомам O на координатах $H_2O-Ru-Cl$ и $H_2O-Ru-OH_2$ соответственно с парамагнитным сдвигом ≈ 200 м.д. Заметим, что измеренные нами парамагнитные вклады в ХС и ширину линий ЯМР ^{17}O воды малы по сравнению с естественной шириной линии, поскольку комплексы рутения инертны и молекулы воды растворителя изолированы от контакта с Ru^{3+} координационной сферой этого иона, а магнитный момент Ru(III) невелик и быстро релаксирует.

Таким образом, структуру ПГК можно представить как нить, состоящую из координационных октаэдров $[RuO_4Cl_2]$, связанных через мостиковые кислородные атомы. Ионы щелочных металлов захватываются глобулой и/или участвуют в образовании двойного электрического слоя вокруг этой наночастицы. Сорбированные из раствора углеродным материалом сибунит наночастицы наблюдаются в электронный микроскоп как сферические частицы диаметром 1,7—2,3 нм, следовательно, содержащие 100—200 атомов Ru.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yunusov S.M., Moroz B.L., Ivanova A.S. et al. // J. Mol. Catal. – 1998. – **132**. – P. 263 – 265.
2. Taqui Khan M.M., Ramachandraiah G., Prakash Rao A. // Inorg. Chem. – 1986. – **25**, N 5. – P. 665 – 670.
3. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Плясова Л.М. // Журн. неорганической химии. – 1978. – **23**, вып. 7. – С. 1798 – 1803.
4. Пишеницын Н.К., Гинзбург С.И. // Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР. – 1954. – Вып. 28. – С. 213.
5. Троицкий С.Ю., Чувиллин А.Л., Богданов С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 6. – С. 1366.
6. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
7. Гарифьянов И.С., Лучкина С.А. // Журн. неорганической химии. – 1969. – **14**, вып. 8. – С. 2108 – 2110.
8. Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1993. – № 4. – С. 679.
9. Fedotov M.A. Abstracts of NATO ARW. St.-Piterburg, 2001.
10. Троицкий С.Ю., Чувиллин А.Л., Кочубей Д.И. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 10. – С. 1901 – 1905.
11. NMR of paramagnetic molecules / G.N.A. / Eds. La Mar, W.D. Horrocks, R.H. Holms. – N.Y.: Acad. Press, 1973.
12. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. // Журн. неорганической химии. – 1993. – **38**, № 11. – С. 1842.