

УДК 546.96

## НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ $[M(im)_n][RuNOCl_5]$ ( $M = Ni, Cu$ ): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. О. Бородин<sup>а,\*</sup>, Е. Ю. Филатов<sup>а</sup>, П. Е. Плюснин<sup>а</sup>,Н. В. Куратьева<sup>а</sup>, С. В. Корнев<sup>а</sup>, Г. А. Костин<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: borodin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Разработаны методики синтеза новых двойных комплексных солей (ДКС)  $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$ ,  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  и  $p$ - $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$  и определена их кристаллическая структура. Изучены термические свойства синтезированных ДКС в инертной и восстановительной атмосфере с привлечением синхронного ТГ–ДТА и *ex situ* РФА промежуточных и конечных продуктов термолитиза. Установлено, что термическое разложение протекает в три этапа. Конечные продукты термолитиза  $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$  в инертной и восстановительной атмосфере представляют собой смесь меди и рутения, а продукт термического разложения  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  в инертной атмосфере – смесь никеля и рутения. В системе никель–рутений при термолитизе в восстановительной атмосфере при температуре до 400°C удается получить пересыщенный твердый раствор  $Ni_{0.27}Ru_{0.73}$ . Повышение температуры термолитиза до 800°C приводит к частичному распаду твердого раствора.

**Ключевые слова:** двойные комплексные соли, нитрозокомплексы рутения, термический анализ, метастабильные наносплавы

DOI: 10.31857/S0044457X24090115, EDN: JSTHYE

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы сплавов рутений–никель и рутений–медь рассматриваются в качестве перспективных кандидатов на замену металлов платиновой группы, в частности, используемых при каталитическом удалении оксидов азота в выхлопных газах [1]. Наночастицы, содержащие медь и рутений, показывают высокую каталитическую активность в реакции конверсии монооксида углерода [2], а также в реакции гидрирования D-глюкозы и бензола [3]. Биметаллические наночастицы меди и рутения, синтезированные на лазерно-индуцированной поверхности графена, проявляют свойства сенсора для обнаружения пероксида водорода [4].

Биметаллические наночастицы в системе Ni–Ru активно исследуются в реакциях полимеризации [5] и гидрирования ароматических нитропроизводных [6]. Большой интерес такие биметаллические наночастицы представляют для процессов каталитического метанирования оксидов углерода в паровом риформинге [7, 8].

Одним из перспективных направлений синтеза таких биметаллических наночастиц является термическое разложение комплексных соединений-предшественников, в частности двойных комплексных солей (ДКС). Данный подход хорошо зарекомендовал себя для получения различных биметаллических твердых растворов в системах металл платиновой группы–поздний 3d-металл, а получаемые при этом наносплавы демонстрируют потенциальное применение в катализе [9] и процессах электрохимического окисления (метанола, этанола, муравьиной кислоты и т.д.) в топливных элементах [10]. При этом с такими металлами, как никель и медь, согласно фазовым диаграммам бинарных систем, рутений не смешивается в широком диапазоне составов. Однако это ограничение можно преодолеть, т.е. получить метастабильный твердый раствор несмешивающихся в обычном состоянии металлов путем разложения ДКС при относительно низких температурах (<400°C) [11]. При подборе лигандного окружения металлов-комплексобразователей ДКС и температурного

режима термолиза (скорость нагрева, атмосфера, температура окончания термолиза, время отжига) возможно получение наноразмерных порошков, состоящих из метастабильных твердых растворов металлов с атомным соотношением вплоть до 1 : 1 [12]. Как правило, такие порошки представляют собой смеси фаз, обогащенных по одному из компонентов, и получение однофазных порошков эквиатомного состава или близкого к нему является нетривиальной задачей.

В настоящей работе описан синтез ДКС  $[M(im)_n][RuNOCl_5]$  ( $M = Ni, Cu$ ) с имидазолом ( $im$ ) в качестве лиганда, а также комплексной соли  $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$ , кристаллическая структура ДКС и их термические свойства. Рассмотрена возможность использования представленных комплексных соединений для получения гетерометаллических порошков – твердых растворов металлов  $M_xRu_{1-x}$  при термическом разложении в различной атмосфере.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители, использованные в работе, имели квалификацию не ниже “х. ч.”. Соединение  $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$  синтезировали из хлорида рутения(III) по методике [13].

**Синтез  $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$ .** Навески 0.1000 г (0.587 ммоль)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и 0.2001 г (0.581 ммоль)  $(NH_4)_2RuNOCl_5$  растворяли в 10 мл воды в стеклянном стакане. В отдельном стакане растворяли 0.1601 г имидазола в 5 мл воды. Полученные растворы смешивали в чашке Петри. Практически сразу наблюдали образование мелких темно-фиолетовых кристаллов. После достижения полноты осаждения прозрачный маточный раствор декантировали, а осадок промывали декантацией 15 мл воды и затем 5 мл этилового спирта и оставляли сохнуть на воздухе в чашке Петри. Масса полученного осадка составила 0.3580 г, выход – 95%. Результаты элементного анализа (найденно/вычислено) комплекса  $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$  представлены ниже:

C – 22.3/22.37%, H – 2.6/2.50%, N –  
– 19.1/19.57%.

Соотнесение наиболее интенсивных полос в ИК-спектре ( $cm^{-1}$ ): 3307  $\nu(N-H)$ , 3134  $\nu(C-H)$ , 1877  $\nu(N-O)$ , 1230  $\delta(C-H)$ , 1170  $\delta(N-H)$ , 1067  $\delta(C-H)$ .

Монокристаллы для PCA были отобраны из реакционной смеси.

**Синтез  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  и  $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$ .** Навески 0.1001 г (0.421 ммоль)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  и 0.1500 г (0.434 ммоль)  $(NH_4)_2RuNOCl_5$  растворяли в 10 мл воды в стеклянном стакане. В отдельном стакане растворяли 0.1731 г имидазола в 5 мл воды. Полученные растворы смешивали в чашке Петри. Практически сразу происходило выпадение мелкокристаллического осадка красно-фиолетового цвета. После достижения полноты осаждения, когда маточный раствор становился прозрачным, осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (пор. 16) при пониженном давлении, промывали 15 мл воды, затем 5 мл этилового спирта и оставляли сохнуть на фильтре в течение нескольких часов. Масса полученного осадка составила 0.3101 г, выход – 93%. Ниже приведены данные элементного анализа (найденно/вычислено) комплекса состава  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$ :  
C – 27.5/27.25%, H – 3.3/3.3%, N – 22.9/22.95%.

Соотнесение наиболее интенсивных полос в ИК-спектре ( $cm^{-1}$ ): 3556  $\nu(O-H)$ , 3340  $\nu(N-H)$ , 3131  $\nu(C-H)$ , 1856  $\nu(N-O)$ , 1231  $\delta(C-H)$ , 1155  $\delta(N-H)$ , 1068  $\delta(C-H)$ . Для обоих комплексов соотнесение характеристичных полос имидазола в ИК-спектрах приведено по аналогии с [14, 15].

Для получения монокристаллического образца раствор имидазола в воде аккуратно по стеклянной палочке добавляли к водному раствору смеси солей без перемешивания, чтобы продукт медленно кристаллизовался вблизи границы раздела фаз двух растворов. Спустя несколько часов вырастают монокристаллы кубической формы, пригодные для PCA.

Обнаружено, что комплекс  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  хорошо растворим в диметилформамиде (DMF), при этом практически нерастворим в воде, этаноле, изопропанолу и ацетоне. При осаждении монокристаллов из раствора  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  в DMF медленной диффузией изопропанола образуется другая ДКС, в которой два имидазольных лиганда замещены на молекулы DMF: *cis*- $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$ , структура которой также установлена методом PCA.

Монокристаллы *цис*-[Ni(im)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] получали по следующей методике. Навеску 50 мг [Ni(im)<sub>6</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] · H<sub>2</sub>O растворяли в 5 мл DMF в стеклянном стакане, затем к полученному раствору добавляли 5 мл изопропилового спирта без перемешивания. В течение нескольких часов формировались мелкие кристаллы комплексного соединения темно-фиолетового цвета, пригодные для РСА.

Следует отметить, что при быстром добавлении изопропанола (с перемешиванием) к раствору [Ni(im)<sub>6</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] · H<sub>2</sub>O в DMF выпадает осадок, который, по данным рентгенофазового анализа (РФА), представляет собой смесь двух фаз: *цис*-[Ni(im)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] и [Ni(im)<sub>6</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] · H<sub>2</sub>O примерно в равном соотношении.

Дифрактограммы поликристаллических образцов соединений [Cu(im)<sub>4</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] и [Ni(im)<sub>6</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] · H<sub>2</sub>O полностью соответствуют расчетным, полученным из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 (CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке). Регистрацию дифрактограмм осуществляли в пошаговом режиме: для комплексов в диапазоне углов 2θ 5°–60°, для продуктов термоллиза в интервале углов 2θ 5°–135°. РФА продуктов термоллиза проводили в соответствии с данными, представленными в PDF-файле для чистых веществ [16]. Параметры металли-

ческих фаз уточняли по всему массиву данных с помощью прикладной программы Powder Cell 2.4 [17]. Размеры кристаллитов металлических фаз определяли по уравнению Шеррера (WINFIT 1.2.1) [18]. Состав фаз твердых растворов оценивали исходя из аддитивности атомных объемов.

Синхронный термический анализ, который включал одновременное проведение термogravиметрических исследований с дифференциальным термическим анализом (ДТА) и масс-спектрометрическим анализом выделенного газа, проводили на приборе STA 449F1 Jupiter, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aëolos (Netzsch, Германия). Ионизацию электронным ударом с энергией 70 эВ, ионные токи для выбранных соотношений масса/заряд (*m/z*) анализировали в режиме MID с временем регистрации 0.1 с для каждого канала. Эксперименты проводили в атмосфере гелия или гелий-водородной смеси (10 об. % H<sub>2</sub> в He, 30 мл/мин). Использовали тигли из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость нагрева составляла 10 град/мин в диапазоне температур 30–800°C. Масса навески ~10 мг. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Bruker Nonius X8ApeX CCD при 150 К (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, ф,ω-сканирование). Коррекцию поглощения осуществляли с использованием программы SADABS. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК

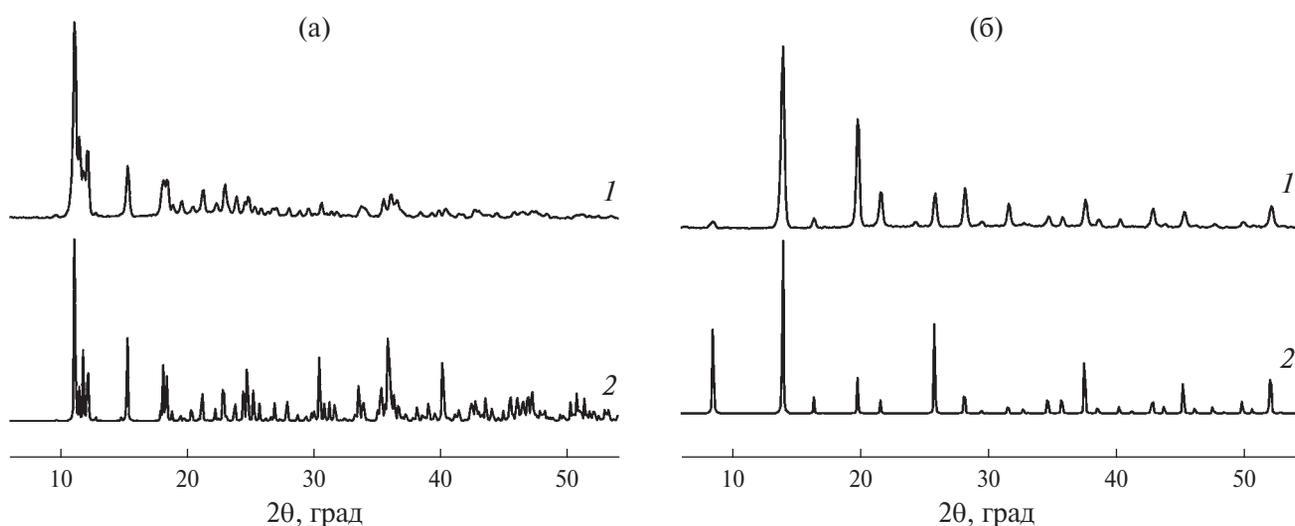


Рис. 1. Расчетные (1) и экспериментальные (2) дифрактограммы для [Cu(im)<sub>4</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] (а) и [Ni(im)<sub>6</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] · H<sub>2</sub>O (б)

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и результаты уточнения структур комплексов

Параметр	Значение	
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{16}Cl_5CuN_9ORu$	$C_{18}H_{30}Cl_5N_{11}NiO_3Ru$
<i>M</i>	644.20	785.56
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> , Å	15.6986(4)	9.3762(5)
<i>b</i> , Å	17.9767(4)	15.3378(8)
<i>c</i> , Å	8.3969(2)	23.4593(14)
$\alpha$ , град	90	90
$\beta$ , град	90	100.916(2)
$\gamma$ , град	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2369.68(10)	3312.6(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{расч}$ , г/см <sup>3</sup>	1.806	1.575
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2.121	1.466
<i>F</i> (000)	1268.0	1584.0
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.56 × 0.43 × 0.22	0.13 × 0.08 × 0.08
Диапазон сбора данных 2 $\theta$ , град	4.532–66.302	4.424–63.068
Число измеренных рефлексов	18580	47037
Число независимых рефлексов	4617 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0672]	11030 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0834]
GOOF	1.020	0.992
<i>R</i> [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0392, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0650	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0498, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1134
<i>R</i> [все данные]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0787, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0749	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0899, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1354

с использованием пакета SHELXTL [19]. Позиции атомов водорода определены геометрически и уточнены в модели “жесткого тела”. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточняли анизотропно. Параметры элементарной ячейки и основные детали уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные полученных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) под номерами 2334187, 2334188 и могут быть получены по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Для определения промежуточных продуктов термического разложения методом *ex situ* РФА были проведены дополнительные эксперименты. Навески синтезированных ДКС помещали в кварцевые лодочки и нагревали в кварцевом реакторе в трубчатой печи в токе водорода со скоростью нагрева 10 град/мин до заданной температуры. Затем реактор вынимали из печи для быстрого охлаждения и оставляли под током водорода до достижения комнатной температуры, после чего атмосферу меняли на гелий для удаления возможного сорбированного водорода на поверхности образца, продували в течение

10 мин и вынимали лодочку с продуктом термического разложения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура двойных комплексных солей

**[Cu(im)<sub>4</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>]**. Двойная комплексная соль [Cu(im)<sub>4</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] кристаллизуется в пр. гр. *Pnma*, центральные атомы обеих координационных сфер находятся в частных позициях Вайкоффа: Cu (4*a*, 0, 0, 0), Ru (4*c*; *x*, 0.25, *z*). Координационное окружение меди (рис. 2а) образовано четырьмя атомами азота имидазольных лигандов, которые вместе с центральным атомом меди лежат строго в одной плоскости в силу симметрии, центральные углы при атоме меди незначительно отличаются от прямого угла (89.03(8)°–90.97(8)°). Длины связей Cu–N равны 2.003(2) и 2.015(2) Å. Средние плоскости имидазольных лигандов, находящихся в *транс*-положении друг к другу, практически параллельны, а угол между плоскостями лигандов в *цис*-положении равен 82.5°. В анионном фрагменте [RuNOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> длины связей Ru–Cl лежат в диапа-

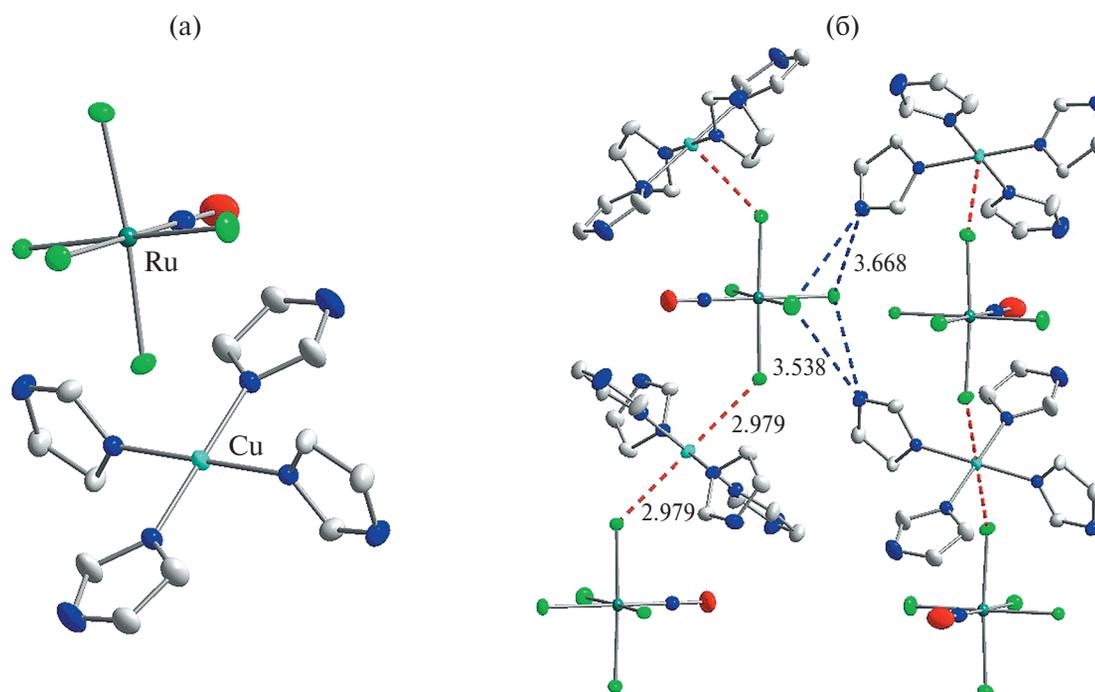


Рис. 2. Катионная и анионная части ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ . Атомы водорода не показаны для ясности, тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 50% (а). Упаковка анионных и катионных фрагментов в ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  (б)

зоне 2.364(1)–2.380(1) Å, связь Ru–Cl в *транс*-положении к нитрозогруппе является наиболее короткой. Геометрические параметры фрагмента Ru–NO типичны для комплексов  $\{\text{RuNO}\}^6$  [20], укороченные длины связей Ru–N (1.727(3) Å), N–O (1.153(4) Å), а также угол RuNO (178.0(3)°), близкий к развернутому, обусловлены наличием общих связывающих  $\pi$ -орбиталей.

Центральные углы при атоме рутения варьируются в диапазоне 87.96(2)°–93.9(1)°, при этом все центральные углы ONRuCl  $>90^\circ$ , т.е. атом рутения смещен к нитрозогруппе относительно плоскости экваториальных лигандов. В кристаллической упаковке анионные и катионные фрагменты связаны слабыми контактами Cl–Cu–Cl длиной 2.979 Å, образуя зигзагообразные цепочки (рис. 2б), связанные между собой слабыми водородными связями N–H...Cl между некоординированными атомами азота имидазольных лигандов и хлоролигандов  $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ . Расстояния между атомами N...Cl этих контактов равны 3.319–3.563 Å. Образование цепочечных полимерных структур в солях координационных катионов меди с металлокомплексными анионами является достаточно типичным. Наличие подобных контактов отмечено для солей с металлоцианатами [24], оксованадатами [25] и хлорометаллатами ( $\text{IrCl}_6^{2-}$  [21],  $\{\text{MnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$  [22],

$\text{ReCl}_6^{2-}$  [23],  $\text{RuNOCl}_5^{2-}$  [26]). Для известных примеров солей с хлорометаллатами аксиальные контакты Cu–Cl лежат в диапазоне 2.8–2.9 Å, что достаточно близко к значениям, полученным для исследуемой ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ .

$[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$ . При осаждении из водного раствора двойная комплексная соль  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке с параметром  $a = 17.796(2)$  Å. Положение атомов металлов определяется однозначно, они находятся в частных позициях Вайкоффа: Ru (16c; 1/8, 1/8, 1/8) и Ni (16d; 5/8, 5/8, 5/8). В силу высокой симметрии частных позиций положение более легких атомов удастся определить лишь вокруг никеля, который координирован шестью имидазольными лигандами. В то же время дифрактограмма, рассчитанная по положению атомов металлов, хорошо сходится для экспериментальной, полученной для поликристаллического образца (рис. 16). По данным ИК-спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрии с масс-спектром выделяющихся газов, в составе ДКС  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  присутствует также кристаллизационная вода. По сравнению со спектрами  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  полоса валентных колебаний N–H существенно уширяется,

появляется также дополнительная полоса  $\nu(\text{OH})$  с волновым числом  $3556 \text{ см}^{-1}$ .

При осаждении  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  из DMF изопропанолом удается получить монокристаллы ДКС  $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$ , в которой два имидазольных лиганда замещены на молекулы DMF (рис. 3), что снимает разупорядочение катионной части комплексного соединения и позволяет однозначно определить кристаллографические параметры.

Данное соединение кристаллизуется в пр. гр.  $P2_1/c$ , кристаллическая упаковка формируется слабосвязанными катионными и анионными фрагментами. В катионном фрагменте  $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2]^{2+}$  координированные через кислород DMF-лиганды находятся в *цис*-положении, оставшиеся позиции в октаэдрическом окружении никеля заняты атомами азота имидазольных лигандов. Расстояния Ni–N лежат

в диапазоне  $2.072(3)–2.086(3) \text{ \AA}$ , расстояния Ni–O(DMF) равны  $2.124(2)$  и  $2.140(2) \text{ \AA}$ . Центральные углы при атоме Ni лежат в диапазоне  $85.2(1)^\circ–95.5(2)^\circ$ . Строение катионного фрагмента  $\text{RuNOCl}_5^{2-}$  в целом повторяет особенности, указанные выше для соли  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ . Расстояния Ru–Cl лежат в диапазоне  $2.362(1)–2.388(1) \text{ \AA}$ , наиболее короткая связь Ru–Cl также находится в *транс*-положении к нитрозо-группе. Геометрические параметры фрагмента Ru–NO и центральные углы при атоме рутения в ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  и  $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$  приведены в табл. 2.

*Термическое поведение двойных комплексных солей*

Термическое разложение ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  в восстановительной и инертной атмосфере протекает подобно. Общий ход термолиза можно разделить на три этапа, протекающих в интервале температур  $150–360$ ,  $360–500$  и  $500–700^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 4). На первом этапе на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект ( $T_{\text{нач.}} = 155^\circ\text{C}$ ), связанный с процессом плавления исходного комплекса. При этом в случае комплекса, содержащего катион  $[\text{Cu}(\text{im})_4]^{2+}$ , за эндотермическим эффектом практически сразу следует экзотермический эффект, что может быть связано с побочными процессами, возникающими при плавлении образца. Первый этап разложения состоит из четырех плохо разделенных ступеней и приводит к потере  $\sim 30\%$  массы как в восстановительной, так и в инертной атмосфере. При этом на кривой ДТА наблюдаются незначительные тепловые эффекты. На втором этапе в интервале температур  $360–500^\circ\text{C}$  наблюдается плавная потеря массы образцом. Последний этап приводит к полному разложению промежуточных продуктов, образовавшихся на предыдущих ступенях. При этом масса конечного продукта всегда оказывается завышенной

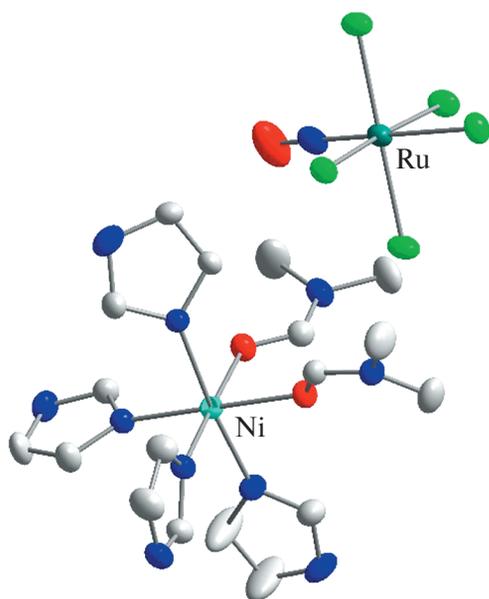


Рис. 3. Катионный и анионный фрагменты в ДКС  $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$

Таблица 2. Основные длины связей и углы в структурах ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  и  $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$

Связь, угол	$d, \text{ \AA}; \omega, \text{ град}$	
	$[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$	$[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$
Ru–Cl	2.364(1), 2.380(1)	2.362(1)–2.388(1)
Ru–NO	1.727(3)	1.721(3)
N–O	1.153(4)	1.134(4)
RuNO	178.0(3)	174.8(4)
M–N (M = Cu, Ni)	2.003(2), 2.015(2)	2.072(3)–2.086(3)
(Ni–O) <sub>акс</sub>	–	2.124(2), 2.140(2)

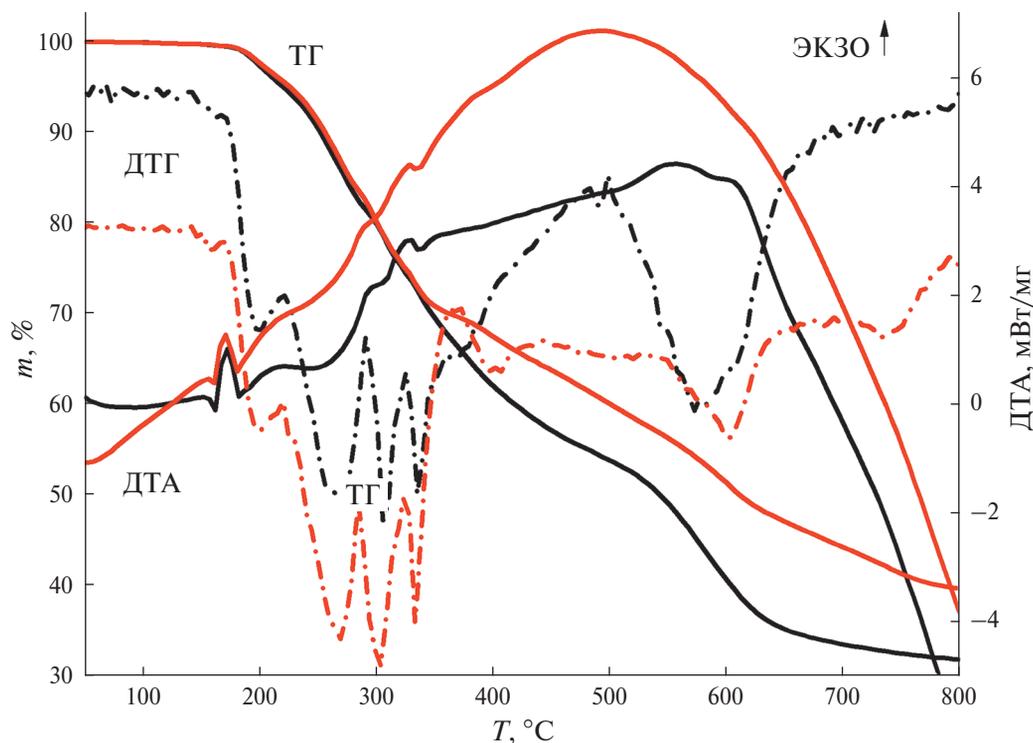


Рис. 4. Кривые термического анализа для  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_3]$  в инертной (красные линии) и восстановительной (черные линии) атмосфере

по сравнению с расчетным значением. Расчетное содержание металлов в комплексе составляет 25.7%. Масса конечного продукта, полученного в атмосфере водорода, составляет 31.7%, в инертной атмосфере – 39.5%. Такое завышение массы обусловлено выделением аморфного углерода в процессе термической деструкции углеродсодержащих лигандов как в инертной, так и в восстановительной атмосфере.

По данным РФА, конечным продуктом разложения  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_3]$  в атмосферах гелия и водорода является смесь металлических меди и рутения.

Термическое разложение ДКС  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в восстановительной и инертной атмосфере в целом протекает аналогично медьсодержащей ДКС. Удаление молекул кристаллизационной воды происходит в интервале температур 40–140°C ( $m/z = 18$  на масс-спектре). Общий ход термолитической безводной соли можно разделить на три этапа, протекающих при температурах 180–340, 340–410 и 410–700°C соответственно (рис. 5).

На первом этапе на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект ( $T_{\text{нач.}} = 198^\circ\text{C}$ ), связанный с процессом плавления исходного ком-

плекса. В процессе плавления образец начинает заметно терять массу. Первый этап разложения состоит из ряда плохо разделенных ступеней и приводит к потере 27% массы в восстановительной атмосфере и 23% массы в инертной атмосфере. При этом на кривых ДТА практически не наблюдается тепловых эффектов. На этом этапе происходит частичное удаление молекул имидазола в газовую фазу за счет испарения ( $T_{\text{кип}} = 256^\circ\text{C}$ ), а также термические превращения, связанные с образованием промежуточных продуктов, имеющих полимерное строение. На втором этапе в интервале температур 340–410°C наблюдается ступень потери массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом. На этом этапе происходит дальнейшая термодеструкция углеродсодержащих промежуточных продуктов и частичное восстановление металлов, входящих в состав исходной ДКС. Последний этап (410–700°C) приводит к разложению промежуточных продуктов, образовавшихся на предыдущих ступенях, формированию и укрупнению металлических частиц – конечных продуктов термолитической деструкции. При этом масса конечного продукта также всегда оказывается завышенной по сравнению с расчетным значением за счет образования аморфного углерода. Масса

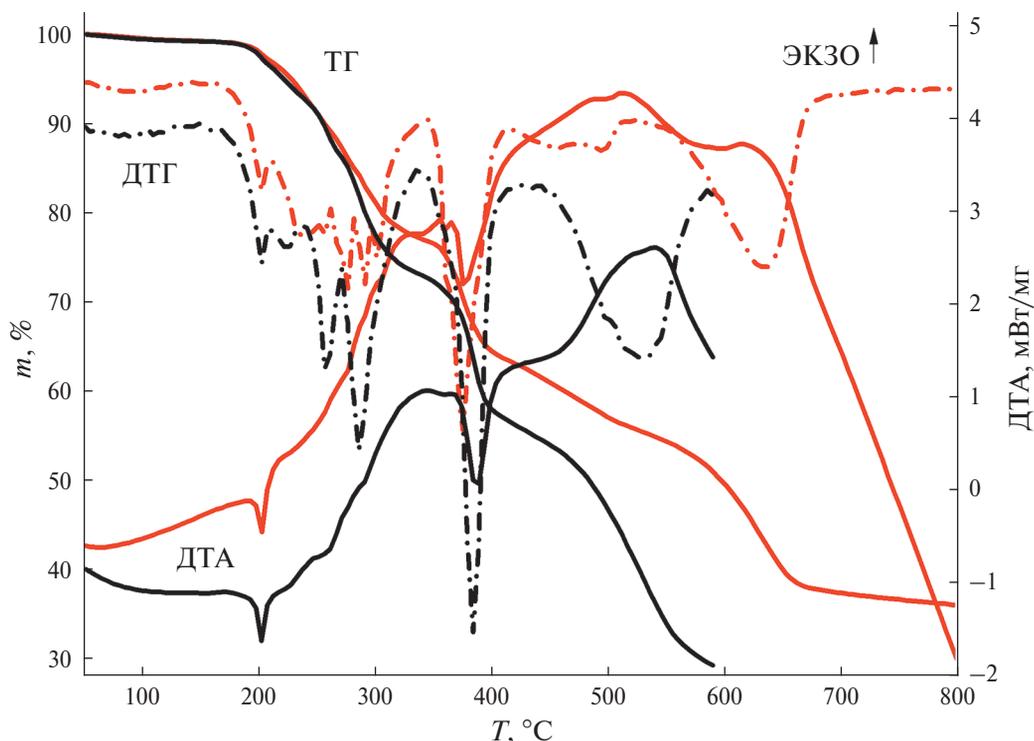


Рис. 5. Кривые термического анализа для  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в инертной (красные линии) и восстановительной (черные линии) атмосфере

конечного продукта, полученного в атмосфере водорода, составляет 29.1%, в инертной атмосфере – 35.9%. При этом расчетное значение для  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  составляет 20.1%.

По данным РФА, конечным продуктом разложения  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере гелия является смесь металлических никеля и рутения. В атмосфере водорода удается получить твердый раствор никеля и рутения, поэтому было проведено дополнительное исследование промежуточных продуктов термического разложения с привлечением метода *ex situ* РФА.

По данным *ex situ* РФА, при термическом разложении обеих ДКС в атмосфере водорода при температуре 250°C полностью исчезают рефлексы исходного соединения и появляются пики промежуточного соединения, по-видимому, полимерного строения (рис. 6а). Рефлексы металлов при данной температуре отсутствуют.

Повышение конечной температуры термолиза  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  до 400°C приводит к полному исчезновению рефлексов промежуточных соединений, появлению пиков металлической меди и незначительному подъему фона в области рефлексов металлического рутения. При нагреве до 800°C помимо пиков металличе-

ской меди ( $a = 3.615 \text{ \AA}$ ,  $V/Z = 11.81 \text{ \AA}^3$ , область когерентного рассеяния (ОКР) 23–30 нм) становятся хорошо видны пики ГПУ-фазы рутения ( $a = 2.706$ ,  $c = 4.282 \text{ \AA}$ ,  $V/Z = 13.57 \text{ \AA}^3$ , ОКР 3–4 нм) (рис. 7а).

Данные РФА промежуточных продуктов при термическом разложении  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода показывают схожий характер термолиза. Так, при температуре 250°C полностью исчезают рефлексы исходного соединения и появляются пики промежуточного соединения, как и в случае комплекса с медью, по-видимому, полимерного строения (рис. 6б).

Повышение температуры термолиза  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  до 400°C приводит к полному исчезновению рефлексов промежуточных соединений и появлению пиков ГЦК- и ГПУ-фаз металлов (рис. 7б). Уточнение параметров элементарных ячеек дает следующие значения: для ГЦК-фазы  $a = 3.524 \text{ \AA}$ ,  $V/Z = 10.94 \text{ \AA}^3$ , ОКР 12–22 нм, что соответствует металлическому никелю; для ГПУ-фазы  $a = 2.659$ ,  $c = 4.231 \text{ \AA}$ ,  $V/Z = 12.95$ , ОКР 3–4 нм, что соответствует твердому раствору  $\text{Ni}_{0.27}\text{Ru}_{0.73}$ . Повышение температуры термолиза до 800°C приводит к распаду твердого раствора, увеличению интенсивно-

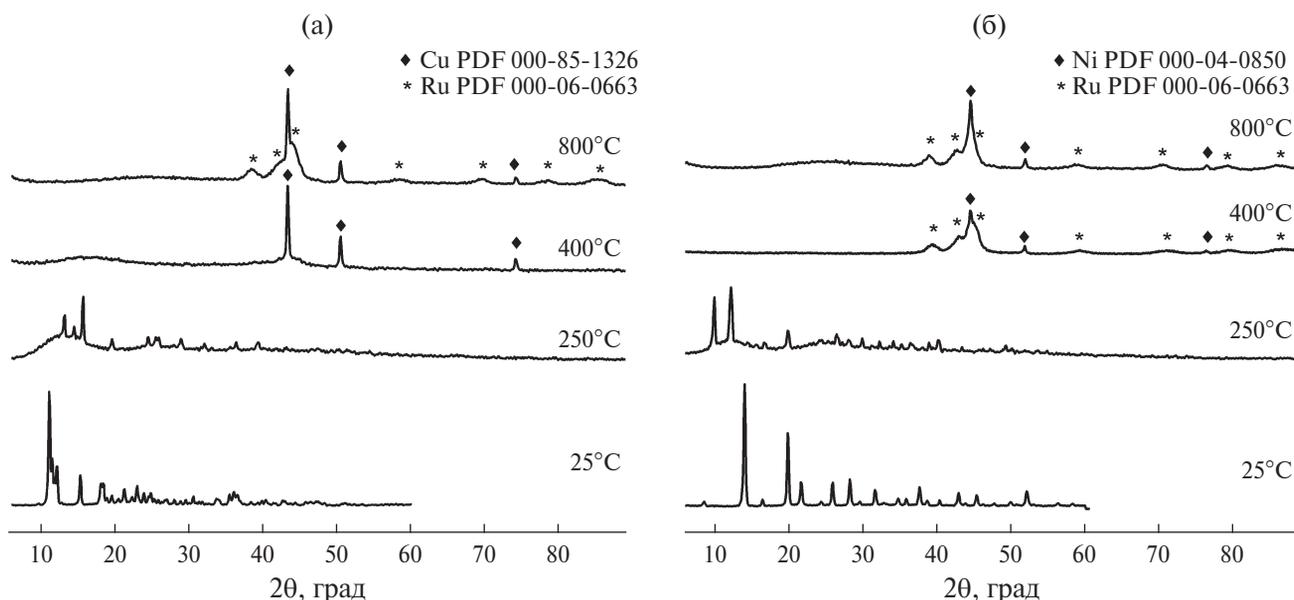


Рис. 6. Экспериментальные дифрактограммы продуктов термического разложения ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  (а) и  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б) в атмосфере водорода при различных температурах

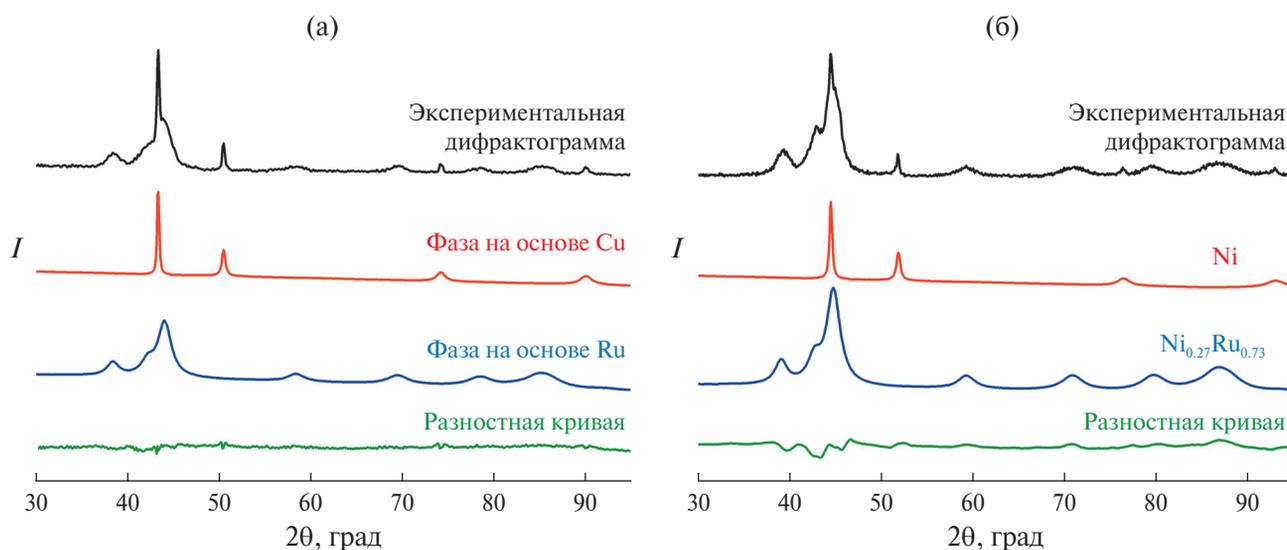


Рис. 7. Экспериментальные дифрактограммы продуктов термического разложения в атмосфере водорода ДКС  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$  при  $800^\circ\text{C}$  (а) и  $[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $400^\circ\text{C}$  (б), теоретические дифрактограммы, отвечающие металлическим Cu, Ni, Ru и твердому раствору  $\text{Ni}_{0.27}\text{Ru}_{0.73}$ , а также разностные кривые между экспериментальной дифрактограммой и суммарной теоретической

сти пиков ГЦК-фазы никеля и его укрупнению (ОКР 19–26 нм). Уточнение параметров ГПУ-фазы дает следующие значения:  $a = 2.674$ ,  $c = 4.253 \text{ \AA}$ ,  $V/Z = 13.17 \text{ \AA}^3$ , ОКР 4–5 нм, что соответствует твердому раствору  $\text{Ni}_{0.18}\text{Ru}_{0.82}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы новые двойные комплексные соли  $[\text{Cu}(\text{im})_4][\text{RuNOCl}_5]$ ,

$[\text{Ni}(\text{im})_6][\text{RuNOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и *цис*- $[\text{Ni}(\text{im})_4(\text{DMF})_2][\text{RuNOCl}_5]$  и установлена их кристаллическая структура. Изучены термические свойства синтезированных ДКС в инертной и восстановительной атмосфере с привлечением синхронного ТГ–ДТА и *ex situ* РФА промежуточных и конечных продуктов термоллиза.

Термическое разложение протекает в три этапа. При этом конечные продукты термоллиза ДКС в инертной и восстановительной атмо-

сфере представляют собой смесь аморфного углерода и чистых металлов меди и рутения или никеля и рутения соответственно. Присутствие аморфного углерода обусловлено выделением в процессе термической деструкции углеродсодержащих лигандов, входящих в состав исходных ДКС. В системе Ni–Ru при термолизе в восстановительной атмосфере до 400°C удается получить пересыщенный твердый раствор  $\text{Ni}_{0.27}\text{Ru}_{0.73}$ . Повышение температуры термолиза до 800°C приводит к распаду твердого раствора: на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, соответствующие твердому раствору  $\text{Ni}_{0.18}\text{Ru}_{0.82}$  и чистому никелю.

К достоинствам синтезированных соединений как предшественников биметаллических порошков следует отнести простоту их получения, устойчивость на воздухе при комнатной температуре и относительно невысокую температуру разложения в восстановительной и инертной атмосфере. Термолиз ДКС, содержащих в своем составе относительно простые органические лиганды (например, этилендиамин или пиридин), зачастую сопровождается их выделением в газовую фазу в неизменном виде [11, 26], что, с одной стороны, может способствовать снижению конечной температуры термолиза, а с другой – разделять во времени (по температуре) стадии выделения в металлическую фазу металлов катионной и анионной частей исходного комплексного соединения. Такое раздельное выделение металлов не позволяет получить метастабильные твердые растворы этих металлов. Использование ДКС с менее летучими органическими лигандами при термолизе приводит к их неполному удалению и образованию большого количества аморфного углерода, который может способствовать предотвращению агломерации образующихся наночастиц металлов и формированию твердых растворов выделяющихся металлов [27]. Указанный подход к синтезу метастабильных твердых растворов металлов был реализован нами в данной работе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом (проект № 21-73-20203) Российского научного фонда (в части синтеза и исследования термических свойств комплексных соединений) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8 и проект № 121031700315-2

(в части исследования кристаллических структур комплексных соединений).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fukuda R., Takagi N., Sakaki S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 300. <https://doi.org/acs.jpcc.6b09280>*
2. *Martynova S.A., Filatov E.Yu., Korenev S.V. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 212. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.008>*
3. *Liu J., Zhang L.L., Zhang J. et al. // Nanoscale. 2013. V. 22 P. 11044. <https://doi.org/10.1039/C3NR03813K>*
4. *Thirumalai D., Lee J.-U., Choi H. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 54. P. 1947. <https://doi.org/10.1039/D0CC07518C>*
5. *Masson G.H.C., Cruz T.R., Gois P.D.S. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 11466. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01498F>*
6. *Sreenavya A., Ahammed S., Ramachandran A. et al. // Catal. Letters. 2022. V. 152. P. 848. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03673-x>*
7. *Elia N., Estephane J., Poupin C. et al. // ChemCatChem. 2021. V. 13. P. 1559. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001687>*
8. *Ishihara A., Qian E.W., Finahari I.N. et al. // Fuel. 2005. V. 84. P. 1462. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.006>*
9. *Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Ind. 2018. V. 10. P. 62. <https://doi.org/10.1134/S2070050418010099>*
10. *Kostin G.A., Plyusnin P.E., Filatov E.Y. et al. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.065>*
11. *Filatov E.Yu., Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 19009. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03402F>*
12. *Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 3. С. 271.*
13. *Mercer E.E., McAllister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1881. <https://doi.org/10.1021/ic50045a010>*
14. *Archer S.J., Auf der Heyde T.P.E., Foulds G.A. et al. // Trans. Met. Chem. 1982. V. 7. P. 59. <https://doi.org/10.1007/BF00623811>*
15. *Naumov P., Jovanovski G. // Spectrosc. Lett. 1999. V. 32. P. 237. <https://doi.org/10.1080/00387019909349980>*

16. Powder Diffraction File, PDF-2, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA. Powder Diff. File, PDF-2, Int. Cent. Diff. Data, Pennsylvania, USA (2014).
17. Kraus W., Nolze G. POWDERCELL 2.4. Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns; Federal Institute for Materials Research and Testing: Berlin, 2000.
18. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis, Mater. Sci. Forum, 1996. P. 228.
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
20. Enemark J.H., Feltham R.D. // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13. P. 339.  
<https://doi.org/10.1002/9780470145227.ch88>
21. Sanchis-Perucho A., Martínez-Lillo J. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 13925.  
<https://doi.org/10.1039/c9dt02884f>
22. Samol'ova E., Kuchar J., Grzimek V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 51.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.05.024>
23. Pedersen A.H., Julve M., Martínez-Lillo J. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 16025.  
<https://doi.org/10.1039/c7dt02216f>
24. Mwanza T., Kürkcüoğlu G.S., Ünver H. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 314. P. 123344.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123344>
25. Jikun Li, Xianqiang Huang, Song Yang et al. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 4. P. 1907.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00086>
26. Бородин А.О., Филатов Е.Ю., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 11. P. 118092.  
[https://doi.org/10.26902/jsc\\_id118092](https://doi.org/10.26902/jsc_id118092)
27. Скорик Н.А., Ильина К.А., Козик В.В. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1597.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110180>
28. Костин Г.А., Бородин А.О., Куратьева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 4. С. 244.  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X13040063>

## NOVEL DOUBLE COMPLEX SALTS $[M(im)_n][RuNOCl_5]$ ( $M = Ni, Cu$ ): SYNTHESIS, STRUCTURE, THERMAL PROPERTIES

A. O. Borodin<sup>a,\*</sup>, E. Yu. Filatov<sup>a</sup>, P. E. Plusnin<sup>a</sup>, N. V. Kuratieva<sup>a</sup>, S. V. Korenev<sup>a</sup>, G. A. Kostin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: borodin@niic.nsc.ru

Methods for the synthesis of new double complex salts  $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$ ,  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  and  $[Ni(im)_4(DMF)_2][RuNOCl_5]$  have been developed and their crystalline properties have been determined. The thermal properties of synthesized DCS were studied in inert and reducing atmospheres using synchronous TG–DTA/EGA–MS analysis and ex situ X-ray diffraction of intermediate and final thermolysis products. It has been established that thermal decomposition occurs in three stages. The final products of thermolysis of  $[Cu(im)_4][RuNOCl_5]$  in inert and reducing atmospheres are a mixture of copper and ruthenium, and the product of thermal decomposition of  $[Ni(im)_6][RuNOCl_5] \cdot H_2O$  in an inert atmosphere is a mixture of nickel and ruthenium. In the nickel-ruthenium system, upon thermolysis in a reducing atmosphere in the range of up to 400°C, it is possible to obtain a supersaturated solid solution of  $Ni_{0.27}Ru_{0.73}$ . Increasing the thermolysis temperature to 800°C leads to partial decomposition of the solid solution.

**Keywords:** double complex salts, ruthenium nitroso complexes, thermal analysis, metastable nanoalloys