

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

ВОЗМОЖНОСТИ ФИКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА
КАРБОНИЛЬНЫМИ КЛАСТЕРАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
В НИЗШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2021 г. И. В. Федосеев^{а, *}, В. В. Васекин^а, А. В. Шевельков^{б, *}

^аАкционерное общество “Научно-производственный комплекс “Суперметалл” им. Е.И. Рывина”,
Озерковская наб., 22/24, корп. 2, Москва, 115184 Россия

^бХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: prof.igor.fedoseev@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 07.04.2021 г.

Вниманию читателей предлагается миниобзор, в котором представлены результаты, показывающие возможность фиксации молекулярного азота карбонильными кластерными соединениями платиновых металлов при комнатной температуре и атмосферном давлении с получением аммиака или его производных. Хотя основное внимание уделено процессам с участием производных платины и палладия, показано, что процесс фиксации молекулярного азота характерен для всех платиновых металлов, кроме осмия.

Ключевые слова: карбонилы, платиновые металлы, фиксация азота

DOI: 10.31857/S0044457X21090026

ВВЕДЕНИЕ

Термин “фиксация азота” фигурирует в химической литературе уже несколько десятилетий. Его определение дано академиком А.Е. Шиловым: “под фиксацией азота мы понимаем процесс, связанный с полным или частичным разрывом связи $N\equiv N$. Этот процесс может быть окислением или восстановлением азота в зависимости от того, больше или меньше, чем у азота, электроотрица-

тельность атомов, образующих с ним связь. ... Однако большинство известных в настоящее время реакций с азотом, которые происходят, можно назвать восстановительными” [1].

Фиксация азота может быть как единичным актом, так и процессом, который можно представить схемой 1, детали которой могут различаться, например, в циклах Чатта и Шрока [2]:

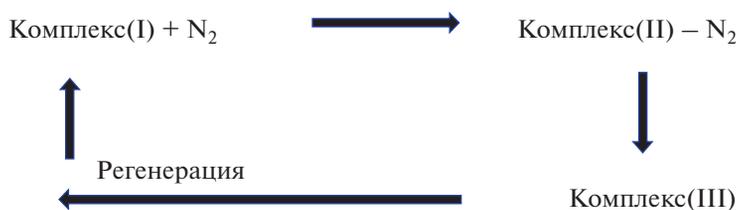


Схема 1.

Единичный акт фиксации азота заканчивается образованием его соединения с той или иной величиной формального заряда атома N и комплекса(III). Для протекания процесса фиксации N₂ необходима регенерация комплекса(III) в исходное соединение – комплекс(I), т.е. протекание каталитического процесса. В обоих случаях для фиксации

азота должны быть выполнены два условия: необходимое – образование комплекса, содержащего N₂-лиганд, и достаточное – возможность у комплекса с N₂-лигандом к восстановительному или окислительному действию по отношению к N₂-лиганду.

Первое сообщение о возможности связывания молекулярного азота в мягких условиях было сделано отечественными химиками в 1964 г. [3], а в 1965 г. был впервые получен комплекс, содержащий N_2 -лиганд [4].

Эти сообщения вызвали большой интерес международного химического сообщества, и исследования в этом направлении начали интенсивно проводиться как в нашей стране, так и за рубежом. В частности, в Англии эти исследования проводились под руководством Чатта. Одним из направлений в этих исследованиях были попытки химического моделирования природного процесса фиксации атмосферного азота под действием нитрогеназы.

Первые результаты исследований по синтезу комплексных соединений переходных металлов, содержащих N_2 -лиганды, вызвали большой оптимизм, который выразили авторы работы [5]: “Сейчас, когда мы начинаем понимать природу связи переходного металла с N_2 , можно быть уверенным, что гомогенно-каталитическое превращение азота в аммиак в промышленных масштабах — дело недалекого будущего”.

Однако многолетние работы многих исследователей в разных сферах не дали положительного результата в этом направлении. Подробный анализ сложившейся негативной ситуации в фиксации азота в мягких условиях был дан в работе [6], которую автор озаглавил “All quiet on the N_2 front”, но завершил ее словами “But things are most certainly happening, and it is not unreasonable to hope that a renaissance of N_2 chemistry is on the horizon”.

В то же время исследования по фиксации азота привели к большим успехам в развитии химии комплексных соединений, содержащих N_2 -лиганды, что было отражено в обзорных статьях [1, 2, 7, 8].

Новый этап в развитии работ по фиксации молекулярного азота открыла статья Яндулова и Шрока [9], в которой впервые была показана возможность прохождения полного цикла фиксации и восстановления молекулярного азота с образованием аммиака при использовании комплексов молибдена в качестве катализаторов. При этом все реакции протекали в гомогенной системе при атмосферном давлении и комнатной температуре, но в сильно восстановительных условиях.

Дальнейшее развитие работ Шрока заключалось в переходе от аминоккомплексов молибдена к тридентатным “пинцетным” PNP-лигандам, где символ PNP указывает на два атома фосфора и один атом азота, предоставляемые каждым лигандом для связи с молибденом. В работах Нишибаяши показано, что с использованием таких комплексов реакция с молекулярным азотом

происходит при атмосферном давлении и комнатной температуре и приводит к выделению аммиака с большой эффективностью [10–13].

Связывание молекулярного азота комплексами других переходных металлов также исследовалось. В числе исследованных металлов отмечены элементы первого переходного ряда от ванадия до никеля, вольфрам как аналог молибдена, а также рений. Однако эффективность каталитических процессов, приводящих к получению аммиака или его производных, оказалась невысокой [14–18]. Удивительно, но в литературе практически отсутствует упоминание о каталитической активности комплексов платиновых металлов в реакциях фиксации молекулярного азота и его превращения в аммиак.

Многие работы по связыванию молекулярного азота основаны на копировании биологических процессов, где фиксация молекулярного азота и его превращение в аммонийные производные происходят на нитрогеназе — природном ферменте, содержащем комплексные соединения железа-молибдена. И хотя полный механизм природного процесса не известен и, очевидно, очень сложен, поскольку включает несколько действующих веществ, включая АТФ, много статей публикуется и в настоящее время; они посвящены разработке новых комплексов, имитирующих работу нитрогеназы. Эти исследования затрагивают получение новых железосодержащих комплексов, исследование механизма реакций с молекулярным азотом, включая аспекты электрохимических процессов, и кинетики образования и разрушения комплексов, исследование особенностей химической связи в новых соединениях и влияния природы лигандов на каталитическую активность комплексов, а также расчеты молекулярных постоянных и энергии связи [19–21].

Кроме того, в последние годы в литературе стали появляться статьи, посвященные другим методам фиксации молекулярного азота. В качестве альтернативных катализаторов восстановления молекулярного азота рассматриваются гетерополисоединения вольфрама [22] и даже комплексы актинидов [23, 24]. Разумеется, последние могут не найти применения из-за радиоактивности. Кроме того, в качестве альтернативных методов рассматривается восстановление азота соединениями непереходных элементов, например бора и углерода [25, 26].

В настоящем миниобзоре суммируются результаты работ, посвященных исследованию процесса преобразования молекулярного азота в аммиак с использованием карбонильных производных платиновых металлов, с целью привлечь внимание к перспективному и мало разработанному методу низкотемпературного синтеза аммиака.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ФИКСАЦИИ АЗОТА

Для вхождения во внутреннюю сферу комплекса молекулы N_2 необходимо наличие в этом комплексе вакантного места либо образование такого в результате лабильности уже имеющих лигандов.

В ряде исследований было показано, что весьма высокой лабильностью обладают СО-лиганды в плоскокватратных карбонилхлоридных комплексах Rh(I), Ir(I), Pt(II) [27–31].

В то же время ряд карбонильных комплексов платиновых металлов в низших степенях окисления являются кластерами и олигомерами [32, 33], т.е. представляют собой системы, имеющие высоколабильные СО-лиганды и обладающие электронной достаточностью для акта восстановления с участием шести электронов, необходимых

для фиксации N_2 до $2NH_3$. Этому процессу способствует активация молекулы N_2 при ее переходе из свободного состояния в лигандное, что проявляется в значительном снижении частот колебаний ν_{NN} , которые лежат в области 1922–2220 cm^{-1} для биядерных комплексов, в то время как для хемосорбированного на платине азота найдено значение $\nu_{NN} = 2238 \pm 1 cm^{-1}$ [34].

С точки зрения орбитальных взаимодействий образование комплекса с молекулярным азотом включает прямое σ -донорное взаимодействие $M \leftarrow N \equiv N$ и обратное донирование по π -системе $M \rightarrow N \equiv N$ (схема 2). В результате происходит уменьшение прочности и поляризация связи азот–азот, благодаря чему повышается вероятность взаимодействия атомов азота и водорода [35].

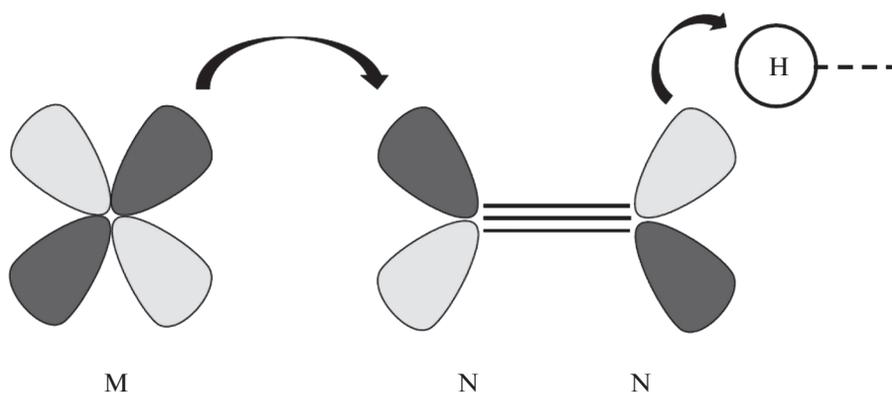


Схема 2.

Фиксация азота с участием $6e^-$ может протекать по реакции:



Реакция (1) требует значительно более слабого восстановителя, чем восстановление до гидразина [1]. Известно, что лигандные молекулы СО находятся в активированном состоянии и могут участвовать во внутрисферном гидролитическом редокс-процессе:



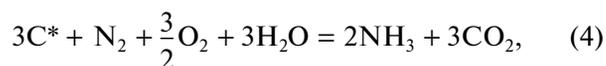
Возможно, что при наличии в одном комплексе СО- и N_2 -лигандов реакции (1) и (2) будут протекать одновременно, что можно выразить общим уравнением:



Термодинамически реакция (3) возможна, так как для нее $\Delta G^\circ = -89.14$ кДж/моль.

Реакцию (3) можно рассматривать как моделирующую природный процесс фиксации азота с

участием нитрогеназы, что можно выразить уравнением:



где C^* — атом углерода в степени окисления +2, входящий в состав органического соединения.

Наличие в ряде карбонильных комплексов платиновых металлов кластерного металлоостова $M_x(CO)_y$ с низшей или нулевой степенью окисления металла (например, $Pd_x(CO)_yCl_z$, где $z < x$ и степень окисления Pd(+1)) и лабильными СО-лигандами создает необходимые и достаточные условия для внутрисферной восстановительной фиксации азота в мягких условиях.

В то же время наличие активных молекул СО-лигандов в таких системах делает возможным процесс окислительной фиксации азота за счет следующих реакций:

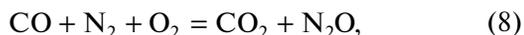
1. Окисление СО-лигандов кислородом воздуха:



2. Окисление N_2 атомарным кислородом:



Сочетание реакций (5) и (6) дает



а сочетание реакций (5) и (7) дает



Реакции (8) и (9) термодинамически возможны – величины ΔG° для них составляют соответственно -156.6 и -139.9 кДж/моль. Однако здесь возможна и такая реакция:



для которой $\Delta G^\circ = -197.9$ кДж/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ НЕКОТОРЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Систематические исследования по карбонильным комплексам платиновых металлов (ПМ) на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в 1963 г. начались под руководством академика В.И. Спицина.

Были изучены кинетика и механизм образования карбонилхлоридных комплексов при взаимодействии монооксида углерода CO с кристаллическими хлоридами платиновых металлов и растворами их хлорокомплексов, а также некоторые свойства этих соединений и возможности их технологического применения. Полученные результаты были опубликованы в ряде статей и суммированы в монографиях [36, 37].

Синтез карбонильных комплексов ПМ проводили действием монооксида углерода (CO) как на кристаллические хлориды ПМ, так и на растворы их хлорокомплексов. Первоначально происходит образование карбонильных комплексов без изменения степени окисления металла, но в присутствии H_2O или ее паров протекают внутрисферные редокс-процессы, приводящие к окислению CO до CO_2 и восстановлению металла до низшей или нулевой степени окисления.

Монооксид углерода получали действием муравьиной кислоты на горячую серную кислоту и собирали CO в газометр.

В экспериментах использовали азот, полученный химическим путем по известным методикам, а также химически чистый азот из баллона.

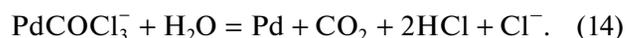
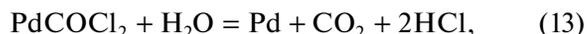
Палладий

При обработке сухой соли $PdCl_2$ или раствора H_2PdCl_4 монооксидом углерода при атмосферном

давлении первоначально протекают следующие реакции:



Под действием воды или ее паров протекают редокс-процессы, приводящие к восстановлению Pd^{2+} до нулевой степени окисления и выделению ее в форме Pd-черни:

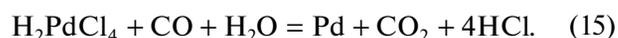


В обоих случаях восстановление $Pd^{2+} \rightarrow Pd^0$ протекает через ряд промежуточных стадий с образованием кластерных карбонильных комплексов общего состава $Pd_x(CO)_yCl_z$ со степенями окисления $Pd \leq (+1)$. Подобные соединения описаны в работе [38]. Как показали наши исследования, Pd-чернь не является чистым металлом, она содержит также аморфные углеродные фазы [39].

Присутствие кластерной структуры с атомами палладия в низшей степени окисления и лабильных CO-лигандов обуславливает способность этих комплексов присоединять молекулы N_2 в качестве лигандов, а затем реализовывать акт восстановительной фиксации азота с образованием NH_3 и нового комплекса, в котором атомы Pd имеют степень окисления $>(+1)$.

Такие комплексы способны присоединять молекулы CO, после чего за счет внутрисферного редокс-процесса в присутствии воды переходить в исходное состояние, где степень окисления $Pd \leq (+1)$.

Обобщение уравнений (13) и (14) дает общее уравнение образования Pd-черни при обработке раствора H_2PdCl_4 монооксидами углерода:



Реакция (15) имеет некоторый период индукции $\tau_{инд}$ – время от начала обработки раствора до появления черни.

Нами была обнаружена способность азота задерживать скорость протекания реакции (15) при обработке раствора H_2PdCl_4 газовой смесью $CO + N_2$. В эксперименте два одинаковых по составу раствора H_2PdCl_4 обрабатывали в одинаковых условиях: один раствор газовой смесью $CO + CO_2$, а другой – газовой смесью $CO + N_2$ и определяли $\tau_{инд}$ для каждого раствора и степень извлечения палладия в виде Pd-черни.

Условия проведения эксперимента и полученные результаты приведены в табл. 1. Видно, что с повышением содержания азота в газовой смеси $N_2 + CO$ происходит заметное уменьшение скорости восстановления палладия и снижение степени его осаждения в виде Pd-черни по сравне-

Таблица 1. Результаты обработки растворов H_2PdCl_4 смесью газов $CO + CO_2$ (I) и $CO + N_2$ (II). Состав растворов: $Pd(II) - 175$ мг/л, $HCl - 2$ М, $NaCl - 5$ г/л, $t = 50^\circ C$, атмосферное давление, интенсивное перемешивание, время обработки 3 ч

ρ_{CO} , об. %		100	70	50	33	16	8	4.5	3.8
$\tau_{инд}$, с	τ_I	62	62	64	66	69	76	122	—
	τ_{II}	62	62	65	67.5	70.5	135	148	232
Извлечение в осадок Pd, % для газовых смесей I и II									
I		99.2	99.3	—	97.6	97.0	93.9	86.2	—
II		99.2	98.6	98.0	96.8	89.7	83.2	—	—

нию с этими же параметрами, полученными при исследовании смеси $CO + CO_2$ с одинаковой величиной ρ_{CO} .

Такое влияние азота на процесс восстановления $Pd(II) \rightarrow Pd(0)$ при действии CO на раствор H_2PdCl_4 должно быть связано с участием молекулы N_2 в редокс-процессе карбонилхлоридного нанокластера $Pd_x(CO)_yCl_z^{n-}$, что приводит к увеличению степени окисления атомов Pd в металлоостове $Pd_x(CO)_y$ и восстановлению N_2 -лигандов с фиксацией азота в форме аммиака.

Возможность протекания такого процесса была подтверждена экспериментально. Через раствор H_2PdCl_4 в 2 М HCl при $Pd(II) = 10$ г/л барботировали при интенсивном перемешивании смесь $CO + N_2$ в объемном соотношении 5 : 8 при комнатной температуре. Через 3.5 мин начиналось помутнение раствора, но развивалось оно медленно — даже через 30 мин раствор оставался окрашенным. Через 1 ч 20 мин подача смеси $CO + N_2$ была прекращена. Раствор имел желтую окраску, что характерно для карбонилхлоридных растворов палладия в низших степенях окисления. Затем этот раствор обрабатывали CO при комнатной температуре в течение 15 мин. Происходило выделение Pd-черни и обесцвечивание раствора. После фильтрации был получен бесцветный раствор. При его упаривании досуха был получен белый с желтоватым оттенком кристаллический осадок массой 5.0 мг. При добавлении к нему раствора H_2PtCl_6 сразу же образовывался желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2PtCl_6$.

В другом эксперименте использовали раствор 137 мг $PdCl_2$ (получен растворением Pd-черни в HCl действием Cl_2) в 50 мл 1 М HCl , через который барботировали при интенсивном перемешивании при комнатной температуре газовую смесь $CO + N_2$ в объемном соотношении 1 : 1 в течение 1 ч 45 мин. Раствор становился мутным, но не черным. Затем раствор обрабатывали CO в тех же условиях в течение 15 мин и наблюдали выделение Pd-черни и обесцвечивание раствора. При его упаривании до малого объема раствор становился

желтым, а после упаривания досуха был получен кристаллический желто-коричневый осадок, который обрабатывали раствором H_2PtCl_6 — сразу образовывались желтые кристаллы $(NH_4)_2PtCl_6$.

Полученные результаты подтверждают протекание процесса фиксации азота с образованием аммиака в системе $H_2PdCl_4-HCl-H_2O-(CO + N_2)$.

Платина

При обработке раствора H_2PtCl_6 монооксидом углерода при атмосферном давлении и $t \leq 80^\circ C$ происходит восстановление Pt(IV) до Pt(0) и выделение осадка олигомерного дикарбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$, где n кратно трем. Кинетика и механизм образования карбонила платины (КП) описаны в работе [40].

По данным [41], молекулы этого олигомера представляют собой треугольные структуры с атомами Pt в вершинах, где длина связи Pt—Pt составляет 3.222 Å. В свою очередь, эти треугольные структуры соединены между собой связями Pt—Pt длиной 3.263 Å, в то время как в металле длина связи Pt—Pt составляет 2.775 Å [42]. Молекулы CO представлены концевыми и μ_2 - CO состояниями с длинами связей C—O 1.13 и 1.29 Å соответственно [41].

В наших экспериментах образцы карбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$ были получены обработкой растворов H_2PtCl_6 в 2 М HCl монооксидом углерода при атмосферном давлении, интенсивном перемешивании и $t = 60^\circ C$ в течение 4 ч, что обеспечивало практически полное осаждение Pt в форме КП, который отделяли фильтрацией при пониженном давлении в атмосфере CO и хранили в атмосфере CO .

Для одного из таких образцов КП были сняты ИК-спектры сразу же после извлечения из атмосферы CO и затем после контакта с воздухом в течение определенного времени.

Из табл. 2 видно, что контакт с воздухом приводит к быстрому изменению ИК-спектра образца КП, что может быть следствием высокой лабильности CO -лигандов, а также окислением последних до CO_2 . Этот процесс интенсивно

Таблица 2. ИК-спектры карбонила платины $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ до и после контакта с воздухом

№ образца	Образец КП	ν , cm^{-1}
1	КП – данные [17]	2050, 1865, 445–450
2	Синтезированный КП при хранении в атмосфере СО	2060, 1865, 470
3	Синтезированный КП, отфильтрован на воздухе из кислой среды. Время контакта с воздухом, мин:	
	10	2060, 1885, 1815, 1635, 470
	35	2060, 1885, 1815, 1635, 470
	55	2060, 1885, 1815, 470
	75	2060, 1885 оч. сл, 1815, 470
	100	2060 сл.
	145	2060 оч. сл

протекает на сухом КП, что приводит к образованию Pt-губки, которая разогревается до белого каления.

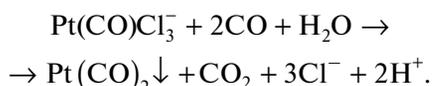
Изменение ИК-спектра КП может быть связано также с изменением элементарного состава КП в результате замены СО- на N_2 -лиганды, что проявляется в появлении частоты $\nu = 1815 \text{ cm}^{-1}$.

Некоторые детали термоллиза КП на воздухе приведены в нашей работе [43], где показано, что даже при прокаливании на воздухе образца КП в нем помимо Pt присутствует углерод.

При хранении суспензии КП в 2 М HCl наблюдалось окрашивание бесцветного раствора в желтый цвет, что характерно для карбонилхлоридных комплексов Pt в низших степенях окисления [44], в частности, для раствора PtCOCl_3^- . Последний разлагается под действием щелочи по реакции:



а при обработке СО осаждается КП:



Эти же реакции наблюдались при обработке желтого раствора, отделенного от КП после контакта с воздухом, щелочью и СО.

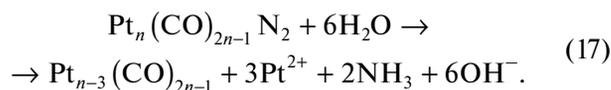
Другой образец суспензии КП в 2 М HCl хранили в течение 20 ч в атмосфере N_2 . Здесь также наблюдалось образование желтого раствора, из которого действием СО осаждали КП, и после фильтрации был получен бесцветный раствор. При добавлении к нему раствора H_2PtCl_6 осаждались желтые кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

Образование аммиака при контакте пульпы КП в 2 М HCl с азотом возможно в результате следующих процессов:

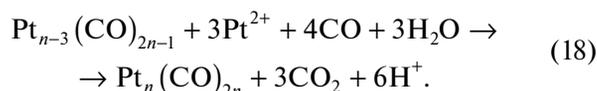
1. Внедрение молекулы N_2 во внутреннюю сферу КП в результате лигандного обмена:



2. Фиксация молекулы N_2 за счет шести электронов кластера Pt_n :



3. Регенерация исходного КП:



В результате реакции (15) система способна к повторению реакций (16), (17), (18), т.е. протекает процесс фиксации N_2 , где катализатором служит олигомерный карбонил платины $[\text{Pt}_n(\text{CO})_{2n}]$.

Суммируя реакции (13)–(15), получаем уравнение, которое описывает процесс фиксации атмосферного азота с образованием аммиака в мягких условиях, катализатором которой служит олигомерный карбонил платины:



Реакцию (19) можно рассматривать как химическое моделирование природного процесса, протекающего в мягких условиях под действием нитрогеназы.

В другом эксперименте был использован раствор $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ в 5 М NaOH при $[\text{Pt}(0)] \approx 5 \text{ г/л}$, через который барботировали смесь СО + воздух в разных соотношениях. По окончании времени обработки определяли содержание окисленных форм азота (нитраты, нитриты) в щелочном растворе по методу Кьельдала. Условия проведения экспериментов и полученные данные приведены в табл. 3. Видно, что увеличение содержания СО в смеси с воздухом приводит к снижению количе-

Таблица 3. Условия обработки раствора $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ в 5 М NaOH газовой смесью CO + воздух и найденное количество связанного азота, $[\text{Pt}(0)] \approx 5 \text{ г/л}$

№ п/п	Условия обработки			Найдено окисленных форм азота в расчете на выделенный NH_3 , мг
	соотношение CO : воздух, об. %	t , °C	время, мин	
1	1 : 10	20	60	80
2	1 : 5	70–80	70	52
3	10 : 1	20	70	2

ства окисленного азота, что, возможно, является результатом восстановления этих форм азота под действием CO в соответствии с реакцией (10).

Редкие платиновые металлы – родий, рутений, иридий

При обработке солянокислых растворов хлорокомплексов Rh(III), Ru(IV) и Ir(IV) (H_2RhCl_6 , H_2RuCl_6 и H_2IrCl_6 соответственно) монооксидом углерода при атмосферном давлении и $t = 60\text{--}90^\circ\text{C}$ происходит превращение хлорокомплексов в карбонилхлоридные комплексы и восстановление металлов: Rh(III) \rightarrow Rh(I) ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$), Ru(IV) \rightarrow Ru(II) ($[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$) и Ir(IV) \rightarrow Ir(I) ($[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$). Это сопровождается переходом исходных окрасок красных тонов в бледно-желтые и уменьшением исходных значений соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов до отрицательных величин по хлорсеребряному электроду.

При обработке растворов карбонилхлоридных комплексов Rh(I), Ru(II) и Ir(I) воздухом при нагревании происходило изменение окраски до розовых тонов и увеличение окислительно-восстановительных потенциалов. Аналогичное явление наблюдалось и при обработке этих растворов азотом.

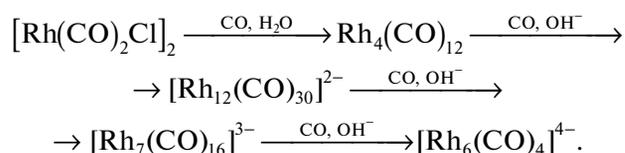
При обработке солянокислых растворов H_3RhCl_6 в 1 М HCl монооксидом углерода при атмосферном давлении и $t = 80^\circ\text{C}$ происходит восстановление Rh(III) \rightarrow Rh(0) и выделение черни, в которой, по данным растровой электронной микроскопии, помимо родия содержится углерод. При действии CO на кристаллогидрат $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ первоначально происходит восстановление Rh(III) \rightarrow Rh(I) и образование димерного карбонилхлорида $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [45]. Дальнейшая обработка этого комплекса увлажненным CO приводит к образованию черни общего состава $\text{Rh}_x(\text{CO})_y\text{Cl}_z$, где степень окисления $\text{Rh} \leq (+1)$. Этот продукт помещали в трубчатую печь, через которую пропускали газовую смесь $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ в соотношении $\text{CO} : \text{N}_2 \sim 1 : 1$

при $t = 215^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Отходящие газы барботировали через воду, которую меняли через каждый час обработки и упаривали до малого объема, куда вводили раствор H_2PtCl_6 . Каждый раз наблюдали образование небольшого количества желтых кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

После окончания эксперимента продукт представлял собой черный порошок, частично растворимый в воде с появлением желтой окраски, что характерно для карбонилхлоридных комплексов Rh(I). ИК-спектр этого продукта показал наличие полос при $\nu = 2082$ (острый, но не сильный пик) и 840 см^{-1} (широкая, но слабая полоса).

В работе [46] была использована система, полученная обработкой раствора $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^- + \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4^{2-}$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ в NaOH до величины pH 12. Через этот раствор при атмосферном давлении и $t = 70\text{--}80^\circ\text{C}$ барботировали газовую смесь CO + N_2 при объемном содержании N_2 от 20 до 44%. Отходящие газы барботировали через 0.1 М HCl с последующим титрованием. В зависимости от времени обработки, скорости подачи газовой смеси и ее состава выход NH_3 от объема пропущенного через раствор N_2 составил от 0.31 до 0.71%.

Следует отметить, что в щелочной среде карбонилхлоридные комплексы претерпевают изменения с уменьшением степени окисления металла. Так, ранее [46] было показано, что карбонилхлорид Rh(I) претерпевает следующие превращения:



Здесь в качестве исходного использовали раствор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в органических растворителях в присутствии воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное производство аммиака исчисляется миллионами тонн, его производство в процессе Боша–Габера является чрезвычайно энергозатратным, на него расходуется ~3% всей исполь-

зуемой мировой энергии [47]. Этим обусловлены поиски новых методов синтеза аммиака из азота, которые можно было бы использовать в промышленном масштабе с принципиально меньшими энергетическими затратами.

За исключением отдельных высокотемпературных технологий, использующих холодную плазму [48], почти все разрабатываемые подходы основаны на реакциях связывания молекулярного азота при комнатной температуре и нормальном давлении с помощью различных комплексов переходных металлов. Любопытно, что имеющиеся в литературе примеры получения аммиака фиксацией молекулярного азота карбонильными производными платиновых металлов остаются практически незамеченными, они не обсуждаются в современной литературе, а важный этапный обзор 2013 г. их даже не упоминает [2].

Тем не менее очевидно, что фиксация молекулярного азота карбонильными соединениями платиновых металлов в низших степенях окисления имеет перспективы. К достоинствам метода относятся в первую очередь простота реализации процесса и его 100%-ная воспроизводимость. Необходимость использования платиновых металлов не может служить препятствием, поскольку в альтернативных низкотемпературных процессах, как правило, используются комплексы с дорогостоящими лигандами, причем сроки жизни катализаторов составляют всего несколько циклов.

В настоящем миниобзоре показано, что почти все платиновые металлы (кроме осмия) в форме карбонильных комплексов различной природы способны к фиксации молекулярного азота при комнатной температуре и нормальном давлении с получением аммиака. Это свойство платиновых металлов основано на способности образовывать непрочные комплексы с молекулярным азотом, в которых платиновый металл образует кластерный металлоостов различной нуклеарности, что создает предпосылки для шестизлектронного восстановления молекулы N_2 с образованием аммиака.

На сегодня механизмы таких реакций детально не изучены, выход аммиака подробно не исследован, преимущества и недостатки того или иного металла платиновой группы не установлены. Все эти вопросы требуют детального исследования, поскольку, как показали кратко обсужденные в настоящей работе результаты, перспективы использования карбонильных производных платиновых металлов в процессе фиксации молекулярного азота несомненны.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов А.Е. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 863. [Shilov A.E. // Russ. Chem. Rev. 1974. V. 43. P. 378.] <https://doi.org/10.1070/RC1974v043n05ABEH001811>
2. Tanabe Y., Nishibayashi Y. // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 2551. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.02.010>
3. Вольпин М.Е., Шур В.Б. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1102.
4. Allen A.D., Senaff C.V. // Chem. Commun. 1965. P. 621. <https://doi.org/10.1039/C19650000621>
5. Allen A.D., Bottomley F. // Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. № 12. P. 360. <https://doi.org/10.1021/ar50012a002>
6. Leigh G.J. // Chem. Britain. 2001. V. 37. № 5. P. 23.
7. Chatt J., Leigh G.J. // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. P. 121. <https://doi.org/10.1039/CS9720100121>
8. Вольпин М.Е., Шур В.Б. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1967. Т. 12. № 1. С. 31.
9. Yandulov D.V., Schrock R.R. // Science. 2003. V. 301. P. 76. <https://doi.org/10.1126/science.1085326>
10. Egi A., Tanaka H., Konomi A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. № 15–16. P. 1490. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901160>
11. Ashida Y., Kondo S., Arashiba K. et al. // Synthesis. 2019. V. 51. P. 3792. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1690151>
12. Ashida Y., Arashiba K., Tanaka H. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 8927. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01340>
13. Arashiba K., Itabashi T., Nakajima K., Nishibayashi Y. // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 693. <https://doi.org/10.1246/cl.190193>
14. Saeidi N., Esrafil M.D., Sardroodi J.J. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 12216. <https://doi.org/10.1002/slct.201903206>
15. Riyaz M., Goel N. // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 1954. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900519>
16. Wang Yu., Chen X.-M., Zhang L.-L., Liu C.G. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 7852. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00537>
17. Weiss C.J., Egbert J.D., Chen S. et al. // Organometallics. 2014. V. 33. № 9. P. 2189. <https://doi.org/10.1021/om401127v>
18. Kireev N.V., Filippov O.A., Pavlov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 3. P. 1656. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03027>
19. Jiang Y.-F., Ma X.-L., Lu J.-B. et al. // Small Methods. 2019. V. 3. Art. 1800340. <https://doi.org/10.1002/smt.201800340>
20. Creutz S.E., Peters J.C. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1105. <https://doi.org/10.1021/ja4114962>
21. Vyas N., Pandey B., Ojha A., Grover A. // Int. J. Quantum Chem. 2019. V. 119. Art. e26025. <https://doi.org/10.1002/qua.26025>

22. Wang Y., Chen X.-M., Zhang L.-L., Liu C.-G. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 7852.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00537>
23. Lu J.-B., Ma X.-L., Wang J.-Q. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 7433.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00598>
24. Arnold P.L., Ochiai T., Lam F.Y.T. et al. // *Nat. Chem.* 2020. V. 12. P. 654.
<https://doi.org/10.1038/s41557-020-0457-9>
25. Li L., Wu Z., Zhu H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 6244.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c00409>
26. Bhattacharyya K., Datta A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 12346.
<https://doi.org/10.1039/c9cp00997c>
27. Bacchi A., Balordi M., Pelagatti P., Pelizzi C. // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. P. 3281.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.06.008>
28. Brault H.T., Thorsteinson E.M., Basolo F. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 770.
<https://doi.org/10.1021/ic50015a038>
29. Wojcicki A., Basolo F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 525.
<https://doi.org/10.1021/ja01464a004>
30. Paularokiadoss F., Sekar A., Jeyakumar T.C. // *Compt. Theor. Chem.* 2020. V. 1177. Art. 112750.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112750>
31. Han J., Aceña J.L., Yasuda N. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 433. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.029>
32. Berti B., Bortoluzzi M., Ceriotti A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 512. Art. 119904.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119904>
33. Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Флид В.Р. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 2. С. 229. [Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., Flid V.R. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 229.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2750-6>
34. Shigeshi R.A., King X.A. // *Surf. Sci.* 1977. V. 62. № 2. P. 379.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90089-9)
35. Shanahan J.P., Szymczak N.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 8550.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02288>
36. Спицын В.И., Федосеев И.В. Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980. 200 с.
37. Федосеев И.В. Гидрокарбонильные процессы в технологии платиновых металлов. М.: Руда и металлы, 2011. 127 с.
38. Кушиков Ю.А., Бейлина Ф.З., Воздвиженский В.Ф. // *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16. № 2. С. 416.
39. Федосеев И.В., Шевельков А.В., Васекин В.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 2. С. 162. [Fedoseev I.V., Shevelkov A.V., Vasekin V.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 161].
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020035>
40. Спицын В.И., Федосеев И.В. // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 236. № 6. С. 1415.
41. Chatt J., Chini P. // *J. Chem. Soc.* 1970. V. 9. P. 1538.
<https://doi.org/10.1039/J19700001538>
42. Edwards J.W., Speiser R., Johnston H.L. // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22. P. 424.
<https://doi.org/10.1063/1.1699977>
43. Федосеев И.В., Шевельков А.В., Поярков К.Б. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 344. [Fedoseev I.V., Shevelkov A.V., Poyarkov K.B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 3. P. 348.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030086>
44. Mahgoub A., Lu H., Thorman R.M. et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V. 11. P. 1789.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.161>
45. Jang K., Kim H.J., Son S.U. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1273.
<https://doi.org/10.1021/cm902948v>
46. Федосеев И.В., Соловьев Н.В. // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 7. С. 1070. [Fedoseev I.V., Solov'ev N.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. № 7. P. 994.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023607070030>
47. Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A.K. et al. // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. H. 6964.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03685>
48. Hollevoet L., Jardali F., Gorbanev Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 2131.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004357>