

ОБЗОРЫ

УДК 541.49:[546.7+546.9]

СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2011 С.И. Печенюк*, Д.П. Домонов

Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Апатиты

Статья поступила 23 марта 2010 г.

Рассмотрено современное состояние исследований двойных комплексных соединений $[M^1L_a]_x \cdot [M^2A_b]_y$, (M^1 и M^2 — центральные ионы, L и A — лиганды), а именно: синтез, состав, структуры, магнитные свойства и термическое разложение.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, синтез, структура, магнитные свойства, термическое разложение.

ВВЕДЕНИЕ

Двойными комплексными соединениями (ДКС) называются соединения (соли), состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов. Под это определение подходят соединения, называемые в зарубежной литературе гетероядерными. ДКС широко изучались в период становления координационной теории А. Вернера [1]. В конце XIX—начале XX столетия было синтезировано большое количество таких соединений, которые представляли интерес с точки зрения возможности существования координационных изомеров и полимеров. В числе первых известных ДКС следует назвать соль Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, синтезированную в 1828 г. [1], $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ (1857 г.) [2], $[Co(NH_3)_6]_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ (1852 г.) [3], $[Co(NH_3)_6]_2[IrCl_6]_3$ (1865 г.) [4] и $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ (1863 г.) [5], а также многочисленные ДКС состава $[Ma_6]_x \cdot [M^iX_n]_y$, где $M = Co(III), Cr(III), Fe(II, III), Pt(II, IV), Ir(IV), Au(III), V(III), As(III, V), Sn(IV), Ti(III)$ и т.д., $a = NH_3, en/2$ (en — 1,2-диаминоэтан), $C_nH_{2n+1}NH_2$ и другие органические амины, моно- и полидентатные, $X = CN^-, CNS^-, 1/2C_2O_4, \text{галогенид-ионы}, NO_2^-$ и др., описание синтеза которых можно найти в справочнике Gmelins Handbuch [6—9]. Состав соединений был подтвержден способом синтеза и элементным анализом. Описание синтеза [6—9] в большинстве случаев не сопровождалось результатами изучения каких-либо превращений этих соединений. В течение долгого времени ДКС рассматривались как модели для изучения молекулярных перегруппировок в неорганической химии, что систематизировано в монографии [1]. В середине XX века ДКС были почти забыты как объекты исследования, однако в последние 20 лет интерес к этим соединениям возобновился в связи с тем, что, во-первых, появились новые методы исследования, которые позволяют глубоко изучить их достаточно необычные свойства, в том числе их структуру и магнитные свойства, и, во-вторых, потому, что они стали рассматриваться как прекурсоры для получения полиметаллических порошков и катализаторов.

В настоящее время исследования ДКС разделились на два главных направления: за рубежом преобладают работы, посвященные изучению структуры и магнитных свойств ДКС; в нашей стране развиваются работы по синтезу, изучению структуры и термическому превращению ДКС.

* E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

За рубежом широкие исследования были посвящены получению новых гетерометаллических молекулярных материалов с протяженной структурой, которые могут быть использованы в катализе, в качестве проводников и молекулярных магнитов. Интерес к ДКС как молекулярным магнитам связан с тем, что многие из них дают магнитное упорядочение при высоких температурах; кроме того, ДКС перспективны как материалы для получения различных сенсоров, и, наконец, некоторые из них обладают фотохромизмом.

Синтез полиметаллических систем путем термического разложения ДКС, где центральными атомами могут быть разные металлы, является одним из перспективных направлений исследований, связанных с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников. Интерес к этим соединениям связан, во-первых, с тем, что стехиометрия комплекса-предшественника строго задает состав образующейся полиметаллической фазы, во-вторых, металлы-комплексообразователи "перемешаны" на молекулярном уровне, что позволяет получать при разложении не только фазы отдельных металлов, но и их твердые растворы.

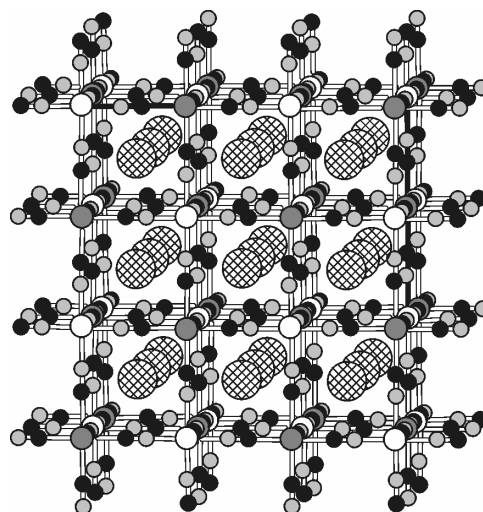
Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы попытаться охарактеризовать общее положение, сложившееся в настоящее время в области исследования двойных комплексных соединений.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ДКС

Синтез ДКС в подавляющем большинстве случаев осуществляли взаимодействием растворов катионных и анионных монокомплексов (т.е. содержащих один комплексный ион); ДКС либо сразу образовывались в виде осадка, менее растворимого, чем исходные реагенты, либо кристаллизовались при медленном испарении растворителя. Синтезирован ряд новых ДКС (гетероядерных комплексных соединений), содержащих как относительно простые лиганды, такие как аммиак и низшие органические амины, галогенид- и цианид-ионы, так и, наряду с ними, сложные полидентатные органические молекулы, а также производные фосфорной кислоты. Среди этих исследований выделяется обширная и объединенная общей идеей группа работ, посвященных ДКС, содержащим в качестве лигандов цианид-ионы [10—39, 69—71]. Осознание способности циано-групп образовывать мостики между двумя металлическими центрами и вызывать ферромагнитные взаимодействия приводит к использованию гексацианометаллатов как строительных блоков для биметаллических ансамблей со структурой цепи (1D), плоскости (2D) и трехмерного каркаса (3D).

В большинстве этих ДКС группа CN играет роль мостикового лиганда, но имеются случаи, когда это не так, например, [2, 5, 27]. Цианидные ДКС рассматриваются прежде всего как аналоги "берлинской лазури" (Prussian blue), со структурным ядром $M-CN-M'$, которое повторяется во всех направлениях. Их необычные магнитные свойства проявляются при возбуждении переноса заряда с металла на металл. Электронная конфигурация этих комплексов определяет их физические свойства. Группы CN находятся обычно в составе аниона; ДКС зачастую включают сложные полидентатные нейтральные лиганды, такие как гидро-трис(1-пиразолил)борат [10, 15, 22, 25], аминные макроциклы [11], 1,3-диаминопропан (tn) [12, 13, 26, 29], трис(2-аминоэтил)амин [14], 1,2-диаминоэтан [27, 28], 2,2'-бипиридил [15], циклопентадиенил [16], дипропилгексаазаацетотетрадекан [18], диэтилентриамин [19], трис-бензилтриазаацетонан [22], фенантролин [23], но иногда циано-группы присутствуют и в составе катиона [16]. Во всех этих случаях образуются биметаллические одно-, двух- и трехмерные полиядерные кластеры с сочетаниями центральных ионов, например, Fe_4M_2 ($M = Ni, Co, Mn$) [10], Co_2Fe [11, 17] и Cu_4Fe_3 [12, 13], Cu_2Fe , Cu_3Cr и Cu_3Co [13], Cu_4Ni , Cu_2Co и Cu_2Ni [14], $FeMn$ [15], M_6Fe_8 ($M = Co, Ni$) [16], Cu_2Cr [18], $Ni_2Re_4Q_4$ ($Q = S, Se, Te$) и др. [19—21], $CrNi_3$ [22], $MnFe$ и $MnCr$ [23] и Fe_2Mn [24], $FeMn$ [25], Ni_5Fe_3 [26], Cu_6Mo_4 [29], M_2Cu_3 ($M = Mo, W$) [30], Mn_xNb_6 [34], Mn_4Nb_2 и Mn_6Nb_3 [35], Ni_2W_2 [36] и другие аналогичные образования [37—39, 69—71]. Некоторые кластеры содержат структурные единицы $LM(CN)_3$ (L — сложный органический лиганд, $M = Fe, Co, Cr$) [10, 15, 17, 22, 24, 25], $LM(CN)$ [14] или $LM(CN)_2$ [23]. В ряде случаев кластеры содержат единицы $M(CN)_4$ [31, 32], $M(CN)_5$ [11, 29], $M(CN)_6$ [12, 13,

Рис. 1. Кубическая структура $\text{Na}_2[\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ (● — Na, ○ — Mn, ○ — Fe, ● — N, ● — C) [15]



18, 26, 33] или $\text{M}(\text{CN})_8$ [35, 36]. Отмечается, что модифицированные цианометаллаты $[\text{ML}_x(\text{CN})_y]^{n-}$, где М — металл I переходного ряда и L — органический полидентатный лиганд, являются связующими звеньями для приготовления цианомостиковых биметаллических систем [17]. Если гексацианометаллат-ионы реагируют с аквакатионами переходных металлов с образованием биметаллических цианомостиковых соединений типа "берлинской лазури", то с катионами аминоккомплексов $[\text{ML}_x]^{n+}$ они образуют сложные структуры, где $[\text{ML}_x]^{n+}$ имеет в кристаллической решетке координационное число 3 или 4 [12, 13]. Особый интерес представляет работа [15], где описаны биметаллические цианомостиковые магнитные ансамбли, содержащие квадратные структурные единицы $[\text{M}(\text{CN})_4\text{M}']$, где М и М' — Fe и Mn, содержащиеся в соединениях в соотношениях 1:1 и 2:1. Комплекс $\text{Na}_2[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (рис. 1) создает возможность получения триметаллических ДКС.

Известен также ряд работ [40—46, 48, 50—60, 63—67, 72—75, 78, 82], в которых в качестве мостиков выступают другие группы, а также рассматриваются соединения с отсутствием мостиков между центральными атомами катиона и аниона [27, 28, 31, 47—49, 68, 80]. Например, в качестве мостикового лиганда между Ru и Mn выступают фенантролин-5,6-дион, 3,3'-дикарбокси-2,2'-бипиридил и (бис)пиразолил [40], пирофосфат-анионы [41], гидрофосфат-анионы [42], пиридинкарбоксилат-ионы в качестве мостиков между Ni и Pd [43], 2-гидроксиметилпиридин и 2-гидроксиметил-1-метилимидазол в би- и триядерных комплексах соответственно с алкокси-мостиками между Cu и Ln (Ln = La, Gd, Tb) [44]. Известен полимер $\{[\text{Ag} \cdot \{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2\{\text{Rh}(\text{L})_3\}_2](\text{ClO}_4)_5\}_n$ и пентаядерный комплекс $[\text{Ag}\{\text{Pt}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\}_2\{\text{Rh}(\text{L})_3\}_2] \cdot (\text{NO}_3)_5$ с аква- и S-мостиками (L — 2-аминоэтантоиат) [45]. Синтезирован комплекс $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})_2][\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_5]$ с открытым каркасом и пересекающимися 8-, 12- и 16-звенными каналами ($\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}$ — 1,2-диаминоциклогексан) [46]. Комплекс $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Pb}_3\text{Cu}_6\text{I}_{16}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ содержит I-мостики в кластерах Pb_2I и Cu_6I [78]. Очень распространенными являются ДКС, содержащие кислородные и оловые [50, 51, 63] и халькогенидные (S, Se, Te) мостики (в кластерных анионах) [19—21, 65—67, 69, 70, 72—75]. Наконец, описаны ДКС, в которых авторы не отмечают наличия лигандных мостиков между центральными атомами. Таковы работы [27, 28], посвященные изучению соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 21,6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; работы [47, 48], где синтезированы гетеробиметаллические комплексы $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}$, содержащие сложные макроциклические лиганды (производные тетраазациклодекатетраенов с различным расположением двойных связей). Соединение $[\text{Fe}(\text{dien})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (dien — диэтилентриамин) не является мостиковым комплексом, несмотря на наличие CN-групп в анионе [31]. То же относится к $[\text{Co}(\text{en})_3]_2 \cdot [\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_6]\text{Cl}_4$ [49], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Hg}_2(\text{SCN})_7]$ [79] и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ [80].

Отмечается, что многие кластеры содержат воду, которая играет важную роль в образовании их структуры, заполняя полости структуры, и за счет образования дополнительных мостиков в виде водородной связи. Так, соединения состава $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\}_3[\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\} \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [12] образуют слоистые структуры (обозначаются как 2D) из дефектных кубических единиц Cu_4Fe_3 , в которых межслоевые полости заняты анионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и молекулами воды и ионами калия, хлора и молекулами воды соответственно. В работе [13] синтезированы также трехмерная (3D) структура $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где две молекулы воды занимают место в кристаллической ячейке, и линейная (1D)

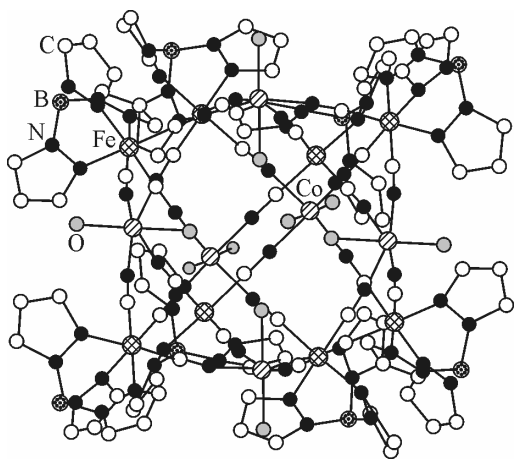


Рис. 2 (слева). Структура гранецентрированного кубического кластера $[\text{Tr}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Co}_6\text{Fe}_8(\text{CN})_{24}]^{4+}$. \otimes — Fe, $\textcircled{/}$ — Co, \bullet — B, \circ — C, \bullet — N, \circ — O. Атомы водорода опущены для ясности рисунка [16]

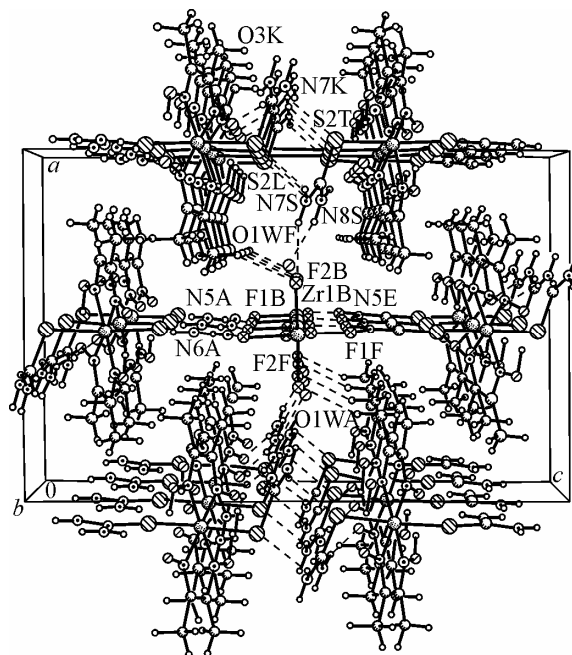


Рис. 3 (справа). Кристаллическая структура $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ вдоль направления [010] [76]

структура $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tnH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где одна молекула воды занимает место в кристаллической ячейке. Координационное окружение Fe подвергается очень малым искажениям, а координационное окружение Cu — напротив, очень значительным [12, 13], так что ион меди существует либо в вытянутом октаэдрическом, либо в тригонально-бипирамидальном окружении. Каждый атом железа в этих структурах имеет от двух до шести цианомостиков. Известна сходная трехмерная структура $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{tn})_2]_5[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [26].

В больших металлоцианидных изоструктурных кластерах [16] $[\text{Tr}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{M}_6\text{Fe}_8(\text{CN})_{24}]^{4+}$ (M = Co, Ni, Tr = гидротрис(1-пиразолил)борат) каждый ион железа удерживает одну группу Tr, связанную с ним тремя координационными связями, и три мостиковые группы CN, связывающие его с тремя соседними ионами M, каждый из которых удерживается четырьмя мостиковыми цианогруппами и координирует по две молекулы воды (рис. 2). В ряде случаев кислород воды участвует в образовании первой координационной сферы в цианомостиковых биметаллических кластерах, созданных из органометаллических цианометаллатов [17, 24].

Показано [27, 28], что в изучаемых соединениях цианогруппы связаны водородными связями с аминогруппами en, и кристаллизационная вода оказывает влияние на параметры кристаллической решетки. В связи с этим следует заметить, что авторы [28] сообщают, что при нагревании до 200 °C от комплекса $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 21,6\text{H}_2\text{O}$ отщепляется только вода. Однако для аналогичного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ нами найдено, что при его нагревании до >70 °C наряду с водой начинает отщепляться координированный аммиак. Это заставляет думать, что вода в этом соединении играет более важную роль и ведет себя аналогично тому, что описано в работах [12, 13].

В структуре соединений $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anil})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Anil})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DH — моноанион диметилглиоксима, Thio — тиомочевина, NioxH — моноанион 1,2-циклогександиондиоксима, Anil — анилин [76, 77]), построенных из кристаллографически независимых комплексных катионов и анионов, водородные связи с фторид-ионами анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ обеспечивают формирование структур, пример которых приведен на рис. 3. Аналогичные структуры, прочность которых обеспечивается водородными связями, описаны в работе [29].

Все перечисленные комплексы были идентифицированы методами элементного анализа, ИК спектроскопии и изучены методами РСА (практически во всех работах [10—84]), измерения магнитной восприимчивости (в большинстве из них) и, в некоторых случаях, спектроскопии видимой и УФ области, ЭПР, ЯМР и мессбауэровской [11, 27, 28, 31, 45, 50, 54, 55, 62, 83] и термического анализа [10, 27, 28, 32, 34, 85]. Для всех соединений рассчитаны и описаны сложные кристаллические структуры, приведены длины связей и типы симметрии.

Относительно магнитных свойств этих соединений можно сделать следующие общие замечания. Целью этих работ было установить взаимосвязь между кристаллической структурой и магнетизмом, чтобы создать суперпарамагнитные низкоразмерные комплексные соединения с высокоспиновым основным состоянием и большой анизотропией, проявляющие очень медленную релаксацию намагничивания [10]. Во всех работах исследована зависимость магнитной восприимчивости ДКС от температуры. Согласно [10], кластеры M_2Fe_4 ($M = Ni, Co, Mn$) (возможно, какие-то их фазы) при $T < 4,5$ К являются антиферромагнитными, а при повышении температуры переходят в парамагнитное состояние. На примере цианомостиковых кластеров Cu_4Fe_3 показано, что даже относительно небольшие различия в структуре сильно влияют на магнитную восприимчивость этих парамагнитных кластеров [12, 13]. Соединения, содержащие квадратные "строительные блоки" $[Fe_2(CN)_4Mn_2]$, в зависимости от окружения проявляют либо ферро-, либо антиферромагнитное поведение [15]. Магнитные свойства очень чувствительны к числу и положению цианомостиков [16]. Между ионами $Ni(II)$ и $Fe(III)$ в соединении $[Ni^I(tn)_2]_5[Fe^{III}(CN)_6]_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 10H_2O$ [26] и ионами $Cu(II)$ и $M(V)$ ($M = Mo, W$) в сотовой слоистой структуре $[CuL]_3[M(CN)_8] \cdot nH_2O$ [30] имеет место ферромагнитное связывание. Трехмерные кластеры $[Mn_{2x}Nb_x]$ являются магнитами с T_C свыше 100 К [35]. Значительное количество работ посвящено магнитным свойствам кластеров, содержащих лантаноиды в сочетании с железом, хромом и кобальтом [38], медью [44, 59, 61], кобальтом [58, 60]. Рассматриваются также магнитные свойства биметаллических нанокристаллов, например, $FePt$, полученных из ДКС как биметаллических прекурсоров [52]. Разнообразные ДКС с нецианидными мостиками также проявляют ферро- и антиферромагнитные свойства [53—56, 58, 61, 63, 68, 83]. Ввиду большого разнообразия лигандов, центральных атомов и структур сделать какие-либо широкие обобщения о влиянии трех этих факторов на свойства молекулярных магнитов ДКС довольно затруднительно, и к тому же это не является нашей основной задачей.

В связи с вышеизложенным особый интерес представляют немногочисленные результаты термических исследований, представленные в этой группе работ. Согласно [27], комплекс $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ при нагревании до 375 °С полностью разрушается, причем основная потеря массы происходит в интервале температур $225—375$ °С. Некоординированная вода и растворитель удаляются в интервале температур $100—200$ °С; усложнение структуры органических лигандов расширяет область разложения ДКС до оксидов (для координированного бис-(ацетилацетонато)этилендиамина — ≥ 800 °С) [34]. Термическое разложение кластеров $[Fe_2Co(urea)_{6(8)}](NO_3)_8 \cdot 6(4)H_2O$ (мочевина) предложено как способ получения шпинели $CoFe_2O_4$ — материала с высокой коэрцитивной силой [85]. Имеется небольшое число работ, где рассматривается реакционная способность гетероядерных соединений [64, 73, 75, 81].

Таким образом, основное внимание в этой группе работ уделено, главным образом, собственно синтезу, причем используются все более и более сложные органические лиганды, затем исследованию структуры и магнитных свойств.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДКС

Возрождение интереса к гетероядерным комплексам в российской науке в конце 90-х гг. прошлого века связано с перспективой использования их для получения сложных металлических порошков и катализаторов. В отечественных работах изучение синтеза, свойств и строения ДКС, как правило, сочетается с изучением их термического разложения (термолиза). Изучение термических превращений в твердой фазе является одним из важнейших методов исследований координационных соединений [86, 87]. Он позволяет изучить термическую устойчивость и внутрисферные перегруппировки, такие как деакватация-анакия [86, с. 43], *цис*—

транс-изомеризация и в особенности термические превращения ДКС. Впервые явление внутрисферной перегруппировки наблюдал Чугаев с сотрудниками на примере соединений типа $[\text{PtA}_4][\text{PtCl}_4]$, где А — тиоэфиры, диметилсульфоксид, бензонитрил, аммиак, которые при нагревании превращались в соединения типа $[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$ [86, с. 92]. Аналогичные превращения наблюдали затем для соли Вокелена $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ [86, 87].

Систематические исследования термических превращений ДКС продолжались работами Рубинштейна, Шубочкина, Смирнова и др. [88—97]. Были изучены комплексы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtCl}_6]$ [88, 89], $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{NH}_4[\text{RhCl}_6]$ [90], $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_6]$ [91], $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtBr}_6]$ [92], $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$ [93], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [95, 96] и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [97]. Было показано, что термическое разрушение этих ДКС протекает через несколько последовательных, хорошо фиксируемых стадий с образованием иногда молекулярных комплексов, например $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ [88, 89], которые при дальнейшем нагревании распадаются на смесь двух диаминов, и конечными продуктами разложения являются бинарные сплавы, если оба центральных атома ДКС принадлежат к группе платиновых металлов, или смесь металла и оксида, если один из центральных атомов не принадлежит к этой группе. ДКС, содержащее родий, ведет себя несколько иначе: при нагревании в токе аргона до $\sim 200^\circ\text{C}$ соединение разлагается с образованием *транс*- и β -*транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и RhCl_3 , затем металлических Pd и Rh, которые при $\sim 800^\circ\text{C}$ превращаются в сплав PdRh (твердый раствор, так у авторов [90]).

Если ДКС содержит кристаллизационную воду, то первой стадией термолиза является [92] удаление воды, затем части координированного NH_3 , а далее перераспределение лигандов между центральными атомами с образованием пары диаминов, и последней стадией — образование смеси металлов или металла и оксида. При нагревании соли Миллона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ [93] на воздухе в первую очередь происходит ее превращение в более устойчивую соль Бектона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$, т.е. перегруппировка лигандов между двумя центральными атомами. Выше 210°C соль Миллона (Бектона) разлагается с частичным восстановлением Cu(II) до Cu(I) и частичным окислением Pt(II) до Pt(IV), а затем с образованием при 340°C металлической платины и CuCl , который превращается затем в оксид меди. Нагревание исследуемого комплекса в инертной атмосфере приводит к образованию твердого раствора платина—медь. Аналогичным образом ведет себя бромидный аналог соли Миллона.

Авторы цикла работ, в который входят статьи [91—97], делают общий вывод, что "для всех двухкомплексных гетероядерных соединений состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_{4,6}][\text{PtHal}_6]$ процесс термоизомеризации сопряжен с обменной миграцией двух атомов галогена из анионной в катионную сферу и, напротив, двух молекул аммиака в анионную" [97]. Аналогичные перегруппировки наблюдали при термическом разложении ДКС состава $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{RuNOCl}_5]$: в результате обмена молекулами NH_3 и ионами Cl^- между катионной и анионной частями комплекса образуются *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ [98]. К этому можно добавить, что в окислительной атмосфере продуктами термолиза являются смеси оксида благородного металла и металлической Pt, а в неокислительной атмосфере (аргон) — твердые растворы цветного металла в платине с кристаллической решеткой Pt [91—97].

В работе [94], по-видимому, впервые было предложено использовать ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ для получения биметаллических катализаторов Pt—Ni на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и полученные катализаторы были испытаны в реакции конверсии $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO}_2$.

За последние годы наибольший вклад в это научное направление внесли работы Коренева и сотрудников [99—145, 147—151], посвященные ДКС платиновых металлов и смешанным ДКС, содержащим платиновый и другой переходный металл. Здесь интересно выделить и проанализировать четыре группы работ в соответствии с природой центрального атома. Первая группа [99—101, 103—106, 109—111, 115, 117, 121, 127, 130, 134, 141] включает работы, посвященные ДКС только платиновых металлов; вторая — работы, посвященные сочетанию рения и платиновых металлов [102, 107, 113, 114, 118, 120, 125, 126, 128, 131]; третья — сочета-

нию платиновых металлов и золота [123, 132, 137, 138, 145]; и четвертая — сочетанию платиновых и неблагородных металлов, кроме рения [108, 112, 114, 116, 119, 122, 124, 129, 133, 135—137, 139, 140, 143—145]. Хотя многие из соединений, изученных в этих работах, были получены [6—9] в XIX—XX вв., новые исследования их синтеза и свойств интересны и актуальны: такое широкое систематическое исследование было проведено впервые, и при этом получен и изучен ряд полиметаллических систем.

Изученные ДКС в работах [99—114] подразделены [114] на три типа в соответствии с геометрическим строением ионов, входящих в их состав. К этим группам можно отнести и ряд соединений, изученных в работах [116—151]. Работы [99—102, 105, 106, 117, 118, 120, 130, 136] посвящены синтезу и кристаллическим структурам, а также термолизу [99, 105, 113, 114, 117, 118, 120, 130, 136] ДКС, условно названных "квадрат—октаэдр", с общей формулой $[M(NH_3)_4][M'X_6]$, где $M = Pt, Pd$; $M' = Re, Os, Ir$; $X = Cl, Br$. Ко второму типу относятся соединения "искаженный октаэдр—квадрат" с общей формулой $[M(NH_3)_5Cl][M'X_4]$, где $M = Cr, Co, Rh, Ir, Ru$; $M' = Pt, Pd$; $X = Cl, Br$ [103, 104, 108, 111, 112, 119, 122—124, 127, 137, 145]; к этой же группе относится $[RuNO(NH_3)_4H_2O]_2[PtCl_4]Cl_4 \cdot 2H_2O$ [141]. Изучен их термолиз [104, 111, 112, 114, 123, 124, 127, 141, 145]. Комплексы третьего типа, "искаженный октаэдр—октаэдр", имеют общие формулы $[M(NH_3)_5Cl][M'X_6]$ и $[M(NH_3)_5Cl]_2[M'Cl_6]Cl_2$, где $M = Rh, Ir$; $M' = Re, Os, Ir, Pt$; $X = Cl, Br$ [107, 109, 110, 116, 121, 128, 134, 135]; сюда же относится $[RuNO(NH_3)_5] \cdot [Co(CN)_6]$ [146]. Изучен их термолиз [107, 109, 114, 128, 134, 135]. В последние годы тем же авторским коллективом получен ряд ДКС, не относящихся к этим структурным типам. Продолжая классификацию автора [114], можно выделить соединения типа "квадрат—тетраэдр" с общей формулой $[M(NH_3)_4](M'O_4)_2$, где $M = Pt, Pd$, $M' = Re, Mn$ [125, 126], и "квадрат—квадрат" с общей формулой $[M(NH_3)_4][M'X_4]$, где $M = Pt, Pd$, $M' = Au^{III}, Cu^{II}$; $X = Cl, 1/2C_2O_4$ [132, 136]. Авторами того же коллектива получены также ДКС, состоящие из двух симметричных октаэдров $[Ir(NH_3)_6][M(C_2O_4)_3]$, где $M = Fe, Co, Cr$ [140], и из симметричного октаэдра и квадрата [129]. Наконец, изучены соединения типа "тетраэдр—октаэдр" $[M(NH_3)_4][PtCl_6]$, где $M = Zn, Cd$ [133, 136], "искаженный октаэдр—симметричный октаэдр" $[RuNO(NH_3)_5][Co(CN)_6]$ [147], соединения с полимерным анионом $[Co(NH_3)_5H_2O]_2[Zr_3F_{18}]$ и $[Co(NH_3)_6][Zr_3F_{18}]$ [142] и мостиковые гетероядерные комплексы $[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)M(Py)_3]$, где $M = Co, Ni, Zn, Py$ — пиридин, и мостиковыми являются группа OH и две нитрогруппы [147].

Полученные ДКС имеют низкую растворимость. Проведено их рентгеноструктурное исследование, определены типы и параметры кристаллической решетки. Отмечено, что для комплексов первого типа замена катиона практически не влияет на характеристики элементарной ячейки, но замена аниона, напротив, оказывает на них сильное влияние. Для комплексов второго типа, напротив, к изменению параметров решетки приводит замена центрального атома катиона. В результате проведенных исследований получена фундаментальная информация о строении всех синтезированных ДКС.

Кристаллические структуры ДКС, рассмотренных в цикле работ [99—145], построены в большинстве случаев из дискретных комплексных катионов и анионов, различным образом ориентированных по отношению к элементам симметрии. Примеры таких структур можно видеть на рис. 4 и 5. Иногда в кристаллическую решетку включаются внешнесферные простые анионы, как, например, в случае соединений состава $[M(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$ [116], $[Ir(NH_3)_5Cl][AuCl_4]Cl$ [123] или $[M(NH_3)_5Cl][AuCl_4]Cl \cdot nH_2O$ [145]. Зачастую комплексные ионы располагаются в искаженной решетке $NaCl$ (например, в работах [109, 120, 122, 130, 136, 139, 143]). ДКС одного типа (т.е. "квадрат—октаэдр" и др.) часто изоструктурны. Если

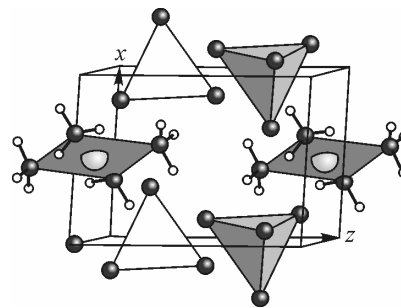


Рис. 4. Общий вид элементарной ячейки $[Pd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ [125]

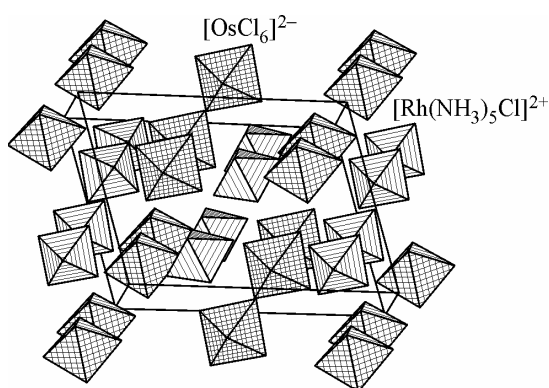


Рис. 5. Вид кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ в направлении оси Y [107]

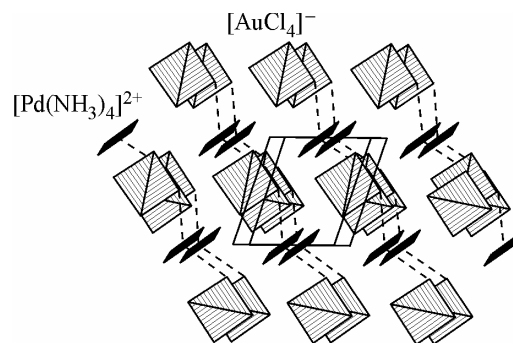


Рис. 6. Общая упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$ [132]

в образовании кристаллической решетки принимают участие октаэдрические и плоскоквадратные ионы, структура бывает слоистой [129, 132, 135, 136, 145] (рис. 6). Если соединение содержит кристаллизационную воду, то составляющие кристаллическую решетку комплексные катионы и анионы связаны водородными связями [131, 135]. При образовании кристаллической решетки ДКС в этой группе работ центральные атомы составляющих соединения комплексных катионов и анионов практически всегда сохраняют свою геометрическую конфигурацию (координацию) неискаженной или слабоискаженной.

Наиболее интересными и исчерпывающими результатами работ [99—145, 148—151] являются сведения о протекании термического разложения ДКС в окислительной, инертной и восстановительной среде, на которых мы остановимся подробнее.

В работе [99] изучали термическое разложение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ в инертной атмосфере (гелий), в водороде и на воздухе. Термолиз комплекса в инертной атмосфере протекает в четыре стадии, причем на первой стадии происходит обмен лигандами между палладием и иридием, подобно тому, что наблюдали в работах [88—93, 96—98]. Обмен лигандами осложнен процессом восстановления $\text{Ir}(\text{IV})$ до $\text{Ir}(\text{III})$. Полное разложение комплекса наступает при 380°C . Образующийся при этом металлический порошок однофазен и представляет собой твердый раствор с составом 42 % Pd и 58 % Ir. Разложение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ в водороде протекает гораздо быстрее. Потерю массы можно представить в виде двух плохо разделенных ступеней. На воздухе конечным продуктом является смесь твердого раствора палладий—иридий, оксида палладия и диоксида иридия. Количество оксидных фаз составляет 30 % от общего количества металлов. Термолиз аналогичного по составу комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrBr}_6]$ описан в [105]. Его термическое разложение в инертной атмосфере сходно с термолизом $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ и проходит в четыре достаточно хорошо разделенные ступени. Суммарная потеря массы соответствует разложению комплекса до чистых металлов. Температура окончания термолиза $\sim 550^\circ\text{C}$, что несколько выше, чем в случае $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6][\text{IrCl}_6]$. Это связано с более высокой температурой возгонки NH_4Br по сравнению с NH_4Cl .

В результате термического разложения осмийсодержащих двойных комплексов $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{OsX}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) образуются эквиатомные твердые растворы Pt—Os или Pd—Os. Все полученные металлические фазы являются метастабильными [102].

Установлены некоторые закономерности процесса термолиза комплексов, имеющих в своем составе рений [118, 120]. Объектами исследования выступали $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Re}\Gamma_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Re}\Gamma_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}\Gamma_6]$, где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$. Установлено, что в инертной атмосфере комплексы типа $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}\Gamma_6]$ начинают восстанавливаться при гораздо более высокой температуре, чем $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Re}\Gamma_6]$, что связано с меньшей термической устойчивостью $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Интересно, что на первой стадии разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}\Gamma_6]$ одновременно с процессом восстановления рения до металла протекает реакция образования кластерных соединений типа $\text{Re}_3\Gamma_9$. Промежуточными продуктами термолиза этих ДКС в инертной атмосфере являются смеси бла-

городного металла с $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}\Gamma_6]$, а конечными — двухфазные системы, состоящие из твердых растворов, один из которых построен на основе рения с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ), а другой — на основе палладия или платины с гранцентрированной кубической упаковкой (ГЦК). В случае $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ металлический порошок пирофорен: при доступе воздуха происходит окисление этих твердых растворов с образованием металлического Pd и двух модификаций ReO_2 . Восстановление в водороде протекает при более низких температурах. Фазовый состав конечных продуктов в случае Pt-комплексов практически не отличается от такового в инертной атмосфере, а в случае Pd-комплексов термолиз приводит к образованию метастабильных эквиатомных твердых растворов Pd—Re, причем в зависимости от условий образуются гомогенные фазы либо с ГЦК-, либо с ГПУ-ячейкой.

Большой интерес представляют исследования более сложных систем, когда в состав соли входит более двух различных металлов, что позволяет конструировать твердые растворы, содержащие три различных металла со строго заданной стехиометрией. Так, например, в работе [117], используя изоструктурность различных ДКС, получили $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}_{0,5}\text{Os}_{0,5}\text{Cl}_6]$. Термическое разложение этого соединения в инертной атмосфере заканчивается при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к образованию трех фаз: одна с гексагональной решеткой (твердый раствор на основе осмия), две с кубической (на основе палладия и иридия). В водородной атмосфере восстановление протекает при более мягких условиях и приводит к образованию двух фаз — твердых растворов на основе осмия и палладия—иридия. Однофазный продукт не образуется.

В качестве предшественников биметаллических порошков синтезированы ДКС $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{M}'(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$ [136, 139, 143]. При термолизе в инертной атмосфере все соединения разлагаются в две стадии; первая стадия соответствует полной потере воды. На второй стадии ДКС с катионом $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ разлагается при более низкой температуре, чем ДКС с катионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При термолизе ДКС как в атмосфере гелия, так и в атмосфере водорода, в случае солей с Zn образуются однофазные образцы интерметаллидов PtZn и PdZn. ДКС с никелем образуют неупорядоченные эквиатомные твердые растворы $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ и $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, а ДКС с медью — интерметаллиды $\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ и PtCu.

Для ДКС типа "искаженный октаэдр—квадрат" можно указать следующие основные работы. Так, детально исследован восстановительный термолиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосферах водорода и гелия [104]. Разложение комплекса в атмосфере водорода начинается с $200\text{ }^\circ\text{C}$ и проходит до образования металлической фазы. При этом металлический порошок не содержит растворенного водорода. В гелии разложение ДКС начинается с $290\text{ }^\circ\text{C}$, термолиз проходит по двум неразделенным ступеням и сопровождается эндоэффектом. Общая потеря массы указывает на образование твердого раствора Pd и Rh. В отличие от металлического порошка, полученного в водороде, который содержит одну металлическую фазу, при термолизе комплекса в инертной атмосфере получают, по крайней мере, две фазы с близкими параметрами ячейки. Средний размер кристаллитов составляет $50\text{--}80\text{ \AA}$. Низкие температуры разложения характерны и для другого аналогичного комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ [103]. В инертной атмосфере последний разлагается в две стадии в интервале $290\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ со значительным эндотермическим эффектом, а в водороде — в одну стадию в интервале температур $200\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку водород является более активным восстановителем, чем внутрисферный аммиак. Разница в температурах восстановления приводит к тому, что размер кристаллитов в гелии получается больше (170 \AA), чем в водороде (90 \AA).

Схожие по структуре комплексы $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4])$ и $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучены в работе [111]. Продуктами разложения комплекса в атмосфере водорода и гелия являются биметаллические порошки, которые существенно отличаются друг от друга. При термолизе в гелии, как в случае платиновой, так и палладиевой соли, образуются двухфазные высокодисперсные смеси с параметрами решеток фаз, близкими к параметрам чистых металлов. В водороде эти параметры значительно смещены, что говорит об образовании при восстановлении комплексов в водороде неравновесных, пересыщенных растворов. Разложение комплексов в гелии происходит при более высоких температурах, что делает возможным распад уже образо-

вавшихся продуктов. С другой стороны, это может быть следствием неоднородного восстановления металлов катионной и анионной частей в инертной атмосфере.

К структурному типу "искаженный октаэдр—квадрат" относятся ДКС, содержащие в качестве центральных атомов как благородные, так и переходные металлы. Так, в работе [112] объектами исследования являются $[M(NH_3)_5Cl][M'Cl_4]$ ($M = Ir, Rh, Co$; $M' = Pt, Pd$). В атмосфере водорода при термическом разложении соединения $CoPt$ образуется устойчивый ниже $825\text{ }^\circ\text{C}$ интерметаллид $Co—Pt$ со структурой тетрагональной решетки. Синтезированы также образцы состава $[Co(NH_3)_5Cl]_{0,5}[Rh(NH_3)_5Cl]_{0,5}[PtCl_4]$ и $[Co(NH_3)_5Cl]_{0,9}[Rh(NH_3)_5Cl]_{0,1}[PtCl_4]$. При восстановлении соединения, где $Co:Rh:Pt = 0,5:0,5:1$, образуется смесь двух ГЦК-фаз с параметрами ячеек $3,826$ и $3,917\text{ \AA}$, что может быть объяснено формированием двух трехкомпонентных растворов замещения на основе родия и платины. Термолиз же соединения $Co:Rh:Pt = 0,9:0,1:1$ приводит к выделению, в дополнение к указанным фазам, незначительного количества интерметаллида $CoPt$.

В целом, подобную же картину термического разложения показывают комплексы состава $[M(NH_3)_5Cl][PdBr_4]$ ($M = Co, Rh, Ir$) в работе [119], так как от вышеуказанных соединений они отличаются только лигандом в комплексном анионе. $[Rh(NH_3)_5Cl][PdBr_4]$ в инертной атмосфере образует твердый раствор $PdRh$ через промежуточное образование смеси Pd и $RhBr_3$. Разложение $[Co(NH_3)_5Cl][PdBr_4]$ в инертной атмосфере начинается при $200\text{ }^\circ\text{C}$ с сильным экзотермическим эффектом на начальной стадии. Процесс заканчивается около $500\text{ }^\circ\text{C}$, пройдя через три плохо разделенные ступени потери массы, причем суммарная потеря массы отвечает образованию стехиометрической смеси $CoBr_2$ и Pd . При термолизе Co -содержащего комплекса в атмосфере водорода получается двухфазный порошок. Обе фазы имеют ГЦК-решетку и отвечают составам: $Co_{0,3}Pd_{0,7}$ и $Co_{0,9}Pd_{0,1}$.

Синтезированы и исследованы несколько ДКС с анионом $[AuCl_4]^-$, например, $[Ir(NH_3)_5Cl][AuCl_4]Cl$. Изучен ее термолиз в атмосфере водорода, воздуха и гелия [123]. Разложение этой ДКС в атмосфере воздуха и гелия протекает почти идентично. Продуктом термолиза является $AuIr$, содержащий фазы чистого золота и чистого иридия. Остановка процесса термолиза при $350\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию фаз чистого золота и $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Медленное нагревание соли в атмосфере водорода до $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию двухфазной мелкодисперсной смеси твердых растворов состава $Ir_{0,06}Au_{0,94}$ и $Ir_{0,93}Au_{0,07}$. Размеры кристаллитов для этих фаз составляют $4—6$ и $5—8$ нм соответственно. При соответствующих условиях в гелии образуется смесь чистого золота, твердого раствора $Ir_{0,4}Au_{0,6}$ и твердого раствора $Ir_{0,96}Au_{0,04}$. Таким образом, несмотря на весьма ограниченную взаимную растворимость Ir и Au , удалось получить твердый раствор с соотношением $Ir:Au = 2:3$. Синтезирован также ряд солей $[M(NH_3)_5Cl][AuCl_4]X \cdot nH_2O$, $M = Ir, Rh, Ru, Cr$, $X = Cl, NO_3$ [137] и исследованы их структура и термические свойства.

Изучен термолиз ДКС $[Co(NH_3)_5NO_2][M(NO_2)_4]$ ($M = Pt, Pd$) в различных условиях [124]. В атмосфере гелия после нагревания комплекса с $M = Pt$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$ образуется смесь металлической платины и Co_3O_4 . В атмосфере водорода при нагревании до $450\text{ }^\circ\text{C}$ получается смесь твердых растворов $Pt_{0,8}Co_{0,2}$ и $Pt_{0,6}Co_{0,4}$. При нагревании с добавкой NH_4Cl образуется интерметаллид $CoPt$. Комплекс с $M = Pd$ образует однофазные продукты, близкие к интерметаллиду $PdCo$. Дисперсность полученных продуктов довольно высока: размеры частиц составляют $10—15$ нм.

При термолизе $[RuNO(NH_3)_4OH][PtCl_4]$ [127] в атмосфере гелия при $\sim 315\text{ }^\circ\text{C}$ образуется смесь Pt^0 и *транс*- $[RuNO(NH_3)_2Cl_3]$, которая при дальнейшем повышении температуры превращается в однофазный твердый раствор замещения $Pt_{0,5}Ru_{0,5}$; такой же продукт получается и при нагревании в токе водорода. Термолиз $[RuNO(NH_3)_4OH][PdCl_4]$ протекает сходным образом, но заканчивается при несколько более высокой температуре ($\sim 405\text{ }^\circ\text{C}$ вместо $\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$), и в атмосфере водорода получается не твердый раствор $RuPd$, а две отдельные фазы Ru и Pd .

Работой по изучению термолиза ДКС $[RuNO(NH_3)_4H_2O][PtCl_4]Cl_4 \cdot 2H_2O$ [141], который является предшественником биметаллического порошка с соотношением $Ru:Pt = 2:1$, закончим рассмотрение ДКС типа "искаженный октаэдр—квадрат". Это соединение интересно в связи

с тем, что биметаллические системы Ru—Pt показывают высокую каталитическую активность в процессах электроокисления метанола и особую устойчивость по отношению к монооксиду углерода. Термическое разложение данного ДКС в атмосфере гелия проходит в три ступени, сопровождаемые эндотермическими эффектами. Конечным продуктом разложения является двухфазная смесь металлических твердых растворов на основе рутения и платины. Термолиз в гелиево-воздушной атмосфере приводит к смеси высокодисперсных порошков Pt и RuO₂, причем, если остановить процесс разложения при ~355 °С, можно получить композит металлической Pt и аморфного RuO₂, который при дальнейшем повышении температуры переходит в кристаллическое состояние.

Имеется несколько работ для структурного типа "искаженный октаэдр—октаэдр". В результате термолиза ДКС [Rh(NH₃)₅Cl][MCl₆] (M = Re, Os, Ir) в атмосфере водорода для всех трех случаев образуются однофазные металлические продукты состава Rh_{0,5}M_{0,5}, из которых Rh_{0,5}Re_{0,5} и Rh_{0,5}Os_{0,5} являются метастабильными [107]. При термолизе в атмосфере аргона образуются только Rh_{0,5}Re_{0,5} и Rh_{0,5}Ir_{0,5}; для Os такая фаза не образуется.

При взаимодействии [Rh(NH₃)₅Cl]²⁺ и [IrCl₆]²⁻ образуются два соединения: [Rh(NH₃)₅Cl]·[IrCl₆] и [Rh(NH₃)₅Cl]₂[IrCl₆]Cl₂. При термолизе второго в атмосфере водорода и гелия образуется твердый раствор Rh_{0,66}Ir_{0,33}.

При термолизе [Rh(NH₃)₅Cl][PtBr₆] в инертной атмосфере продуктом является двухфазный металлический порошок, состоящий из двух твердых растворов Pt и Rh, через промежуточное образование Pt⁰ и бромидов родия. При термолизе в водороде разложение протекает значительно быстрее, и металлы восстанавливаются одновременно, образуя однофазный твердый раствор Pt_{0,5}Rh_{0,5} [109]. Аналогично при термолизе [Os(NH₃)₅Cl][ReCl₆] в атмосфере водорода образуется твердый раствор Os_{0,5}Re_{0,5} [128]. Для ДКС состава [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] и [Ru(NH₃)₅Cl]₂·[PtCl₆]Cl₂ термическое разложение полностью заканчивается при температурах ≤400 °С с образованием металлических порошков Ru и Pt ГЦК и ГПУ упаковки [134].

Соединения [M(NH₃)₄][M'O₄]₂ (M = Pt, Pd; M' = Re, Mn) [125, 126], строго говоря, нельзя отнести к числу ДКС, поскольку анионы ReO₄⁻ и MnO₄⁻ являются комплексными в той же мере, как SO₄²⁻. Однако интересно рассмотреть процесс их термолиза. Установлено [125], что термолиз в атмосфере аргона, приводит в случае перрената к образованию Pd⁰ и аморфных оксидов рения, с промежуточным образованием NH₄ReO₄. В атмосфере водорода образуется твердый раствор Pd_{0,33}Re_{0,67}, по-видимому, метастабильный, так как содержание Pd в нем превышает растворимость Pd в Re (8 ат.% при 1555 °С). При нагревании перманганата [Pd(NH₃)₄]²⁺ и в атмосфере аргона, и в атмосфере водорода происходит интенсивный окислительно-восстановительный процесс (тепловой взрыв) с образованием рентгеноаморфных продуктов. При термолизе [Pd(NH₃)₄](ReO₄)₂ в атмосфере водорода образуется твердый раствор Pt на основе Re, через промежуточное образование Pt⁰+ReO₃ [126].

Термолиз соединений [M(NH₃)₄][PtCl₆] (M = Zn, Cd) [133] в атмосфере гелия приводит к образованию сначала смеси Pt⁰ и хлоридов Zn и Cd, а при дальнейшем повышении температуры в результате сублимации Cd(Zn)Cl₂ конечным продуктом термолиза остается металлическая платина. В атмосфере водорода образуются интерметаллиды PtZn, PtCd, причем они могут быть обеднены Zn или Cd в результате продолжительного нагревания, так как эти металлы, как и их хлориды, способны возгоняться.

Термолиз ДКС [Pt(NH₃)₅Cl][M(C₂O₄)₃]·nH₂O (M = Fe, Co, Cr) изучен в атмосфере водорода [135]. Для M = Fe, Cr продуктами восстановления являются интерметаллиды PtFe и PtCr; для M = Co — твердый раствор Pt_{0,5}Co_{0,5} с низкой степенью упорядоченности. В инертной атмосфере продуктами термолиза этих ДКС являются Pt⁰ и оксиды Fe, Co, Cr.

Синтезированы ДКС состава [Ir(NH₃)₆][M(C₂O₄)₃], где M = Fe, Co, Cr [140], состоящие из симметричных октаэдров. Конечные продукты термолиза в атмосфере водорода представляют собой, по данным РФА, металлические порошки, легко окисляющиеся на воздухе. Их фазовый состав зависит от режима термолиза, размеры частиц составляют 15—30 нм.

На основании вышеизложенного материала можно сделать некоторые обобщения относительно современных исследований синтеза и термического разложения гетероядерных комплексных соединений. Во-первых, в области синтеза от довольно простых поначалу соединений совершился переход к соединениям со сложной пространственной структурой, которая обеспечивается использованием сложных полидентатных лигандов. Видно также, что внимание исследователей в значительной степени сконцентрировано на изучении соединений, в которых группы CN играют роль мостика, соединяющего разнородные центральные ионы металлов.

Во-вторых, изучение термического разложения гетероядерных соединений ограничивается пока биметаллическими соединениями, в которых соотношение центральных атомов в большинстве случаев равно 1. В число исследованных металлов-комплексобразователей входят: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Re, Co, Cr, Ni, Cu, Fe, Cd, Zn; в число исследованных лигандов: NH_3 , Cl^- , Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- . Изучение термолиза проводили в инертной (гелий, аргон) и восстановительной (водород) атмосферах. От окислительной атмосферы (воздух) авторы [99—145, 147—151] в основном отказались, поскольку термолиз на воздухе приводит к тому, что в продуктах термолиза присутствует значительная доля оксидных фаз, а иногда галогенидов. При термолизе в инертной атмосфере образуются различные продукты в зависимости от природы центральных атомов ДКС. Если соединение содержит только платиновые металлы или золото, то вне зависимости от природы атмосферы (инертной или восстановительной) продуктами термолиза являются металлические фазы, обычно твердые растворы платиновых металлов друг в друге, одно- или двухфазные. Следует заметить, что, если в состав соединения входит платина или золото, они образуют металлическую фазу даже при термолизе на воздухе. Некоторое влияние на характер термолиза оказывает природа лиганда в анионной части ДКС. Однако ввиду малого набора лигандов сказать что-либо определенное здесь трудно. Если же в состав ДКС входят благородные и неблагородные металлы одновременно, то при термолизе в инертной атмосфере образуются металлическая фаза благородного металла и галогенид неблагородного металла, а в случае лигандов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- — оксиды. Галогениды неблагородных металлов зачастую возгоняются, тогда конечным продуктом термолиза является благородный металл.

При термолизе в атмосфере водорода образуются, как правило, металлические продукты, обычно состоящие из твердых растворов металлов, но они бывают двух- и трехфазными (с разной кристаллической решеткой). Все металлические продукты термолиза отличаются высокой дисперсностью. Крупность образующихся металлических порошков определяется температурным режимом проведения процесса. Повышение температуры приводит к увеличению размеров металлических кристаллитов. Относительно термической устойчивости сделан вывод [114], что в изученных системах устойчивость ДКС определяется природой их катионной части. Практически во всех работах из цикла [99—145, 147—151], посвященных термолизу, отмечено, что разложение ДКС в атмосфере водорода происходит легче, чем в инертной атмосфере. Очевидно, это связано с присутствием в изучаемых ДКС благородных металлов. Во всех случаях первой стадией процесса разложения является обмен лигандами между катионной и анионной частями ДКС. Термическая устойчивость ДКС, в общем, ниже, чем термическая устойчивость исходных монокомплексов.

Установлено, что основными факторами, определяющими фазовый состав металлических продуктов термолиза ДКС, являются: строение термодинамической диаграммы состояния конкретной бинарной системы; температурный диапазон выделения различных металлов, зависящий от их химического окружения; скорость проведения процесса термолиза. Сужение температурного диапазона выделения металлов-компонентов наносплава и снижение температуры начала процесса за счет варьирования состава соединения-предшественника и реакционной среды, наряду со снижением скорости нагрева, приводит к формированию твердых растворов, в том числе и метастабильных [151].

Указана перспективность использования ДКС платиновых металлов для получения гетерогенных катализаторов, которые обладают гораздо большей активностью и селективностью, чем чистые металлы [114, 115].

Авторы настоящего обзора занимаются исследованиями термического разложения ДКС, начиная с 2005 г. Наше внимание к этому вопросу было привлечено, во-первых, работами наших коллег [99—145, 147—151], а во-вторых, некоторыми ассоциациями, связанными с нашими предыдущими исследованиями, в которых необычайно высокая устойчивость цианидных и тиоцианатных комплексов была признана причиной их аномального поведения [152]. В связи с этим было предпринято исследование ДКС, содержащих в качестве центральных атомов Fe, Cr и Cu, и лигандов комплексного аниона — цианид- и тиоцианат-, а затем также оксалат- и салицилат-ионы соответственно, с катионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ [153—162]. Таким образом, систематическому исследованию были подвергнуты ДКС, содержащие только металлы первого переходного ряда. В числе исследуемых соединений оказались такие, в которых соотношение центральных атомов было равно 3:2, 2:3 и 4:3, как это наблюдалось для ДКС с органическими лигандами [10—84]. При этом практически все они содержали значительное количество кристаллизационной воды (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Было установлено, что при нагревании в атмосфере как воздуха, так и водорода изучаемые ДКС сохраняют свою индивидуальность при температурах не выше 200 °С. Конечными твердыми продуктами термолитиза этих ДКС на воздухе являются смешанные оксиды или смеси индивидуальных оксидов центральных атомов. Полное разложение цианидных и оксалатных ДКС происходит при ~400 °С, но для салицилатных и тиоцианатных ДКС процесс выгорания остатков лигандов продолжается до 800—900 °С. При термолитизе в атмосфере водорода только Co—Fe и Ni—Fe ДКС образуют однофазные твердые продукты (твердые растворы; Co—Cu ДКС образует смесь металлических кобальта и меди. Термолитиз $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в этих условиях приводит к образованию смеси $\text{Co} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$). Тиоцианатные комплексы образуют при термолитизе в атмосфере водорода индивидуальные и смешанные сульфиды центральных атомов.

Для термолитиза этих ДКС в атмосфере водорода были изучены не только твердые, но и газообразные продукты термолитиза. Было установлено, что координированные лиганды претерпевают при этом гидрирование до простейших водородных соединений составляющих элементов: CN^- превращается в аммиак и метан, NCS^- — в аммиак, метан и сероводород, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ частично разлагается до углекислого газа, частично превращается в метан [162]. Таким образом, для ДКС, изученных в работах [153—163], их поведение при термическом разложении определяется природой координированного лиганда в анионной части. Следует также заметить, что, используя методику синтеза, описанную в работе [15], в [161] были получены триметаллические ДКС с анионом $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$.

Таким образом, можно предполагать, что некоторое усложнение состава координированных лигандов ДКС и изучение также газообразных продуктов термолитиза, вероятно, обещает много интересных результатов как с точки зрения внутрисферных превращений координированных лигандов, так и с точки зрения получения твердых продуктов, отличающихся от уже известных своей структурой и свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. — Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1966.
2. Gibbs W., Genth F.A. // Amer. J. Sci. — 1857. — 23. — P. 332.
3. Rogojski J.B. // J. Prakt. Chem. — 1852. — 56. — S. 496.
4. Gibbs W. // J. Prakt. Chem. — 1865. — 94. — S. 12.
5. Braun C.D. // Lieb. Ann. — 1861. — 125. — S. 183.
6. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Chrom. Teil C. 1965, Verlag Chemie GMBH Weinheim/ Bergstr. S. 21 — 107.
7. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Kobalt. Teil B. 1965, Verlag Chemie GMBH Weinheim/ Bergstr. S. 46 — 245.
8. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Iridium. 1939, Verlag Chemie GMBH Weinheim/ Bergstr. S. 160.
9. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Rhodium. 1938, Verlag Chemie GMBH Weinheim/ Bergstr. S. 139.

10. Kim Jinkwon, Han Sujin, Pokhodnya K.I. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 20. – P. 6983.
11. Bernhardt P.V., Bozoglian F., Gonzalez G. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 1. – P. 74.
12. Thetiot F., Triki S., Sala Pala J., Gomez-Garcia C.J. // Synth. Metals. – 2005. – **153**, N 1-3. – P. 477.
13. Triki S., Sala-Pala J., Thetiot F. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – N 1. – P. 185.
14. Gu Jin-Zhong, Kou Hui-Zhong, Jiang Long et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – **359**, N 7. – P. 2015.
15. Jiang Long, Feng Xiao-Long, Lu Tong-Bu et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 13. – P. 5018.
16. Jiang Long, Choi Hye Jin, Feng Xiao-Long et al. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 6. – P. 2181.
17. Gu Zhi-Guo, Yang Qiao-Fang, Zuo Jing Lin et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – **359**, N 11. – P. 3790.
18. Shen Xiao-Ping, Gao Song, Yin Gui et al. // New J. Chem. – 2004. – **28**, N 8. – P. 996.
19. Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 7. – С. 483.
20. Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2006. – № 11. – С. 1875.
21. Brylev K.A., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, Прил. – С. S127.
22. Rebilly J.-N., Catala L., Riviere E. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 23. – P. 8194.
23. Ni Zhong-Hai, Kou Hui-Zhong, Zheng Lei et al. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 13. – P. 4728.
24. Ni Zhong-Hai, Kou Hui-Zhong, Zhang Li-Fang et al. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 26. – P. 9631.
25. Wang Shi, Ferbinteanu M., Yamashita M. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 3. – P. 610.
26. Zhan Shu-zhong, Yu Kai-bei, Liu Jiang // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – **9**, N 10. – P. 1007.
27. Mal'arova M., Travnicek Z., Zboril R. et al. // Polyhedron: Intern. J. Inorg. and Organometal. Chem. – 2006. – **25**, N 15. – P. 2935.
28. Matikova-Mal'arova M.M., Černak J., Massa W., Varner F. // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – **362**. – P. 443.
29. Withers J.R., Ruschman Ch., Parkin S., Holmes S.M. // Polyhedron: Int. J. Inorg. Organomet. Chem. – 2005. – **24**, N 14. – P. 1845.
30. Lim Jeong Hak, Kang Jun Sung, Kim Hyoung Chan et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 19. – P. 7821.
31. Zhou Hui-Bo, Yu Li-Hua, Liao Dai-Zheng. // J. Chem. Crystallogr. – 2006. – **36**, N 1. – P. 13.
32. Potocnak I., Vavra M., Cizmar E. et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – **179**, N 7. – P. 1965.
33. Topolski A., Kita P. // Pol. J. Chem. – 2008. – **82**, N 3. – P. 631.
34. Zhou Huajun, Lachgar A. // Crystal Growth and Des. – 2006. – **6**, N 10. – P. 2384.
35. Venkatakrishnan T.S., Rajamani R., Ramasesha S., Sutter J.-P. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 23. – P. 9569.
36. Venkatakrishnan T.S., Desplanches C., Rajamani R. et al. // Inorg. Chem. – 2008. – **47**, N 11. – P. 4854.
37. Yuhua Feng, Chao Wang, Gongfeng Xu et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2008, N 11. – P. 341.
38. Misra Ph., Koner R., Nayak M. et al. // Acta Crystallogr. C. – 2007. – **63**, N 10. – P. m440.
39. Darensburg D.J., Joder J.C., Holtcamp M.W. et al. // Inorg. Chem. – 1996. – **35**, N 16. – P. 4764.
40. Кропачева Т.Н., Корнев В.И., Логинов Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – № 10. – С. 2281.
41. Doyle R.P., Nieuwenhuysen M., Kruger P.E. // Dalton Trans.: An International J. of Inorg. Chemistry. – 2005. – N 23. – P. 3745.
42. Chen Peng, Li Jiyang, Xu Jun et al. // Solid State Sci. – 2009. – **11**, N 3. – P. 622.
43. Ruiz J., Santana M., Lozano A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 15. – P. 3049.
44. He Feng, Tong Ming-Liang, Chen Xiao-Ming // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 23. – P. 8285.
45. Chikamoto Yu., Kawamoto T., Igashira-Kamiyama A., Konno Takumi // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 5. – P. 1601.
46. Liang Jing, Li Jiyang, Yu Jihong et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – **179**, N 7. – P. 1977.
47. Tomkiewicz A., Mrozinski J., Korybut-Daszkiewicz B. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – **358**, N 6. – P. 2135.
48. Tomkiewicz A., Mrozinski J., Brudgam I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005, N 9. – P. 1787.
49. Цабель М., Павловский В.И., Позняк А.И. // Журн. неорганич. химии. – 2006. – **51**, № 5. – С. 810.
50. Sharma N.B., Shahani J., Aggrawal R., Singh A. // Transit. Metal. Chem. – 2006. – **31**, N 7. – P. 882.
51. Jovito R., Neves A.J., Lanzzaster M. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – **8**, N 3. – P. 323.
52. Song Hyon Min, Hong Jung Hoon, Lee Yong Bok et al. // Chem. Commun. – 2006. – N 12. – P. 1292.
53. Cuevas A., Kremer C., Hummert M. et al. // Dalton Trans.: An Intern. J. Inorg. Chem. – 2007. – N 3. – P. 342.
54. Wang Qing-Lun, Zhu Li-Na, Liao Dai-Zheng et al. // J. Mol. Struct. – 2005. – **754**, N 1-3. – P. 10.
55. Golchoubian H., Baktash E., Welter R. // Inorg. Chem. Commun. – 2007. – **10**, N 9. – P. 1035.
56. Nayak M., Koner R., Lin Hsin-Huang et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 26. – P. 10764.
57. Tabeya Toshihiro, Abe Masaaki, Sasaki Yoichi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2006. – **79**, N 9. – P. 1398.

58. Chandrasekhar V., Randian B.M., Azhakar R. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**, N 13. – P. 5140.
59. Aronica Ch., Pilet G., Chastanet G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – **45**, N 28. – P. 4659.
60. Zhao Ziao-Qing, Zhao Bin, Ma Yue et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**, N 15. – P. 5832.
61. Aronica Ch., Chastanet G., Pilet G. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**, N 15. – P. 6108.
62. Agra F.M.A.M., Jamhour R.M.A.Q. // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 5. – С. 373.
63. Yun-Sheng Ma, Yi-Zhi Li, You Song, Li-Min Zhang // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**. – P. 4536.
64. Tomoaki Tanase, Yun J.W., Lippard S.J. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 12. – P. 3585.
65. Amitsuka Takahiko, Seino Hidetake, Hidai Masanobu, Mizobe Yasushi // *Organometallics.* – 2006. – **25**, N 12. – P. 3034.
66. Гуцин А.Л., Коваленко К.А., Соколов М.Н. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2007, № 9. – С. 1639.
67. Гуцин А.Л., Коваленко А., Соколов М.Н. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2007, № 9. – С. 1645.
68. Mathoniere C., Nuttall C.J., Carling S.G., Day P. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 5. – P. 1201.
69. Артемкина С.Б., Наумов Н.Г. Миронов Ю.В. и др. // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 12. – С. 883.
70. Юсенко К.В., Байдина И.А., Шушарина Е.А., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 1. – С. 178.
71. Шушарина Е.А., Юсенко К.В., Куратьева Н.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 2. – С. 387.
72. Barber D.E., Bryan R.F., Sabat M. et al. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 16. – P. 4635.
73. Saysell D.M., Lamprecht G.J., Darkwa J., Sykes A.G. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 16. – P. 5531.
74. Saysell D.M., Sykes A.G. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 16. – P. 5536.
75. Saysell D.M., Borman C.D., Chee-Hun Kwak, Sykes A.G. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 1. – P. 173.
76. Малиновский С.Т., Корочану Э.Б., Болога О.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 3. – С. 548.
77. Рижя А.П., Корочану Э.Б., Болога О.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 6. – С. 1197.
78. Burns M.C., Tershansy M.A., Ellsworth J.M. et al. // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**, N 26. – P. 10437.
79. Bala R., Sharma R.P., Sharma R., Kariuki B.M. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – **9**, N 8. – P. 852.
80. Shaviv R., Redmond M.E., Carlin R.L. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**, N 10. – P. 1762.
81. Fraser C., Johnston L., Rheingold A.L. et al. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**, N 10. – P. 1835.
82. Monzyk M.M., Holwerda R.A. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**, N 10. – P. 1969.
83. Escuer A., Vicente R., Ribas J. et al. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**, N 12. – P. 2627.
84. Gatteschi D., Sessoli R., Plass W. et al. // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 7. – P. 1926.
85. Carp O., Patron L., Reller A. // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – **101**, N 1. – P. 142.
86. Кукушкин Ю.Н., Буданова В.Ф., Седова Г.Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981.
87. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Партиев Н.А. Термолиз координационных соединений. – Ташкент: Фан, 1986.
88. Николаев А.Н., Рубинштейн А.М. // *Изв. Сектора платины.* – 1948. – **21**. – С. 126.
89. Смирнов И.И., Рюмин А.И., Чумаков В.Г., Волкова Г.В. // *Журн. неорган. химии.* – 1981. – **26**, № 8. – С. 2249.
90. Смирнов И.И., Рюмин А.И., Чумаков В.Г., Волкова Г.В. // *Журн. неорган. химии.* – 1981. – **26**, № 8. – С. 2178.
91. Шубочкин Л.К., Большакова Л.Д., Шубочкина Е.Ф. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1986. – **12**, № 3. – С. 372.
92. Шубочкин Л.К., Большакова Л.Д., Шубочкина Е.Ф. // *Журн. неорган. химии.* – 1989. – **34**, № 1. – С. 255.
93. Большакова Л.Д., Ларин Г.М., Минин В.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1992. – **37**, № 7. – С. 1542.
94. Большаков А.М., Лапкин В.В., Большакова Л.Д. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1994. – **39**, № 9. – С. 1464.
95. Вальковский М.Д., Большакова Л.Д., Лапкин В.В. // *Журн. неорган. химии.* – 1996. – **41**, № 2. – С. 224.
96. Большакова Л.Д., Лапкин В.В. // *Журн. неорган. химии.* – 1997. – **42**, № 9. – С. 1497.
97. Большакова Л.Д., Лапкин В.В. // *Журн. неорган. химии.* – 1998. – **43**, № 1. – С. 76.
98. Кокунова В.Н., Кравченко В.В // *Координац. химия.* – 1997. – **23**, № 9. – С. 686.
99. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Филатов С.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1996. – **41**, № 5. – С. 770.
100. Корнев С.В., Алексеев В.И., Громилов С.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1999. – **44**, № 9. – С. 1504.
101. Корнев С.В., Солодовников С.Ф., Филатов С.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2000. – **45**, № 1. – С. 26.

102. Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 2. – С. 417.
103. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Юсенко К.В., Шубин Ю.В. // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 5. – С. 381.
104. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 1. – С. 70.
105. Губанов А.И., Громилов С.А., Корнев С.В., Венедиктов А.Б. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 7. – С. 537.
106. Громилов С.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 568.
107. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 527.
108. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 693.
109. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 699.
110. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корнев С.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 749.
111. Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2002. – **47**, № 11. – С. 1812.
112. Шубин Ю.В., Корнев С.В., Юсенко К.В. и др. // Изв. РАН, Сер. хим. – 2002. – № 1. – С. 39.
113. Губанов А.И. Двойные комплексы с тетраминными катионами — предшественники металлических порошков: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2002.
114. Корнев С.В. Синтез, строение и физико-химические свойства двойных комплексных солей платиновых металлов с аммиаком и галогенид-ионами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
115. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58.
116. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 74.
117. Корнев С.В., Громилов С.А., Губанов А.И., Венедиктов А.Б. // Координац. химия. – 2003. – **29**, № 3. – С. 234.
118. Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А., Шубин Ю.В. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 3. – С. 407.
119. Венедиктов А.Б., Корнев С.В., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 3. – С. 448.
120. Корольков И.В., Губанов А.И., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 492.
121. Корольков И.В., Громилов С.А., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1095.
122. Задесенец А. В., Венедиктов А. Б., Корнев С. В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1133.
123. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 12. – С. 1959.
124. Юсенко К.В., Шубин Ю.В., Скрыбина О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 4. – С. 573.
125. Задесенец А.В., Храненко С.П., Шубин Ю.В. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 5. – С. 389.
126. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503.
127. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 114.
128. Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 385.
129. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 282.
130. Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 530.
131. Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 618.
132. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 3. – С. 421.
133. Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 4. – С. 556.
134. Мартынова С.А., Юсенко Л.В., Корольков И.В., Громилов С.А. // Координац. химия – 2007. – **33**, № 7. – С. 541.
135. Юсенко К.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 10. – С. 1589.

136. *Yusenko K.V., Filatov E.Yu., Vasilchenko D.B.* // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2007. – **26**. – S. 289.
137. *Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В. и др.* // Тез. докл. 4 Нац. кристаллохим. конф. – Черноголовка, 2006. – С. 171.
138. *Байдина И.А., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В.* // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – Одесса, 2007. – С. 284.
139. *Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Шубин Ю.В., Корнев С.В.* // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – Одесса, 2007. – С. 123.
140. *Викулова Е.С., Юсенко К.В., Венедиктов А.Б. и др.* // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – Одесса, 2007. – С. 343.
141. *Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А.* // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – Одесса, 2007. – С. 632.
142. *Gubanov A.I., Kuratieva N.V.* // *Acta Crystallogr.* – 2007. – **C63**. – P. 183.
143. *Zadesenets A.V., Filatov E.Yu., Yusenko K.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – **361**. – P. 199.
144. *Задесенец А.В.* Синтез и физико-химическое исследование комплексных солей — предшественников ультрадисперсных металлических порошков, содержащих Pt, Pd и некоторые благородные металлы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2008.
145. *Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В.* // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 11. – С. 1844.
146. *Куц Л.А., Шилов Г.В., Ильин М.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2008. – № 3. – С. 545.
147. *Костин Г.А., Бородин А.О., Шубин Ю.В. и др.* // Координац. химия. – 2009. – **35**, № 1. – С. 57.
148. *Юсенко К.В.* Двойные комплексные соли гексахлоро-(бромо)металлатов(IV) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентаминов родия(III) и иридия(III): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005.
149. *Плюснин П.Е.* Синтез и физико-химическое исследование двойных комплексных солей тетрахлорометаллатов Pd(II), Pt(II) и Au(III): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
150. *Филатов Е.Ю.* Получение и рентгенографическое исследование наноразмерных биметаллических порошков, содержащих платиновые металлы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
151. *Шубин Ю.В.* Формирование и структурно-фазовые превращения наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
152. *Печенюк С.И.* Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах. – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1991.
153. *Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И. и др.* // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 12. – С. 912.
154. *Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Домонов Д.П., Михайлова Н.Л.* // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 8. – С. 597.
155. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Рогачев Д.Л., Беляевский А.Т.* // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 7. – С. 1110.
156. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Беляевский А.Т.* // Деп. В ВИНТИ 28.05.2007, № 576-B2007.
157. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Михайлова Н.Л., Беляевский А.Т.* // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 7. – С. 1104.
158. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Беляевский А.Т.* // Деп. в ВИНТИ 31.07.2007, № 797-B2007
159. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Беляевский А.Т.* // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 8. – С. 1313.
160. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Аведисян А.А.* // Тез. докл. XXIV Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – СПб., 2009. – С. 522.
161. *Домонов Д.П.* Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
162. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Аведисян А.А., Икорский С.В.* // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 5. – С. 788.