

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ РФЭС ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
И ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ИРИДИЯ
В СВОБОДНОМ И ЗАКРЕПЛЕННОМ БИЯДЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$**

Р.И. Квон, А.В. Нартова, Л.М. Ковтунова, В.И. Бухтияров

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nartova@catalysis.ru

Статья поступила
05.12.2022

С доработки
05.12.2022

Принята к публикации
14.12.2022

Методом РФЭС исследованы изменения состава и электронного состояния иридия в комплексе $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, индуцированные воздействием рентгеновского излучения и окислением кислородом воздуха.

DOI: 10.26902/JSC_id106142
EDN: LWSDMR

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, металлоорганический комплекс иридия, одноцентровый катализатор.

ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с появления первых коммерческих электронных спектрометров (конец 1970-х—начало 1980-х гг.) широко используется в исследованиях химического состава и электронного состояния элементов, присутствующих на поверхности образцов катализаторов. И если первые экспериментальные работы проводились на массивных образцах — фольгах и монокристаллах каталитически активных металлов, то с параллельным развитием двух тенденций — запроса практиков на изучение реальных нанесенных металлических катализаторов и разработкой разнообразных и все более чувствительных инструментальных методов анализа — интересы исследователей сместились в сторону приготовления и изучения частиц металла сверхмалого размера [1, 2]. Указанное привело к заметному различию в получаемой информации. В ранних исследованиях информация относилась к высокоупорядоченной поверхности, каждый атом которой имел идентичные свойства, в том числе энергетику взаимодействия с адсорбатом, определяемую его электронной структурой. Для металлических частиц нанометрового масштаба (особенно при размерах ~2—5 нм) характерно одновременное присутствие атомов с заметно различающимися величинами энергии взаимодействия с адсорбатами, что обусловлено различиями в структуре ближайшего окружения (координационное число, симметрия и т.д.), зависящими от размера кластеров. При проведении теоретических расчетов (например, методом функционала плотности) обычно ограничиваются несколькими объектами с фиксированными размером (числом атомов) и структурой/симметрией и описывают конечный набор различных типов атомов (на террасе, на ребре, угловой) и локализации адсорбата (на вершине, мостиковый, трехцентровый и т.п.). Для специалистов в области РФЭС, экспериментально изучающих образцы нанесенных металлических наночастиц на различных типах носителей, такое упрощение малопродуктивно, поскольку:

- приготовленные катализаторы с наночастицами активного компонента имеют непрерывное (и, зачастую, достаточно широкое) распределение частиц по размерам;
- используемые способы приготовления и активации катализаторов подразумевают наличие дефектов состава, структуры и электронного состояния металла в наночастицах;
- влияние взаимодействия наночастицы с носителем привносит дополнительную неопределенность при интерпретации спектроскопической информации.

Отдельного внимания при этом требует учет воздействия рентгеновского излучения на химическое состояние элементов и состав поверхностного слоя: требуется проведение дополнительных экспериментов по исследованию этого влияния и подбору режимов записи спектров [3].

В связи со сказанным идея приготовления и исследования катализатора с заранее заданным гомогенным (одно- или биатомным) распределением активного компонента, значительной загрузкой металла и его локализацией на внешней поверхности носителя оказалась весьма привлекательной не только для экспертов в области приготовления катализаторов, но и для специалистов по инструментальным методам анализа. Такими объектами являются так называемые одноцентровые катализаторы, которые получают при иммобилизации гомогенных металлокомплексных катализаторов на поверхности пористого носителя через линкерные группы, «привитые» на поверхности пористого носителя (силикагеля) и формирующие самособирающийся монослой (Self Assembled Layer).

Комплекс $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (где COD — *цис*, *цис*-1,5 циклооктадиен) широко используется в гомогенном катализе как предшественник катализаторов алкилирования, полимеризации и др. [4–6]. Закрепленный на 2-дифенилфосфиноэтил-модифицированном силикагеле ($\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{-(SiO}_2)_n$), он выступает близким аналогом гомогенного катализатора Васка. Известно, что в иммобилизованном состоянии такой комплекс показывает хорошую активность и селективность [7] в реакции стереоселективного парного присоединения водорода по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, востребованной в области тонкого органического и фармакологического синтеза [8].

Однако публикации по использованию именно метода РФЭС для изучения и самого по себе иридиевого комплекса в свободном состоянии, и, тем более, иммобилизованных на силикагеле комплексов практически отсутствуют. Вероятно, в значительной степени такой дефицит внимания к данному соединению объясняется результатами, представленными в недавней работе [9], посвященной разрушительному воздействию рентгеновского излучения на состав $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (упрощенная нотификация, подчеркивающая димерный характер комплекса): продемонстрировано существенное (до 25 %) падение сигнала $\text{Cl } 2p$ за 36 ч рентгеновского облучения AlK_{α} , и сделан вывод об индуцированном облучением удалении части ионов хлора с искажением структуры комплекса и частичным восстановлением ионов Ir^{1+} до металлического состояния.

Тем не менее, было бы важно оценить применимость и возможности метода РФЭС при исследованиях состояния активного компонента в составе одноцентровых катализаторов нового типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез одноцентрового катализатора. Навески модифицированного носителя 0.5 г $\text{SiO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{P(Ph)}_2$ (Sigma Aldrich, 538019, размер гранул 33–76 мкм, содержание функциональных групп 0.7 ммоль/г) и 0.15 г биядерного комплекса иридия (I) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ («красная форма» (ruby form) Stem Chemicals, 77-0400, 99 %) помещали в колбу Шленка и сушили в вакууме 30 мин. Затем добавили предварительно обезгаженный и обезвоженный бензол (АО «База №1 Химреактивов», ЧДА). Реакционную смесь оставили при перемешивании на сутки. Далее осадок отфильтровали, промыли бензолом, этанолом и сушили в вакууме 4 ч. Содержание Ir составило 3.25 % (анализ выполнен на рентгеноспектральном флуоресцентном анализаторе ARL PERFORM[™]X с Rh анодом рентгеновской трубки).

РФЭС. Исследования проводили на фотоэлектронном спектрометре PHOIBOS-150/MCD-9 (SPECS Surface Nano Analysis GmbH) с использованием немонахроматизированного излучения

$\text{MgK}\alpha$ мощностью 40—200 Вт. Перед проведением измерений энергетическая шкала спектрометра откалибрована по положениям линий $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.7 эВ). Образцы закреплялись на штатном держателе вдавливанием в проводящий медный скотч 3М™ без дополнительного растирания. Давление остаточных газов в камере анализатора в ходе записи спектров не превышало $3 \cdot 10^{-7}$ Па. Атомное отношение Ir/Cl определялось из спектров, записанных с энергией пропускания (HV) = 50 эВ в течение 5—10 мин перед записью прецизионных линий (HV = 10 эВ, полная ширина на полувысоте пика $\text{Au } 4f_{7/2}$ = 0.93 эВ) продолжительностью 60—90 мин. Для проведения количественного анализа использовались атомные отношения, рассчитываемые как отношения интенсивностей основных линий элементов к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора [10]. Обработка спектров выполнялась в программном пакете XPSPeak 4.1. Ошибка измерений интенсивности сигналов не превышала 10 %, положения пиков на шкале энергий связи — 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде, чем приступить к идентификации состояний иридия в образце иммобилизованного катализатора, был проведен анализ спектров линий Ir 4f, Cl 2p, C 1s и O 1s для растертых и загруженных без контакта с атмосферой гранул исходного биядерного комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Спектры линии Ir 4f для такого образца представлены на рис. 1. Видно, что можно идентифицировать два состояния иридия. Основное — ион Ir^{1+} в составе исходного комплекса — имеет энергию связи ($E_{\text{св}}$) линии Ir 4f_{7/2} 61.3 эВ, что хорошо совпадает со значением, представленным в [9]. Второе состояние с $E_{\text{св}}$ Ir 4f_{7/2} 60.9 эВ ее авторы относят к «восстановленному» (в результате элиминирования части анионов хлора) иридию. В наших условиях измерение проводилось при сходных значениях мощности облучения образцов, но представлены результаты 1—2 ч съемки: по количественному анализу данных РФЭС потери хлора незначительны. При этом дополнительное состояние иридия имеет значение $E_{\text{св}}$, равное 59.8 эВ. Однако, в отличие от условий [9], запись спектров проводилась без использования нейтрализатора поверхностного заряда. Как оказалось, спектр линии C 1s также имеет хорошо выраженную компоненту со стороны меньших значений энергии связи (рис. 1), причем смещенную на такую же величину — 1.5 эВ. Аналогичный эффект наблюдается и для спектров линий Cl 2p и O 1s (не показаны). При уменьшении мощности рентгеновского источника с 150 Вт до 50 Вт смещение низкоэнергети-

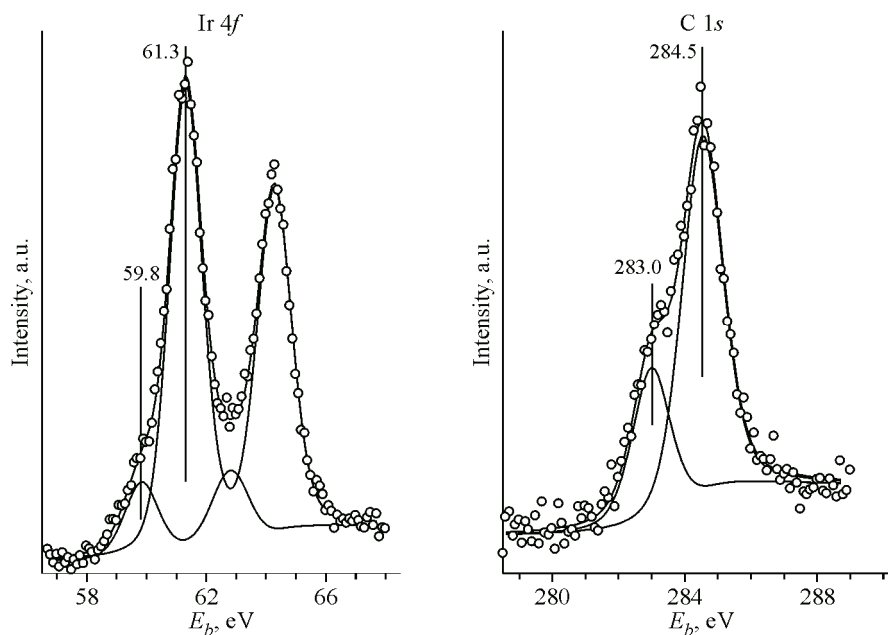


Рис. 1. Спектры линий Ir 4f и C 1s для растертых гранул комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

Атомные отношения элементов на поверхности образцов

Образец	Cl/Ir	C/Ir	O/Ir
Растертые гранулы комплекса	0.93	9.2	0.49
Гранулы комплекса без растирания	1.01	9.0	1.6
Растертые гранулы комплекса			
после облучения и хранения на воздухе в течение 7 сут.	0.98	11.9	3.0
без облучения и после хранения на воздухе в течение 7 сут.	0.97	10.4	2.0
Закрепленный на силикагеле комплекс	0.89	35.7	— ^{#1}

^{#1} Из-за подавляющего вклада от кислорода в SiO₂ не имеет практического значения.

ческих компонент в спектрах Ir 4f и C 1s снижается до 1.2 эВ. Это означает, что под воздействием рентгеновского излучения действительно происходит частичное восстановление биядерного комплекса [Ir(COD)Cl]₂, но (по крайней мере, при начальных временах экспозиции) такое восстановление не приводит к его разрушению: за исключением инструментальных эффектов, состав комплекса и электронное состояние его элементов отвечает априорным ожиданиям (таблица).

Как видно из таблицы, при закреплении комплекса на слое линкера атомные соотношения Ir к Cl и C сохраняются близкими к стехиометрическому. Последующее сравнение спектров Ir 4f комплекса со спектрами иммобилизованного катализатора показывает, что ширина пиков иридия для гомогенизированного закреплением комплекса заметно выше, чем в массивном порошковом образце. Это означает, что иридий в составе катализатора находится более чем в одном электронном или координационном состоянии. Разложение спектра Ir 4f на два дублета (рис. 2) показывает, что до 12 % иридия находится в состоянии с $E_{\text{св}}$ (Ir 4f_{7/2}) = 62.6 эВ. Доминирующее состояние с $E_{\text{св}}$ = 61.3 эВ, очевидно, относится к иону иридия в составе комплекса, закрепленного через линкер. Для идентификации второго состояния можно привлечь результаты [11], где сообщается о получении производного комплекса обработкой [Ir(COD)Cl]₂ воздухом в растворе дихлорметана. При этом происходит окисление Ir¹⁺ до Ir³⁺ с введением в исходное лигандное окружение двух дополнительных членов — OH⁻ и O²⁻. Можно предположить, что при хранении образца иммобилизованного комплекса в контакте с атмосферой происходит час-

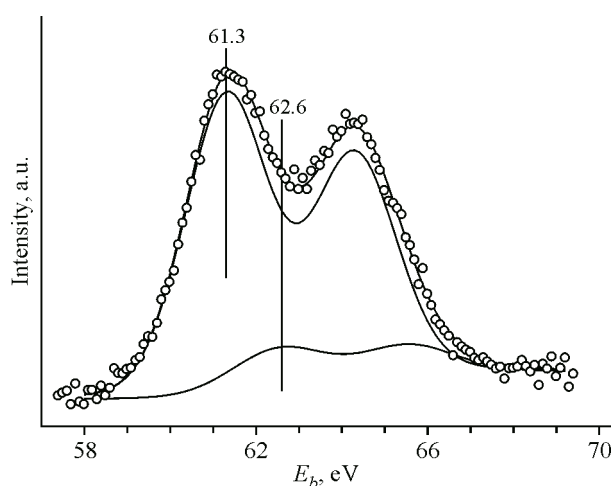


Рис. 2. Спектр Ir 4f иридия в составе иммобилизованного комплекса [Ir(COD)Cl]₂ (сплошными линиями показаны компоненты деконволюции спектра)

точное окисление иона иридия и «доставление» лигандного окружения введением дополнительных катионов.

Для проверки этого предположения дополнительно было выполнено спектроскопическое сравнение представленных образцов со следующими:

- с поверхностью исходных гранул комплекса (хранившихся в воздушной атмосфере);
- поверхностью растертого в порошок комплекса после записи РФЭС и хранения на воздухе 7 суток;
- поверхностью растертого в порошок комплекса, не подвергавшегося облучению мягким рентгеновским излучением и хранившегося на воздухе 7 суток.

Как видно из таблицы, воздействие воздуха действительно приводит к увеличению относительного содержания углерода и кислорода на поверхности образцов, причем растертый комплекс подвергается более глубокому воздействию, а предварительно частично восстановленный растертый комплекс наиболее уязвим для воздушной обработки. Сравнение формы спектров Ir 4f образцов, подвергшихся воздействию окружающей атмосферы (рис. 3), согласуется с данными количественного анализа. Разложение на два дублета, отвечающих состояниям Ir¹⁺ и Ir³⁺ ($E_{св}$ (Ir 4f_{7/2}) 61.3 эВ и 62.8 эВ), дает оценку доли трехвалентного иридия в 31 %, 53 % и 61 % для гранул, порошка и частично восстановленного под действием рентгеновского излучения порошка соответственно. Таким образом, можно идентифицировать наблюдаемую в составе иммобилизованного комплекса компоненту иридия как ион Ir³⁺, образованный спонтанным окислением одновалентного иридия, вероятно, в составе фракции комплексов с нарушенной структурой, поскольку такому окислению подвергается лишь часть закрепленных комплексов.

При этом следует отметить, что при растирании гранул коммерческого комплекса (вне зависимости от продолжительности его хранения) воспроизводится вид спектра, отвечающий не искаженному комплексу исходного состава и структуры. Это означает, что процесс окисления

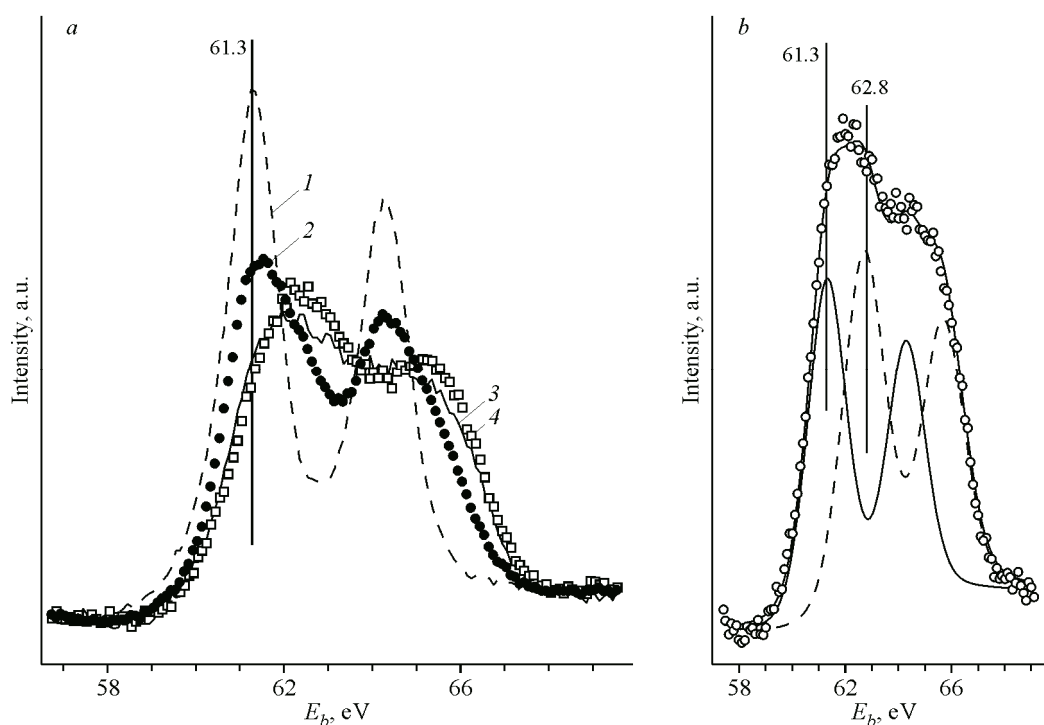


Рис. 3. Спектры Ir 4f образцов комплекса [Ir(COD)Cl]₂; порошок (1); гранулы (2); порошок после 7 суток хранения на воздухе (3); порошок после рентгеновского облучения и 7 суток хранения на воздухе (4) (a); разложение спектра для образца «после рентгеновского облучения и 7 суток хранения на воздухе» — состояние Ir¹⁺ (сплошная линия), Ir³⁺ (штриховая линия) (b)

происходит только на поверхности кристаллитов, и использование таких гранул для синтеза закрепленных на слое линкеров комплексов корректно при условии его проведения без доступа воздуха (в перчаточном боксе). Однако эффект спонтанного окисления иридия в составе комплекса накладывает дополнительные ограничения на перенос готовых образцов для последующего исследования или каталитического тестирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методом РФЭС электронных состояний иридия в составе исходного коммерческого комплекса и в образце одноцентрового катализатора, который представляет собой димеры состава $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, иммобилизованные на самособирающемся слое линкеров (2-дифенилфосфиноэтил), показало, что воздействие окружающей атмосферы, кроме прочего, приводит к существенному изменению состава и структуры в результате частичного окисления ионов иридия в составе биядерного комплекса до трехвалентного состояния. Этот результат обязательно должен учитываться при выборе протокола каталитических испытаний одноцентровых катализаторов гидрирования, приготовленных иммобилизацией комплексов иридия или родия, аналогичных исследованному.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку данных исследований, проведенных в Институте катализа СО РАН в рамках гранта № 19-13-00172-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama. *Surface Science: An Introduction*. Heidelberg: Springer, **2003**.
2. K. Hermann. *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists*, 2nd edition. Weinheim: Wiley-VCH, **2017**.
3. A.V. Nartova, L.M. Kovtunova, A.K. Khudorozhkov, K.I. Shefer, G.V. Shterk, R.I. Kvon, V.I. Bukhtiyarov. Influence of preparation conditions on catalytic activity and stability of platinum on alumina catalysts in methane oxidation. *Appl. Catal., A*, **2018**, 566, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.029>
4. K.D. Hesp, S. Tobish, M. Stradiotto. $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ as a catalyst precursor for the intramolecular hydroamination of unactivated alkenes with primary amines and secondary alkyl- or arylamines: A combined catalytic, mechanistic, and computational investigation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(1), 413–426. <https://doi.org/10.1021/ja908316n>
5. K. Taguchi, H. Nakagawa, T. Hirabayashi, S. Sakagichi, Y. Ishii. An efficient direct α -alkylation of ketones with primary alcohols catalyzed by $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{PPh}_3/\text{KOH}$ system without solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(1), 72–73. <https://doi.org/10.1021/ja037552c>
6. M. Marigo, N. Marsich, E. Farnetti. Polymerization of phenylacetylene catalyzed by organoiridium compounds. *J. Mol. Catal., A*, **2002**, 187(2), 169–177. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00270-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00270-4)
7. I.V. Skovpin, L.M. Kovtunova, A.V. Nartova, R.I. Kvon, V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptug. Anchored complexes of rhodium and iridium for the hydrogenation of alkynes and olefins with parahydrogen. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12, 3247–3253 <https://doi.org/10.1039/D1CY02258J>
8. E.V. Pokochueva, D.B. Dudari, O.G. Salnikov, I.V. Koptug. Heterogeneous catalysis and parahydrogen-induced polarization. *Chem. Phys. Chem.*, **2021**, 22(14), 1421–1440 <https://doi.org/10.1002/cphc.202100153>
9. N.K. Fernando, A.B. Cairns, C.A. Murray, A.L. Thompson, J.L. Dickerson, E.F. Garman, N. Ahmed, L.E. Ratcliff, A. Regoutz. Structural and electronic effects of X-ray irradiation on prototypical $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ catalysts. *J. Phys. Chem. A*, **2021**, 125, 7473–7488. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05759>
10. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer, **1992**.
11. F.A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer. Air oxidation of $\text{Ir}_2(\text{Cl})_2(\text{COD})_2$ revisited. The structures of $[\text{Ir}(\mu^2\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (ruby form) and its oxidation product, $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2(\mu^2\text{-OH})_2(\mu^2\text{-O})$. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 120(2), 153–157. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86102-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86102-2)