



005048429

На правах рукописи

КАБИН Евгений Владимирович

**ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРАТОКОМПЛЕКСОВ
НИТРОЗОРУТЕНИЯ В НИТРИТНО-НИТРАТНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ
РАСТВОРАХ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

17 ЯНВ 2013

Новосибирск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент, с.н.с. ИНХ СО РАН
Емельянов Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор, гл.н.с. ИНХ СО РАН
Соколов Максим Наильевич

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии НГУ
Ельцов Илья Владимирович
ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»

Ведущая организация
Федеральное государственное унитарное предприятие научно-
производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « 30 » января 2013 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан « 21 » декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук


В.А. Надолный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В среднесрочной перспективе атомной энергии пока нет достойной альтернативы. При условии неукоснительного соблюдения правил эксплуатации АЭС этот вид энергии является самым дешевым и экологически чистым. Однако устойчивое развитие атомной энергетики невозможно без решения проблемы надежной локализации отходов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), которые к тому же содержат ряд ценных в экономическом и техническом плане металлов с уникальными свойствами. Среди продуктов деления — значительное количество легких металлов платиновой группы, преимущественно в виде смеси стабильных изотопов. Из динамики накопления платиновых металлов в ОЯТ по данным МАГАТЭ следует, что к тридцатым годам нынешнего столетия в отходах ОЯТ содержится Pd, Rh и Ru станет близко к их мировым запасам. Поэтому ОЯТ рассматривается как мощный потенциальный источник запасов платиновых металлов для мировой экономики и новейшей техники.

Современные тенденции повышения экологической безопасности при обращении с высокоактивными отходами (ВАО) ОЯТ заключаются в выделении фракций долгоживущих радионуклидов (Cs/Sr, Ac/Ln, Tc и осколочных платиноидов (ОП — Ru, Rh, Pd)) для их последующей трансмутации, практического использования или захоронения. Предварительное извлечение ОП позволит исключить такие нежелательные явления, как образование летучих радиоактивных соединений рутения при остекловывании отходов и разрушающее действие дисперсных фаз ОП в стеклоподобных матрицах.

В современных схемах переработки ОЯТ основные актиноиды экстрагируют трибутилфосфатом (ПУРЕКС-процесс), а малые актиноиды и радионуклиды других фракций — фосфиноксидами (ТРУЭКС-процессы). В ходе этих процессов рутений сохраняется в высокоактивном нитратно-нитритном рафинате, что связано с его распределением по многим кинетически инертным формам в составе нитрато- и нитро- акванитрозокомплексов и значительно осложняет его выделение из ВАО. В зависимости от типа реактора, режима горения топлива и времени его хранения в литературе указываются концентрации Ru от 0,7 до 29,4 г на литр жидких отходов, причем доля неактивного рутения в азотнокислых растворах ОЯТ в несколько раз больше, чем доля его радиоактивных изотопов.

Необходимость поиска путей выделения рутения из таких растворов привела к тому, что они привлекают внимание исследователей еще с середины прошлого века. Тем не менее, технология выделения радиогенного рутения до сих пор не разработана. Это в первую очередь связано с тем, что вплоть до конца прошлого века идентификация состава комплексов рутения в таких растворах проводилась косвенными методами. При всей ценности

информации, полученной нашими предшественниками, она далеко неполна и зачастую противоречива. Испарение этих растворов приводит к выделению в твердую фазу хорошо растворимых рентгеноаморфных смесей веществ, что не позволяет использовать метод РСА для установления точного состава и строения получаемых комплексных соединений.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось выявление основных деталей механизмов образования и превращения комплексов нитрозорутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах, экстрактах, азотнокислых и аммиачных реэкстрактах, моделирующих растворы отходов переработки ОЯТ, а также разработка методов синтеза модельных нитратокомплексов нитрозорутения, установление их строения и реакционной способности.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) проведено исследование модельных нитритно-нитратных азотнокислых растворов, экстрактов и реэкстрактов методом ЯМР ^{15}N ; идентифицированы комплексные формы нитрозорутения, доминирующие в таких растворах при различной концентрации азотной кислоты и различном времени хранения растворов;

2) проведена оценка кинетических и термодинамических параметров для процессов вхождения нитрат-иона во внутреннюю координационную сферу нитрозорутения;

3) исследовано взаимодействие амино- и нитроаминокомплексов нитрозорутения с азотной кислотой; подобраны условия для синтеза модельных нитратоаминокомплексов нитрозорутения;

4) исследовано поведение модельных нитратоаминокомплексов нитрозорутения в различных растворах, определены состав, строение и физико-химические характеристики образующихся соединений;

5) исследованы процессы термического разложения нитрозокомплексов рутения, содержащих координированный аммиак и нитрат-ионы.

Научная новизна работы состоит в получении новой фундаментальной информации о комплексных формах рутения, доминирующих в нитритно-нитратных азотнокислых растворах, экстрактах и реэкстрактах; о распределении рутения по этим формам в зависимости от концентрации азотной кислоты и продолжительности выдерживания растворов; о процессах, протекающих в таких растворах, их термодинамических и кинетических характеристиках. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{15}N в этих растворах идентифицировано 17 комплексных форм рутения, причем существование 12 из них обнаружено впервые.

Методами рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА), термогравиметрического (ТГА) и синхронного термического (СТА) анализа, инфракрасной (ИК) и рентгеновской абсорбционной (ХАФС) спектроскопии, спектроскопии ЯМР (^{14}N и ^{15}N) и масс-спектрометрии исследованы процессы образования и превращений нитратоаминокомплексов нитрозорутения в

реакционных растворах и в твердом состоянии. Разработаны методы синтеза 11 новых нитрозоамминокомплексов рутения, содержащих координированный и внешнесферный нитрат-ион. Впервые установлены кристаллические структуры 9 нитрозокомплексов рутения, в том числе четырех соединений, содержащих координированные нитрат-ионы. Показано, что термолитиз этих комплексов проходит через стадию образования нитрозооксида рутения $(\text{Ru}(\text{NO}))_2\text{O}_3$, разложение которого приводит к получению высокодисперсного диоксида RuO_2 .

Практическая значимость работы состоит в получении практически важной информации о взаимопревращениях комплексных форм рутения, протекающих в нитритно-нитратных азотнокислых растворах, экстрактах и реэкстрактах, моделирующих растворы отходов переработки ОЯТ. Проведенные исследования являются фундаментальной базой для разработки методов выделения рутения из высокоактивного нитритно-нитратного рафината ПУРЕКС и ТРУЭКС-процессов.

Синтезировано 11 новых нитрозокомплексов рутения, являющихся перспективными предшественниками для получения полифункциональных фотоактивных материалов и биологически активных веществ, а также нанопорошков полиметаллических сплавов и оксидных композитов.

Получены данные по термическому анализу нитратоамминокомплексов нитрозорутения, которые позволяют создавать катализаторы на основе высокодисперсного RuO_2 , не содержащего таких каталитических ядов, как галогенид-ионы и катионы щелочных металлов.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные о превращениях нитритных и нитратных комплексов нитрозорутения в азотнокислых растворах, экстрактах и реэкстрактах;
- разработанные методы синтеза комплексов нитрозорутения; состав и строение синтезированных соединений;
- экспериментальные данные о превращениях нитрозокомплексов рутения с нитрат-ионами в растворах и в твердом состоянии.

Личный вклад автора. Весь объем экспериментальных исследований по разработке методик синтеза нитратоамминокомплексов нитрозорутения, выращиванию монокристаллов, подготовке проб для физико-химических измерений, а также интерпретация ЯМР-спектров и данных термических исследований выполнены соискателем. Автор участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных и обсуждении результатов. Подготовка публикаций по теме диссертации была проведена совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XV Международной конференции студентов, аспирантов

и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008» (Москва, 2008), на V Юбилейной молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (Озерск, 2009), на XXIV и XXV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии и I и II Молодежных школах-конференциях «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Санкт-Петербург, 2009; Суздаль, 2011), на 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2009» (Новосибирск, 2009), на 7-м семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010), на Четвертой и Пятой Российских школах по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2010, 2012), на VIII и IX Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2011, 2012).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 17 докладов.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 174 страницах, содержит 36 рисунков и 24 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (151 наименование).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы, формулируется цель исследования, приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором проведен анализ работ, посвященных состоянию рутения в модельных и реальных азотнокислых растворах переработки ОЯТ, рассмотрены известные в литературе методы синтеза нитратокомплексов рутения, а также нитро- и нитрито-комплексов нитрозорутения.

Вторая глава содержит описание методик синтеза комплексов нитрозорутения, а также оборудования, использовавшегося в работе для физико-химической характеристики соединений, растворов и образующихся газовых фаз (СНН анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрический анализ (АВГ-МС), термогравиметрический и синхронный термический анализ).

В *третьей главе* представлены результаты, полученные в работе, и проведено их обсуждение. Она разбита на две части: 1) Исследование состояния рутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах, экстрактах и резкстрактах методом ЯМР ^{15}N ; 2) Синтез, исследование строения и реакционной способности нитратных комплексов нитрозорутения.

1) Исследование состояния рутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах, экстрактах и резэкстрактах методом ЯМР ^{15}N

При отнесении сигналов в спектрах ЯМР ^{15}N мы руководствовались последовательностью их появления в ходе процесса, принципом смещения положения равновесия и однозначной связью интегральной интенсивности сигналов индивидуальных форм с их концентрацией, а также гипотезой о близком положении линий ЯМР ядер азота на одинаковых транс-координатах в разных комплексах. Поскольку каждая комплексная форма рутения в исследованной системе содержит одну координированную нитрозогруппу, относительная интенсивность сигнала от этой группы пропорциональна доле этой формы в растворе. Оценку относительного содержания комплексных форм проводили из соотношения интенсивностей сигнала соответствующей нитрозогруппы и суммарной интенсивности всех сигналов нитрозогрупп с учетом аналитических концентраций рутения.

Поведение $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$ в водных и азотнокислых растворах

В результате проведенного нами исследования установлено, что в свежеприготовленных 0,1—0,15 М водных растворах $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ (рис. 1), помимо тетранитрокомплекса нитрозорутения (I) (64%) и продукта его акватации — тринитрокомплекса $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_3(\text{OH})]^-$ (III) (12%), присутствует изомерный нитритотринитрокомплекс $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3(\text{ONO})(\text{OH})]^{2-}$ (II) (24%). Отметим, что наличие нитрито-изомеров в водных растворах нитрокомплексов рутения до настоящего времени никем не предполагалось.

Для исследования поведения $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ в азотнокислых растворах к 0,1 М водному раствору комплекса при комнатной температуре порциями добавляли 47 % H^{15}NO_3 . После каждого добавления H^{15}NO_3 дважды регистрировали спектры ЯМР ^{15}N этого раствора: непосредственно после добавления кислоты (2 ч.—1 сут.) и повторно спустя несколько десятков дней. Всего было записано более 30 спектров.

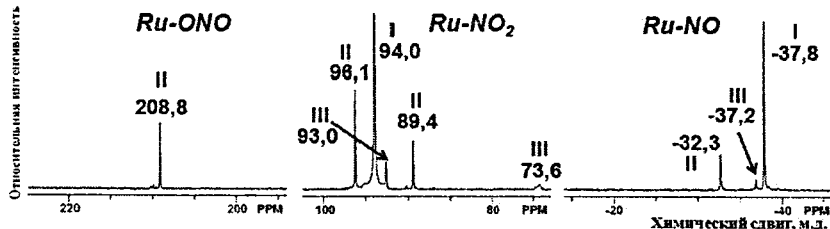


Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ^{15}N 0,1 М водного раствора $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$

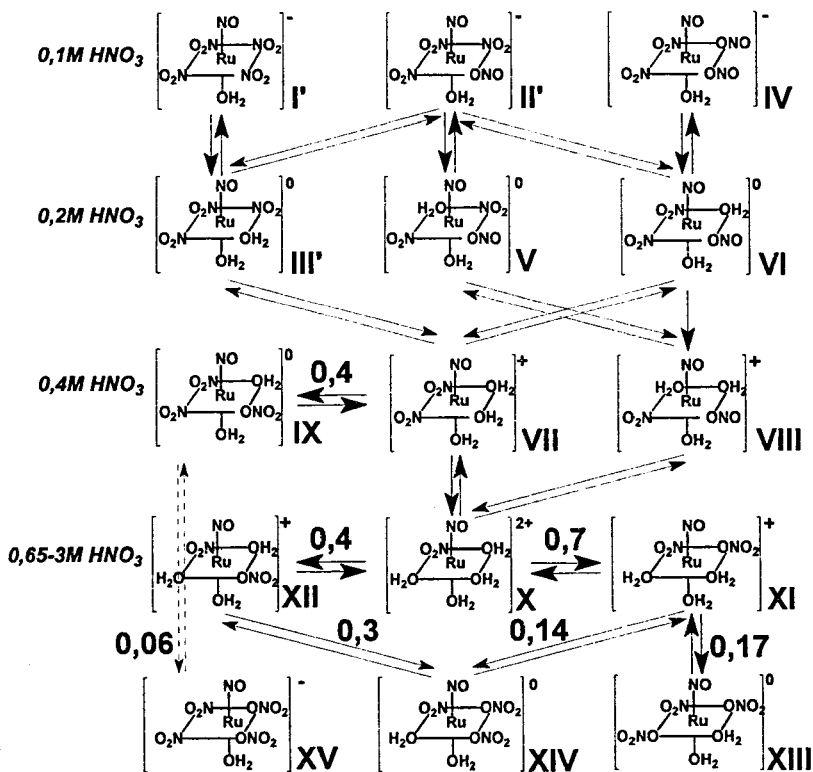
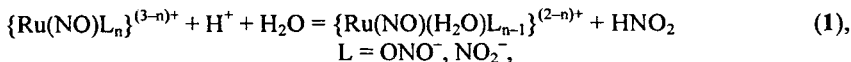


Рис. 2. Геометрическое строение комплексных форм нитрозорутения, присутствующих в нитритно-нитратных азотнокислых растворах, схема их взаимопревращений и константы равновесия для процессов образования нитратокомплексов

При незначительном подкислении водного раствора $Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)]$ азотной кислотой происходит увеличение количества комплексных форм рутения (рис. 2, рис. 3), в основном за счет нитрито-комплексов. Последующий рост кислотности среды приводит к последовательному замещению нитро- и нитритолигандов на воду:



сопровождающемуся появлением в системе комплексов рутения с координированным нитрат-ионом, доля которых становится существенной при концентрации $HNO_3 > 1$ моль/л:



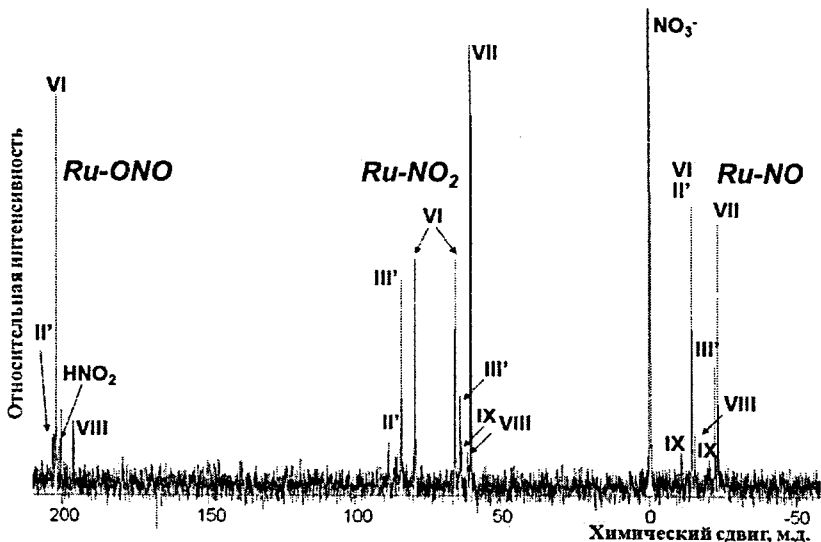


Рис. 3. Фрагмент спектра ЯМР ¹⁵N 0,1 М раствора Na₂[Ru(¹⁵NO)(¹⁵NO₂)₂(OH)] в 0,24 М Н¹⁵NO₃, зарегистрированного через 35 сут. после подкисления

Для процессов образования нитратокомплексов была проведена оценка констант равновесия. При оценке коэффициентов активности в концентрированных растворах сложного состава погрешности этой оценки слишком велики. Поэтому оценку констант равновесия мы проводили без учета ионной силы раствора. За отношение концентраций форм рутения принимали отношение интегральных интенсивностей сигналов соответствующих нитрогрупп (K*), либо отношение интегральных интенсивностей сигналов соответствующих нитрогрупп (K**). В качестве примера представлены результаты оценки константы, полученные для процесса образования [Ru(NO)(H₂O)₂(NO₂)₂(NO₃)] (форма IX) (табл. 1):

$$K_{IV}^* = \frac{I_{NO}(IX)}{I_{NO}(VII)} \cdot \frac{1}{[NO_3^-]} = 0,4 \pm 0,1, \quad K_{IV}^{**} = \frac{I_{NO_2}(IX)}{I_{NO_2}(VII)} \cdot \frac{1}{[NO_3^-]} = 0,4 \pm 0,1, (P = 0,95).$$

Полученные результаты хорошо согласуются между собой, что подтверждает правильность отнесения линий в спектрах и адекватность предложенной методики оценки константы. Отметим, что спектры каждого из растворов записывались сразу после приготовления растворов (время записи около 2 ч.) и спустя несколько десятков дней после приготовления. Рассчитанные значения констант не имеют явной тенденции к увеличению или уменьшению с увеличением времени выдерживания раствора. Это свидетельствует о том, что равновесие между этими формами устанавливается менее чем за два часа.

Таблица I

Величины констант равновесия для процесса $VII + NO_3^- = IX + H_2O$, рассчитанные из анализа спектров ЯМР азотнокислого раствора $Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)]$: а) сразу после подкисления (2 ч.), б) спустя несколько десятков дней после подкисления

$C(NO_3^-)$, моль/л	0,38	0,48	0,65	0,91	1,3	1,7	2,0	2,3	
K_{IX}^*	а	0,33	0,35	0,45	0,47	0,36	0,41	0,39	0,43
	б	0,36	0,41	0,35	0,35	0,37	0,40	—	—
K_{IX}^{**}	а	—	0,36	0,41	0,36	0,36	0,41	0,37	0,43
	б	—	0,41	0,42	0,43	0,42	0,37	0,43	—

Динамика изменения состава растворов по мере увеличения концентрации азотной кислоты и времени хранения исследованных растворов приведена на рис. 4. В слабокислых растворах ($C_{HNO_3} < 0,25$ моль/л), доминируют нитро- и нитритонитрокомплексы, содержащие 4 и 3 координированных нитрит-иона (формы II', III', VI). Отметим, что доли нитритонитрокомплексов в этих растворах оказываются выше, чем доли соответствующих им нитро-изомеров. При концентрации HNO_3 от 0,4 до 1,7 моль/л подавляющая часть рутения присутствует в растворе в форме *гран*- $[Ru(NO)(H_2O)_3(NO_2)_2]^+$ (форма VII). Зависимость содержания этой формы в растворе от его кислотности проходит через максимум при $C_{HNO_3} = 0,6—0,7$ моль/л. Снижение доли этой формы при повышении концентрации азотной кислоты связано с вхождением нитрат-иона во внутреннюю сферу динитрокомплекса (форма IX). В растворах с $C_{HNO_3} > 1,5$ моль/л, выдержанных в отсутствие свободной азотистой кислоты в течение нескольких месяцев, доли динитро- и моонитрокомплексов, содержащих координированные молекулы воды и нитрат-ионы, оказываются сопоставимыми.

С целью установления возможности полного удаления координированного нитрит-иона в открытой системе был зарегистрирован спектр ЯМР ^{15}N азотнокислого раствора $Na_2[Ru(^{15}NO)(^{15}NO_2)_4(OH)]$, хранившегося 3 г. в частичном контакте с воздухом. Состав раствора на момент регистрации спектра: $C_{Ru} = 0,3$ моль/л, $C_{HNO_3} = 10$ моль/л. Спектр этого раствора не содержит сигналов HNO_2 и координированных нитрит-ионов, что свидетельствует о количественной денитрации комплексов (рис. 5). Из анализа спектра следует, что доминирующими формами рутения в таком растворе являются моно- и динитратоакванитрозокомплексы:



Грубая оценка константы этого равновесия дает величину 0,12.

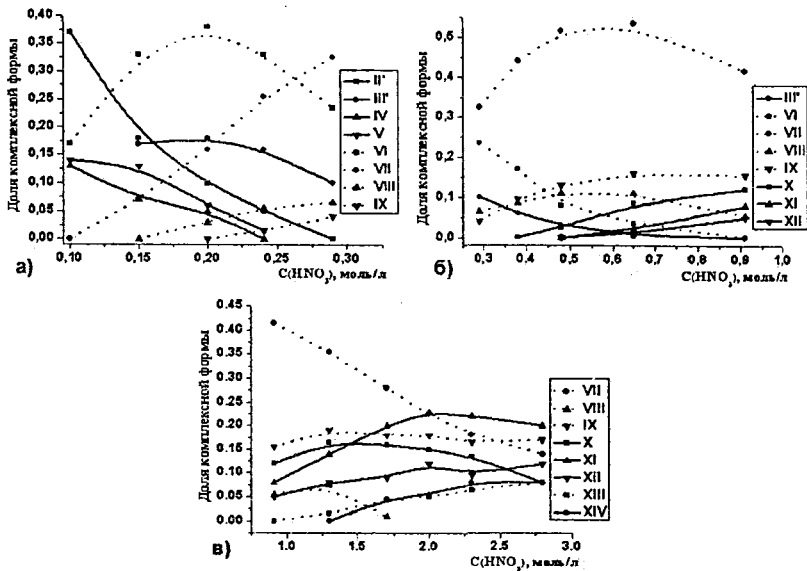


Рис. 4. Распределение рутения по комплексным формам в нитритно-нитратных азотнокислых растворах по данным ЯМР ^{15}N : а) $C_{\text{HNO}_2} = 0,1-0,3$ моль/л,

б) $C_{\text{HNO}_2} = 0,3-0,9$ моль/л, в) $C_{\text{HNO}_2} = 0,9-2,8$ моль/л

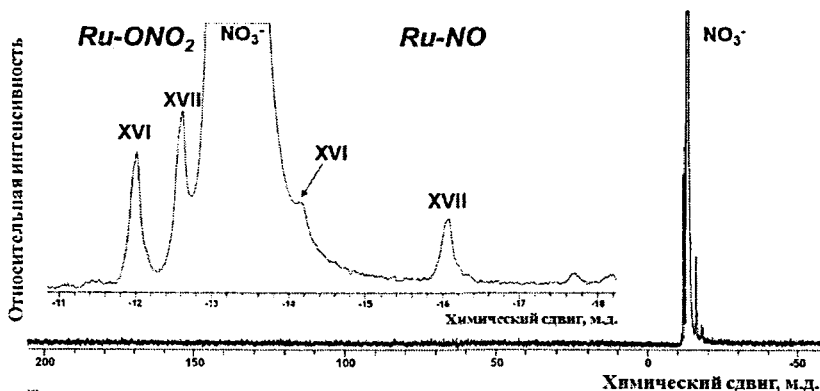


Рис. 5. Фрагмент спектра ЯМР ^{15}N 0,3 М раствора $\text{Na}_2[\text{Ru}(^{15}\text{NO})(^{15}\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ в 10 М H^{15}NO_3 , выдержанного 3 г.

**Состояние рутения в экстракте, рафинате, азотнокислом и аммиачном
резэкстрактах гетерометаллических комплексов
 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$ с Zn^{2+}**

Для исследования процессов экстракции и последующей резэкстракции комплексов был приготовлен раствор, содержащий 0,15 моль/л $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ и 0,27 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Экстракцию проводили равным объемом 0,25 М раствора трис-*n*-октилфосфиноксида (ТОФО) в гексане через 1 сут. после приготовления исходного раствора. При таком соотношении ТОФО/Ru за одну ступень экстрагируется около 63 % Ru (при избытке ТОФО – более 99 %). Комплексы из органической фазы резэкстрагировали (во всех случаях > 99 % Ru за одну ступень) через 2 ч. после экстракции 3 М и 6 М растворами H^{15}NO_3 , а также $\text{NH}_3(\text{конц.})$. Спектры ЯМР ^{15}N исходного водного раствора, экстракта и рафината регистрировали через 2 ч. после приготовления, а спектры резэкстрактов – через 2 ч., 7 сут., 2 и 6 мес.

Добавление $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ к водному раствору $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ приводит к заметному смещению положений сигналов в спектре ЯМР ^{15}N (рис. 1, рис. 6). В спектре экстракта смещения сигналов проявляются в еще большей степени, при этом сигналы формы III в экстракте отсутствуют. Причиной смещения сигналов в спектрах является образование гетероядерных комплексов I/Zn и II/Zn ($[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_{4-n}\text{L}^1(\mu\text{-NO}_2)_{n-1}(\mu\text{-OH})\text{Zn}(\text{L}^2)_n]$, $\text{L}^1 = \text{NO}_2^-, \text{ONO}^-$) как в водной ($\text{L}^2 = \text{H}_2\text{O}$, $n = 2$), так и в органической фазе ($\text{L}^2 = \text{ТОФО}$, $n = 2, 3$). Рафинат содержит исходные комплексные формы: I (66 %), II (24 %) и III (10 %).

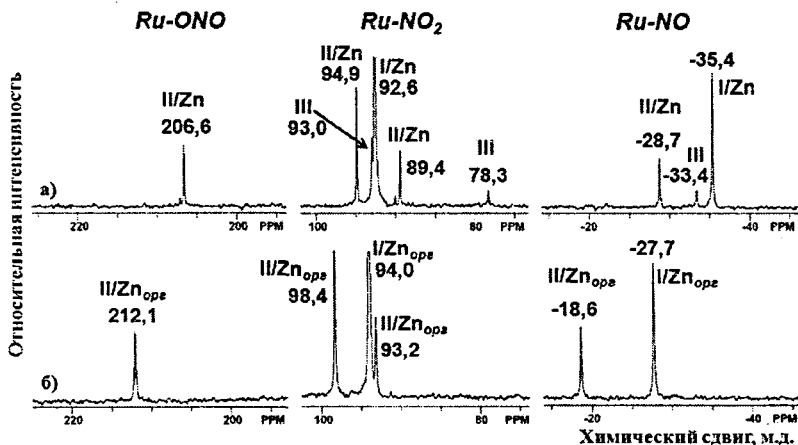


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР ^{15}N : а) водного раствора $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ с $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, б) экстракта Ru/Zn-комплексов в гексане

При реэстракции азотной кислотой тетранитрокомплексы рутения разрушаются, и в азотнокислых реэстрактах (рис. 7, табл. 2) доминирующими формами являются *гран*-динитронитрозокомплексы $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_{3-k}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_k]^{(1-k)+}$ ($k = 0-2$) (формы VII, IX, XV):

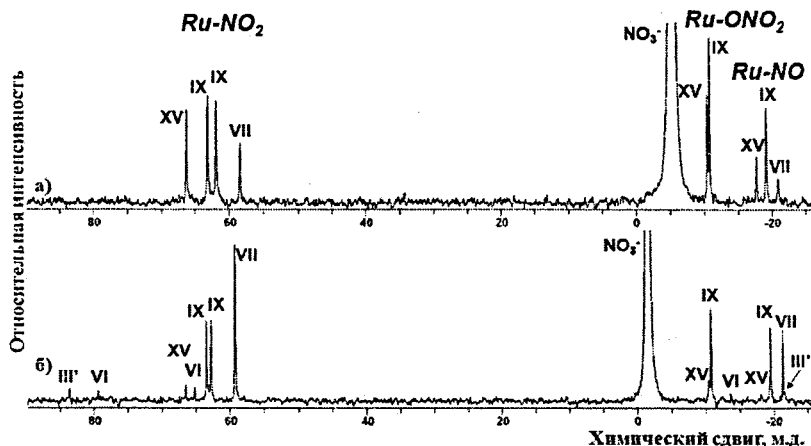
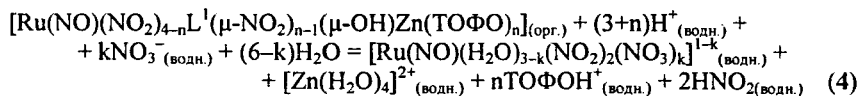


Рис. 7. Фрагменты спектров ЯМР ^{15}N азотнокислых реэстрактов зарегистрированные через 2 ч. после реэстракции: а) 6 М H^{15}NO_3 , б) 3 М H^{15}NO_3

Таблица 2

Распределение рутения по комплексным формам в азотнокислых реэстрактах

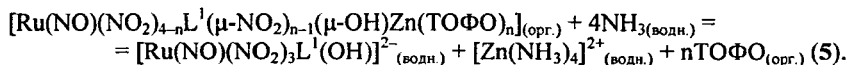
Реэстракт	Доля комплексной формы									
	III'	VI	VII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
6 М HNO_3 2 ч.	—	—	0,19	0,56	—	—	—	—	—	0,25
7 сут.	—	—	0,17	0,60	—	—	—	—	—	0,23
2 мес.	—	—	0,11	0,52	+	+	+	+	+	0,20
6 мес.	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
3 М HNO_3 2 ч.	0,02	0,06	0,40	0,43	—	—	—	—	—	0,06
7 сут.	—	—	0,43	0,48	—	—	—	—	—	0,06
2 мес.	—	—	0,30	0,45	0,03	0,08	0,05	+	+	0,09
6 мес.	—	—	0,18	0,28	0,10	0,18	0,14	+	0,09	0,03

* — в силу низкого качества спектра рассчитать долю комплексной формы не удастся.

Заметим, что доли комплексов рутения в резкстрактах через 2 ч. и 7 сут. после резкстракции отличаются незначительно, а также отметим большую долю динитратокомплекса XV в 6 М HNO₃.

При продолжительном хранении (месяцы) азотнокислых резкстрактов их состав значительно усложняется (табл. 2). Тем не менее, нами установлено, что обработка таких растворов растворами NH₃(конц.) и (NH₄)₂CO₃ позволяет выделить в твердую фазу до 90 % рутения в виде *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)](NO₃)₂ (РФА, ИК, CHN).

В процессе резкстракции гетерометаллических комплексов аммиаком внутренняя сфера рутения сохраняется, и спектр свежего аммиачного резкстракта содержит только сигналы исходных комплексов I и II:



В спектре аммиачного резкстракта, выдержанного 6 мес. (рис. 8), присутствуют сигналы 4-х нитратокомплексов: [Ru(¹⁵NO)(NH₃)₄(OH)]²⁺ 10% (XVIII), [Ru(¹⁵NO)(NH₃)₃(¹⁵NO₂)(OH)]⁺ 17% (XIX), *цис*-[Ru(¹⁵NO)(NH₃)₂(¹⁵NO₂)₂(OH)]⁰ 34% (XX), [Ru(¹⁵NO)(NH₃)₃(OH)₂]⁺ 28% (XXI).

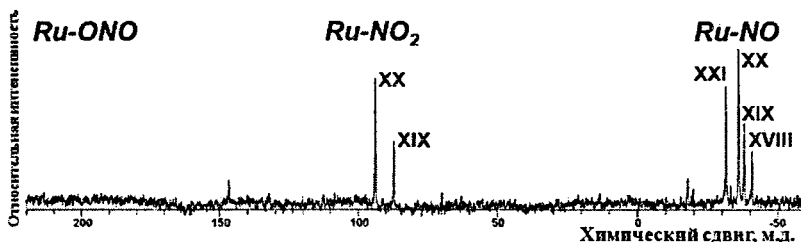
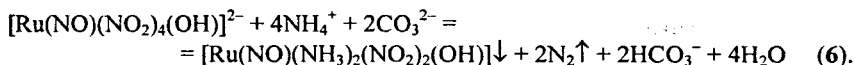


Рис. 8. Фрагмент спектра ЯМР ¹⁵N аммиачного резкстракта зарегистрированный через 6 мес. после резкстракции

Таким образом, в этой системе рутений распределяется по нескольким формам, включая инертную форму [Ru(NO)(NH₃)₃(OH)₂]⁺, имеющую высокую растворимость. Чтобы остановить процесс замещения нитрогрупп на аммиак в этой системе на стадии образования малорастворимого комплекса *цис*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂(OH)], следует проводить резкстракцию менее щелочным раствором, например, раствором (NH₄)₂CO₃. Проведенное нами исследование взаимодействия водного раствора Na₂[Ru(NO)(NO₂)₄(OH)] с (NH₄)₂CO₃ при комнатной температуре показало, что в этом случае в твердую фазу выделяется ~80% Ru в форме *цис*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂(OH)] (РФА, ИК):



Поведение *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂(OH)] в азотнокислых растворах

В силу того, что аминоккомплексы нитрозорутения кинетически инертны в азотнокислых растворах при комнатной температуре, это позволяет значительно сократить число комплексных форм в растворе и облегчает интерпретацию спектров ЯМР. Для подтверждения наличия обнаруженных нами классов комплексных соединений рутения в азотнокислых растворах была выбрана более простая модель. На рис. 9 представлены результаты проведенного нами исследования поведения 0,1 М раствора *транс*-[Ru(¹⁵NO)(¹⁵NH₃)₂(¹⁵NO₂)₂(OH)] в азотнокислой среде. В ходе исследования нами были идентифицированы нитро-, нитриго- и нитратокомплексы нитрозорутения, что свидетельствует об адекватности схемы превращений, предложенной нами для более сложной системы (рис. 2). Оценочное значение константы равновесия для процесса образования формы XXV ($0,8 \pm 0,1$, $P = 0,95$) сопоставимо со значениями констант равновесия процессов образования моонитратокомплексов нитрозорутения IX, XI, XII (рис. 2). Поскольку число комплексных форм рутения в этой модельной системе существенно меньше, чем в реальных нитритно-нитратных растворах, наши дальнейшие усилия были направлены на выделение модельных нитратоаминокомплексов нитрозорутения в виде индивидуальных кристаллических фаз и их исследование.

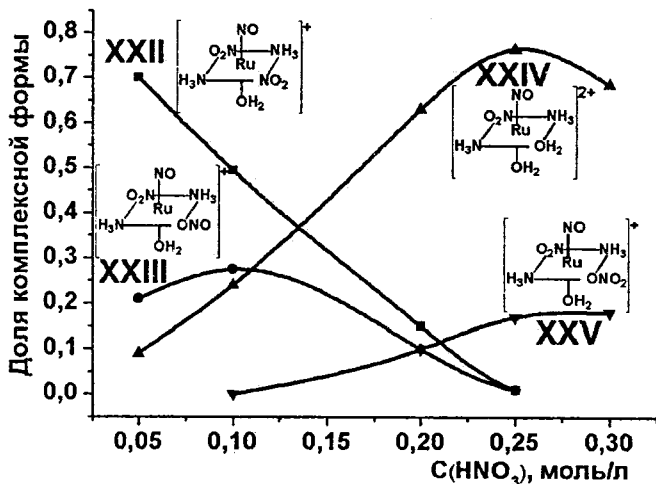


Рис. 9. Распределение рутения по комплексным формам в азотнокислых растворах *транс*-[Ru(¹⁵NO)(¹⁵NH₃)₂(¹⁵NO₂)₂(OH)] по данным ЯМР ¹⁵N

2) Синтез, исследование строения и реакционной способности нитратных комплексов нитрозорутения

Взаимодействие *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂(OH)] с HNO₃

На рис. 10 представлены результаты исследования кристаллических продуктов, полученных нами при взаимодействии *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂(OH)] с HNO₃ в различных условиях.

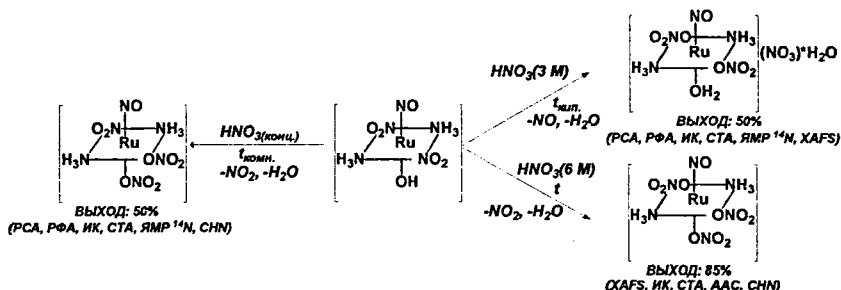


Рис. 10. Схема взаимодействия *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)₂(OH)] с HNO₃

При взаимодействии динитродиаминокомплекса с HNO₃(конц.) при ком-

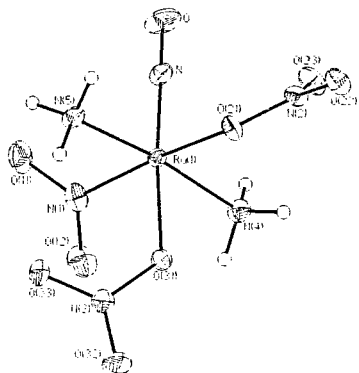


Рис. 11. Строение комплексной частицы в [Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)(NO₃)₂]

натной температуре один из нитрит-ионов *транс*-координаты O₂N-Ru-NO₂ легко удаляется из внутренней координационной сферы рутения, что согласуется с сильным *транс*-влиянием этого лиганда. В качестве продукта при этом образуется [Ru(NO)(NH₃)₂(NO₂)(NO₃)₂] — первый пример выделенного в кристаллическом состоянии индивидуального нитратонитроноитрозокомплекса рутения (рис. 11). Повышение температуры приводит к удалению из системы азотистой кислоты, сопровождающемуся удалением второй нитрогруппы из внутренней координационной сферы рутения. При высоких концентрациях нитрат-ионов в качестве продуктов образуются ди- и тринитратные комплексы. В структурах всех полученных соединений внутрисферный нитрат-ион имеет монодентатную координацию к атому рутения.

Взаимодействие триамминонитрозокомплексов рутения с HNO₃

Нагревание разбавленного азотнокислого раствора $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{OH})]\text{Cl}$ не привело к получению нитратокомплекса, в качестве продукта при этом образовался $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ (рис. 12.). Удаления хлорид-ионов из внутренней сферы $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ не происходит даже при продолжительном выдерживании растворов в HNO₃(конц.) при комнатной температуре. Внешнесферные хлорид-ионы в этих условиях окисляются. В результате проведенных исследований нам удалось осуществить синтез нитратотриамминокомплекса взаимодействием $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{OH})]\text{Cl}$ с HNO₃(конц.)

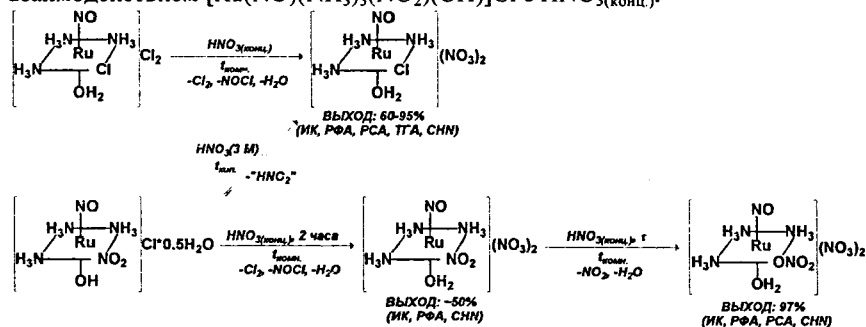


Рис. 12. Схема взаимодействия триамминокомплексов нитрозорутения с HNO₃

Взаимодействие *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ с HNO₃

Выполненное нами исследование взаимодействия *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ с HNO₃ при повышенной температуре показало, что нитратоаминокомплексы нитрозорутения образуются не только при замещении координированных нитрит-ионов в нитроаминокомплексах, но и при разрушении аминокомплексов в HNO₃(конц.) (рис. 13).

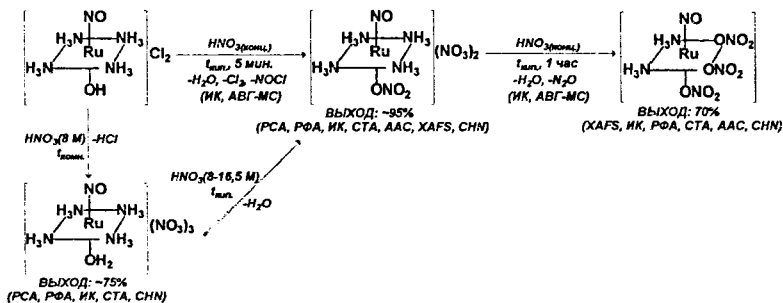


Рис. 13. Схема взаимодействия *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ с HNO₃

Спектр ЯМР ^{14}N маточного раствора от синтеза *гран*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ содержит обменный сигнал $\text{NO}_3^- - \text{HNO}_3$ (-22,8 м.д.), сигналы координированных нитрато-, нитрозо- и аминогрупп (-11,8, -22,8 и -408 м.д. соответственно), а также интенсивный сигнал NH_4^+ (-356,7 м.д., квинтет, КССВ = 53,4 Гц) (рис. 14). Основным газообразным продуктом в этом синтезе (по данным ИК и АВГ-МС) является N_2O . Таким образом, можно утверждать, что разрушение амминитрозокомплексов рутения в концентрированных азотнокислых растворах при повышенных температурах происходит в результате протекания процессов:

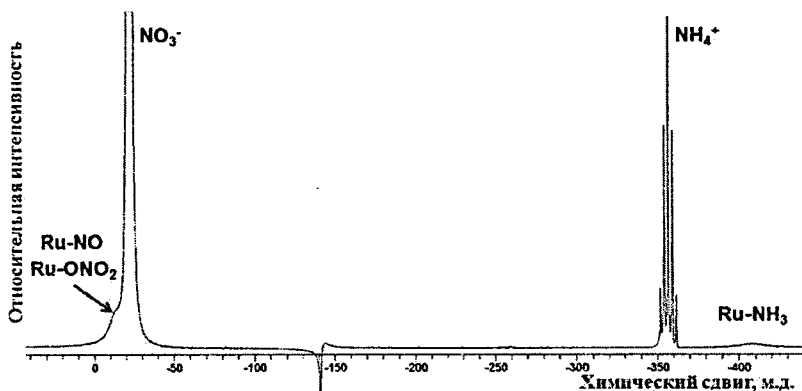
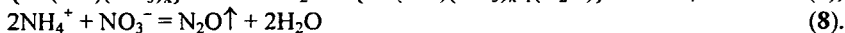


Рис. 14. Фрагмент спектра ЯМР ^{14}N маточного раствора от синтеза *гран*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$

Отметим, что процесс разрушения *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}_2]$ остановить на стадии образования триамминитрозокомплекса не удастся как при варьировании температуры реакционной смеси, так и при варьировании C_{HNO_3} . В этих экспериментах в качестве продукта образуется смесь ди- и тетраамминокомплексов.

Термические свойства нитратоамминитрозокомплексов рутения

Наличие в составе одного соединения частиц, являющихся сильными восстановителями (NH_3) и окислителями (NO_3^-), должно приводить к заметному понижению температуры термического разложения, вследствие чего образующиеся при термоллизе продукты будут иметь повышенную дисперсность, что, как правило, ведет к улучшению их каталитических и электрохимических свойств.

Нами изучен процесс термолита полученных нитратоаминокомплексов рутения в атмосфере гелия (рис. 15). На всех термограммах наблюдается сильный экзотермический эффект с большой потерей массы в интервале 210—310°С. Продуктом термолита на этой стадии является высокодисперсный нитрозооксид рутения $(Ru(NO))_2O_3$ (рис. 16):

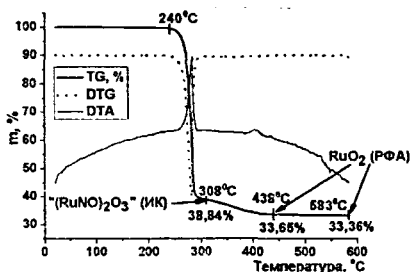
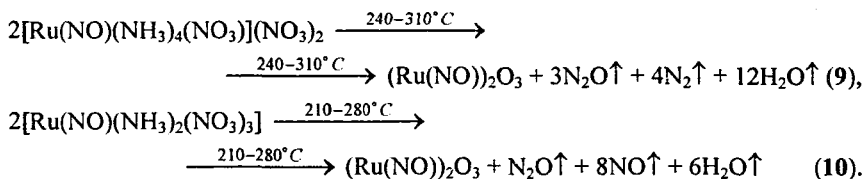


Рис. 15. Кривые термического анализа *транс*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(NO_3)](NO_3)_2$ в атмосфере гелия

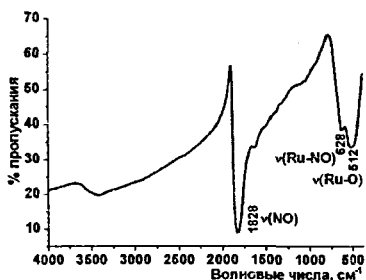
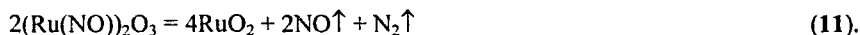


Рис. 16. ИК-спектр продукта термолита *транс*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(NO_3)](NO_3)_2$ до 310°С в атмосфере гелия

Дальнейшее нагревание сопровождается постепенной потерей массы и заканчивается слабым экзотермическим эффектом при температуре около 450°С. Конечным продуктом термолита всех исследованных соединений является наноразмерный RuO_2 (РФА):



Качественный состав газовой фазы в процессах термолита определяли масс-спектрометрически.

Реакционная способность нитратоамминнитрозокомплексов рутения

Поскольку константы образования нитратных комплексов нитрозорутения оказались весьма невысоки, эти соединения можно использовать для синтеза нитрозокомплексов рутения с другими лигандами.

Оценку реакционной способности нитратокомплексов нитрозорутения мы проводили на примере взаимодействия *гран*- $[Ru(NO)(NH_3)_2(NO_3)_3]$

с водным раствором нитрита натрия и хлорной кислотой при комнатной температуре (рис. 17).

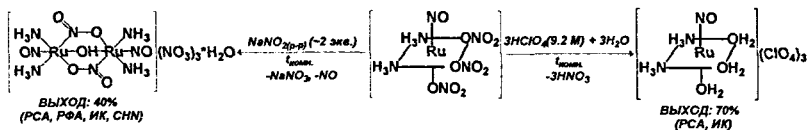


Рис. 17. Схема взаимодействия гран-[Ru(NO)(NH₃)₂(NO₃)₃] с нитритом натрия и хлорной кислотой

Такое взаимодействие приводит к полному удалению координированных нитрат-ионов. Продуктом реакции с нитритом натрия является димерный комплекс с двойным нитритным и гидроксомостиком, строение которого аналогично строению гетерометаллических комплексов рутения с цветными металлами. В реакции с хлорной кислотой нами получен триаквадиминонитрозокомплекс, являющийся моделью нитрозопентааквакомплекса рутения, существование которого до настоящего времени не обнаружено.

ВЫВОДЫ

1. В водном растворе Na₂[Ru(NO)(NO₂)₄(OH)] при собственной концентрации рутения 0,1 моль/л доминирующими комплексными формами являются тетранитро- и нитритотринитрокомплексы нитрозорутения. В разбавленных азотнокислых растворах ($C_{\text{HNO}_3} \leq 0,3$ моль/л) Na₂[Ru(NO)(NO₂)₄(OH)] доминирующими комплексными формами становятся нитритодинитро- и тринитрокомплексы нитрозорутения. Повышение концентрации азотной кислоты до $C_{\text{HNO}_3} = 0,3-6$ моль/л приводит к доминированию *цис*-динитрокомплексов нитрозорутения, содержащих координированные молекулы воды и нитрат-ионы.

2. Согласно проведенной оценке, значения ступенчатых констант образования нитратных комплексов нитрозорутения при комнатной температуре составляют ~0,4—0,8 для K₁ и ~0,06—0,12 для K₂. Локальное равновесие в процессе образования нитратных комплексов устанавливается менее чем за 2 часа.

3. В водном растворе как анионы [Ru(NO)(NO₂)₄(OH)]²⁻, так и анионы [Ru(NO)(NO₂)₃(ONO)(OH)]²⁻ образуют гетерометаллические комплексы с акваионами цинка. В процессе экстракции раствором ТОФО в гексане во внутренней сфере цинка происходит замещение молекул воды на ТОФО и гетерометаллические комплексы переходят в органическую фазу.

4. В процессах рекстракции концентрированным водным раствором аммиака гетерометаллические комплексы разрушаются с сохранением внутренней координационной сферы рутения. При рекстракции 3—6 М азотной кислотой подавляющая часть (> 95%) рутения превращается в *цис*-динитронитрозокомплексы, содержащие координированные молекулы воды и нитрат-ионы.

5. Взаимодействие нитро- и нитроаминокомплексов нитрозорутения с азотной кислотой при комнатной температуре приводит к быстрому замещению на молекулу воды либо нитрат-ион по одной из координированных нитрогрупп на транс-координатах $O_2N-Ru-NO_2$. Замещение остальных координированных нитрогрупп требует удаления из системы азотистой кислоты, например, посредством окисления или диспропорционирования.

6. При кипячении нитрозоаминов рутения в концентрированной азотной кислоте происходит образование нитратонитрозокомплексов, в том числе за счет постепенного отщепления координированных молекул аммиака, сопровождающегося их протонированием и последующим окислением до оксида азота(I).

7. Термолиз нитратоаминокомплексов нитрозорутения в атмосфере гелия протекает в две экзотермические стадии. На первой стадии при 210—310°C образуется нитрозооксид рутения $(Ru(NO))_2O_3$, на второй при 280—450°C — высокодисперсный RuO_2 .

8. Нитратокомплексы нитрозорутения обладают высокой реакционной способностью и являются перспективными предшественниками для синтеза нитрозосоединений рутения с различными лигандами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ильин М.А., Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А., Воробьев В.А. Первые транс-динитро- и транс-динитратокомплексы рутения $[RuNO(NH_3)_2(NO_2)_2(OH)]$ и $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50, № 2. С. 341-348.

2. Емельянов В.А., Кабин Е.В., Байдина И.А. Строение $[RuNO(NH_3)_3(H_2O)Cl](NO_3)_2$ - продукта взаимодействия хлорида гидроксонитротриамминнитрозорутения(II) с азотной кислотой // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50, № 3. С. 598-601.

3. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А., Недосейкина Т.И., Воробьев В.А. Исследование строения нитратоаминокомплексов нитрозорутения методами PCA и EXAFS // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, Приложение. С. S78-S85.

4. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Воробьев В.А., Алферова Н.И., Ткачев С.В., Байдина И.А. Взаимодействие *транс*- $[RuNO(NH_3)_4(OH)]Cl_2$ с азотной кислотой и синтез нитратоаминокомплексов нитрозорутения // Журн.

неорган. химии. 2012. Т. 57, № 8. С. 1225-1233.

5. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Кабин Е.В. Синтез, строение и свойства *транс*-диамминокомплексов нитрозорутения(II) // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. Киев, 2007. С. 633-634.

6. Емельянов В.А., Кабин Е.В., Ткачев С.В., Байдина И.А. Поведение нитритных комплексов нитрозорутения(II) в азотнокислых растворах // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. Киев, 2007. С. 634-636.

7. Кабин Е.В., Воробьев В.А. Нитратные комплексы нитрозорутения в азотнокислых растворах // XLVI Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Материалы. Новосибирск, 2008. С. 87.

8. Кабин Е.В. Образование нитратных комплексов нитрозорутения в азотнокислых растворах // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008»: Материалы. М.: ООО «Книжный дом Университет», 2008. С. 552.

9. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В., Алферова Н.И., Байдина И.А. Моделирование состояния рутения в азотнокислых растворах ОЯТ // V Юбилейная молодежная научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы»: Тез. докл. Озерск, 2009. С. 22-23.

10. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Алферова Н.И., Байдина И.А., Плюснин П.Е. Исследование продуктов взаимодействия хлорида гидроксотетраамминнитрозорутения с азотной кислотой // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. Санкт-Петербург, 2009. С. 75-76.

11. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А., Недосейкина Т.И., Воробьев В.А. Исследование строения нитратоамминокомплексов нитрозорутения методами РСА и EXAFS // 1-ая Всероссийская научная конференция Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2009: Тез. докл. Новосибирск, 2009. С. 256.

12. Кабин Е.В. Образование нитратокомплексов нитрозорутения в азотнокислых растворах // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященный 80-летию со дня рождения Б.И. Пешевичкого: Тез. докл. Новосибирск, 2009. С. 33-34.

13. Кабин Е.В., Ткачев С.В., Емельянов В.А. Оценка константы образования нитратного комплекса *гран*-[RuNO(H₂O)₂(NO₂)₂(NO₃)] методом ЯМР ¹⁵N // 7-ой семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение»: Тез. докл. Новосибирск, 2010. С. 85.

14. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Плюснин П.Е., Воробьев В.А., Алексеев А.В., Алферова Н.И. Синтез и термические свойства нитрато-

амминокомплексов нитрозорутения // Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»: Тез. докл. Омск, 2010. С. 61-62.

15. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Семитут Е.Ю., Воробьев В.А., Алексеев А.В., Алферова Н.И. Получение высокодисперсных порошков диоксида и нитрозооксида рутения термоллизом нитратоамминокомплексов нитрозорутения // Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященная памяти профессора Ю.А. Дядина: Тез. докл. Новосибирск, 2010. С. 108.

16. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Алферова Н.И., Байдина И.А. Нитратоаммино- и нитроамминокомплексы нитрозорутения, как модели форм существования рутения в ОЯТ // Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тез. докл. Озерск, 2010. С. 27-29.

17. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А. Новые *цис*-диамминокомплексы нитрозорутения: $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3$ и $[\{\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-NO}_2)\}_2(\mu\text{-OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тез. докл. Новосибирск, 2010. С. 103.

18. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Алферова Н.И., Байдина И.А. Синтез новых нитро- и нитратокомплексов нитрозорутения триамминового ряда // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. Суздаль, 2011. С. 179.

19. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В., Ус Т.В., Торгов В.Г. Нитритно-нитратные комплексы нитрозорутения в азотнокислых растворах, экстрактах и резэкстрактах по данным ЯМР ^{15}N // VIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»: Тез. докл. Туапсе, 2011. С. 53-54.

20. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Торгов В.Г., Ткачев С.В., Ус Т.В., Корда Т.М. Образование и превращения гетерометаллических комплексов в процессах совместной экстракции и резэкстракции рутения с цветными металлами // Пятая Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям: Тез. докл. Озерск, 2012. С. 56-57.

21. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В. Исследование поведения *транс*- $[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ в азотнокислых растворах методом ЯМР ^{15}N // IX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»: Тез. докл. Туапсе, 2012. С. 120-121.

24

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 20.12.2012.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ №139
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090