

# ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В ХЛОРИДНЫХ, НИТРИТНЫХ, НИТРАТНЫХ И АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Емельянов В.А.

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, 630090, просп. Ак. Лаврентьева, 3. E-mail: eva@niic.nsc.ru

Рутений – уникальный элемент, обладающий удивительной способностью проявлять в своих соединениях до 10 различных степеней окисления, от  $-2$  ( $K_2[Ru(CO)_4]$ ) до  $+8$  ( $RuO_4$ ). Вследствие этого, задачи по выделению рутения из сложных по составу производственных и радиогенных растворов зачастую оказываются неразрешимыми, поскольку в смесях он бывает распределен не только по нескольким комплексным формам, но и по разным степеням окисления.

Единственным классом соединений рутения, устойчивым к окислительно-восстановительным превращениям в водных растворах, являются нитрозокомплексы, новая волна интереса к которым связана с двумя открытиями конца XX века: участия NO в физиологических процессах и способности нитрозокомплексов к обратимому фотоиндуцированному переходу в долгоживущее метастабильное состояние.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов образования и превращений нитрозокомплексов рутения в технологически важных средах, а также разработке простых и эффективных методов синтеза этих комплексов.

Установлено, что при взаимодействии соединений рутения с азотсодержащими реагентами ключевой реакцией, приводящей к образованию нитрозосоединений, является взаимодействие комплексов Ru(III) с NO. Вопреки общепринятому мнению, нитрозильный лиганд, входящий в состав фрагмента  $(RuNO)^{3+}$ , не обладает сильным динамическим трансвлиянием. В частности, первым продуктом акватации нитрозопентахлорокомплекса является *цис*- $[RuNOCl_4(H_2O)]^-$ , который медленно изомеризуется в *транс*-комплекс при комнатной температуре и быстро при нагревании.

Лимитирующей стадией процесса нитрования иона  $[RuNOCl_5]^{2-}$  является акватация первого хлоролиганда. Взаимодействие комплексов рутения с насыщенным раствором  $KNO_2$  и взаимодействие нитрозохлорокомплексов рутения с раствором  $(NH_4)_2CO_3$  позволяют выделять из растворов гексанитро- и нитрозотетраамминокомплексы рутения с близким к количественному выходом.

Обнаружено, что в водных и разбавленных азотнокислых растворах нитрокомплексов рутения присутствуют нитритокомплексы, доля которых максимальна при  $C_{HNO_3} \sim 0,15-0,25$  моль/л. Повышение концентрации азотной кислоты до  $C_{HNO_3} = 1-6$  моль/л приводит к быстрому замещению координированных в *транс*-положении к нитрогруппам нитрит-ионов на воду, либо нитрат-ион. Замещение координированных нитрогрупп на *транс*-координатах  $H_2O-Ru-NO_2$  требует удаления из системы азотистой кислоты, например, посредством окисления или диспропорционирования.

Нитратные комплексы нитрозорутения в водных растворах обладают низкой устойчивостью и высокой лабильностью при  $T_{комн}$ : константы их образования составляют  $\sim 0,4 - 0,8$  для  $K_1$  и  $\sim 0,06 - 0,3$  для  $K_2$ ; локальное равновесие в процессах образования и разрушения нитратных комплексов устанавливается менее чем за 2 ч.

Показано, что в водных и органических растворах как анионы  $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ , так и анионы  $[RuNO(NO_2)_3(ONO)OH]^{2-}$  образуют гетерометаллические комплексы с рядом цветных металлов, что является основой для разработки новых экстракционных способов выделения рутения из растворов отработанного ядерного топлива.

Взаимодействие нитрозоамминокомплексов Ru с  $HNO_3$  приводит к образованию нитрозонитратоамминокомплексов, строение которых установлено методом РСА.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0141) и проекта 5.9 ОХНМ РАН.