

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.791.6+544-971.63

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ПРОДУКТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ
ГИДРОКСИЛАМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

© 2019 г. А. Г. Бейрахов¹, * А. В. Ротов¹, Н. Н. Ефимов¹, Е. Г. Ильин¹, А. Е. Гехман¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

*e-mail: abey@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018 г.

После доработки 02.07.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Исследовано термическое поведение гидроксилламинатных комплексов уранила $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2]$, $[\text{UO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Разложение комплексов происходит при низкой температуре ($<200^\circ\text{C}$) с образованием наноразмерных порошков диоксида урана. Состав твердых продуктов разложения для каждого комплекса определен методом рентгенофазового анализа. Для комплекса с изопропилгидроксиламином определен состав газообразных продуктов разложения. Предложены схемы окислительно-восстановительных реакций, которые могут проходить при термическом разложении комплексов. Высказано предположение о зависимости окислительно-восстановительных реакций от заместителей при атоме азота гидроксилламинатных лигандов.

Ключевые слова: уран(VI), диоксид урана, гидроксилламин

DOI: 10.1134/S0044457X19020028

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения переходных элементов применяются в качестве исходных веществ при получении оксидов металлов различного состава, которые используются в сенсорах, сверхпроводниках, солнечных батареях [1–3], являются катализаторами в различных химических процессах [4–9] или компонентами топлива в ядерной энергетике [10]. При этом большое значение приобретает разработка методов получения металлооксидных наноструктур [11–13]. Например, добавление незначительного количества (до 0.3 мас. %) наночастиц (10–80 нм) диоксида урана позволяет изготовить керамический материал для ТВЭЛ необычной микроструктуры с высокой плотностью и теплопроводностью [14]. Весьма перспективным методом получения исходных оксидов для данных материалов является термическое разложение координационных соединений, состав которых характеризуется наличием пары окислитель–восстановитель. Преимущество этого метода – низкая температура разложения комплекса из-за отсутствия побочных реакций, очень маленький размер получаемых частиц оксида и возможность влиять на процесс разложения, изменяя структуру лиганда.

В [15] было предложено использовать координационные соединения уранила с гидроксилламинатом $(\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, где $n = 0, 3$) для получе-

ния диоксида урана. Малая растворимость исходных соединений в воде в сочетании с низкой температурой разложения делает их идеальными прекурсорами для получения керамических компонентов ТВЭЛ на основе оксидов урана.

Соединения урана(VI) с N-замещенными гидроксилламинами имеют сходный состав и строение [16]. Однако искажения в системе внутри- и межмолекулярных водородных связей, создаваемые заместителями при атоме азота лиганда, существенно влияют на их растворимость. В твердом виде нам удалось выделить только соединения с N-изопропил- и N,N-диметилгидроксилламинами, причем плохо растворяется в воде только изопропилгидроксиламинат уранила, термолиз которого не изучен.

В настоящей работе исследовано термическое поведение комплекса урана(VI) с N-изопропилгидроксиламином $[\text{UO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с гидроксилламинатами уранила $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2]$ с целью изучения механизма разложения и условий получения оксидов урана определенного качества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моногидрат диаквадигидроксиламината уранила $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), дигидроксиламинат уранила $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2]$ (II) и дигидрат диаква-бис-N-изопропилгидроксиламината ура-

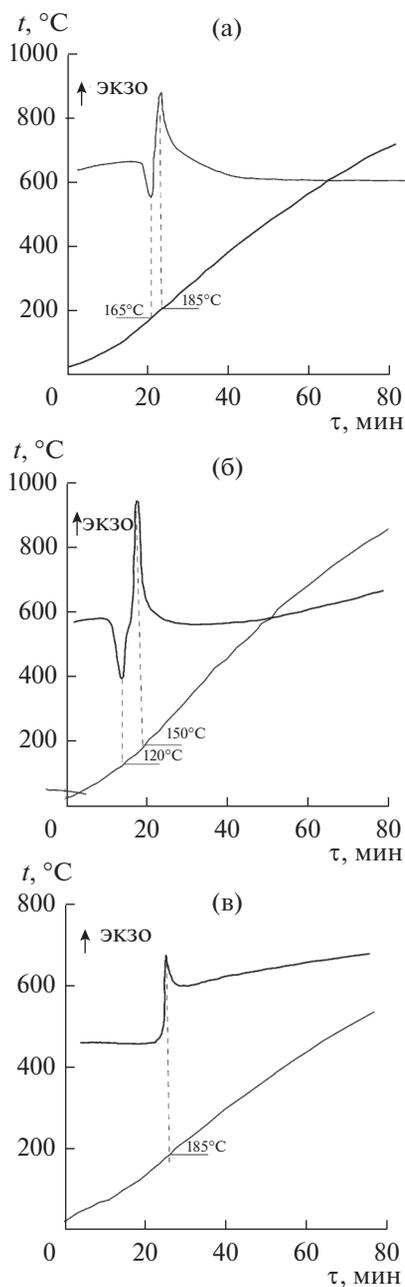


Рис. 1. Термограммы комплексов I (а), III (б) и II (в).

нила $[\text{UO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) синтезировали по методике [16].

Термические свойства I–III исследовали на пирометре НТР 75, Pt/Pt–Rh-термопара, скорость нагрева образцов ~ 10 град/мин.

Термическое разложение комплексов I–III проводили следующим образом: 0.2–0.5 г исходных веществ помещали в кварцевую трубку с фильтром из минеральной ваты. Разложение вели при 500°C в токе аргона в течение 1.5–2 с. За это время твердый остаток в виде очень мелкой пыли черного цвета удалялся из зоны нагрева и задерживался фильтром.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в ЦКП ИОНХ РАН.

Сканирующая электронная микроскопия поверхности образцов твердых остатков разложения была выполнена на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Ускоряющее напряжение 1 кВ.

Магнитные измерения проводили на установке PPMS-9 (Quantum Design, USA) в интервале температур 1.8–300 К в магнитном поле 5 Тл. Образцы смешивали с минеральным маслом для предотвращения ориентации кристаллов под воздействием магнитного поля и помещали в полиэтиленовые контейнеры. Парамагнитную восприимчивость определяли с учетом диамагнитного вклада, определенного из констант Паскаля, а также вклада полиэтиленового контейнера и минерального масла.

Летучие продукты реакции идентифицировали хромато-масс-спектрометрически по совпадению масс-спектров компонентов с библиотечными данными NIST 98. Использовали хромато-масс-спектрометр Automass 150 (Delsi-Nermag) с колонкой CPSil-5 (Chrompack) ($0.15 \text{ мм} \times 25 \text{ м} \times 1.2 \text{ мкм}$, 50°C (5 мин)– 10 град/мин – 250°C , $t_{\text{инж}} = 220^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} = 2.2 \text{ бар}$, деление потока 1 : 100). Ионизация электронным ударом 70 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термограммы $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{UO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) сходны, о чем свидетельствует наличие на них двух пиков. Эндопики при 165 (для I) и 120°C (для III) соответствуют удалению молекул кристаллизационной воды, а экзопики при 185 (для I) и 150°C (для III) – полному разложению комплексов (рис. 1а, 1б). Термолиз же безводного комплекса $[\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2]$ (II) практически одностадийный и сопровождается на термограмме только одним экзопиком при 185°C (рис. 1в).

Твердые остатки разложения комплексов I–III – порошки черного цвета, состоящие из очень мелких частиц, оформленных в пористые агрегаты ($> 100 \text{ нм}$, рис. 2). В случае комплекса III пористые агрегаты объединяются в более крупные образования ($> 10 \text{ мкм}$, рис. 3б).

На дифрактограммах твердых остатков термического разложения комплексов I–III присутствуют только линии, отвечающие диоксиду урана(IV) (рис. 4).

По данным РФА образцов, полученных термолизом I–III, размер кристаллитов стехиометрического диоксида урана, вычисленный по формуле Шеррера [17], составляет $\sim 6 \text{ нм}$.

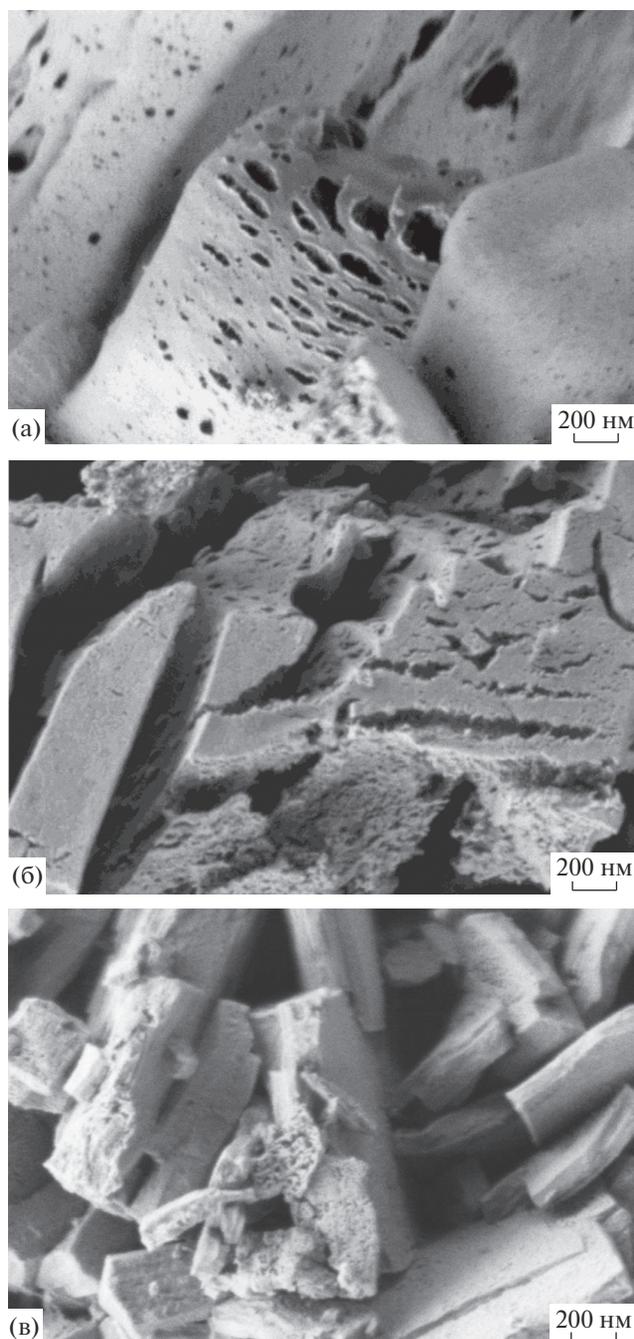


Рис. 2. Микрофотографии поверхности твердого остатка разложения комплексов I (а), II (б) и III (в).

Магнитные моменты атомов урана(IV) продуктов разложения комплексов в диапазоне температур 100–300 К определяли аппроксимацией линейного участка зависимости $1/\chi(T)$ уравнением Кюри–Вейса $\chi = C/(T - \vartheta)$, где C – константа Кюри, ϑ – асимптотическая температура Кюри (рис. 5). Эффективные магнитные моменты атомов U(IV) продуктов разложения соединений I и III – 2.31 и 2.32 М.Б. соответственно – ниже магнитных моментов атомов урана микрокристалли-

ческого диоксида урана – 3.12 М.Б. [18]. Магнитные свойства парамагнетиков зависят от многих факторов, включая размеры частиц образцов [19, 20], поэтому отличие магнитных свойств исследованных продуктов разложения комплексов I–III от свойств диоксида урана [18], возможно, связано с их дисперсностью.

В газообразных и жидких продуктах термолитиза комплекса III в анаэробных условиях найдены изопропиламин, ацетоксим, вода, а также следо-

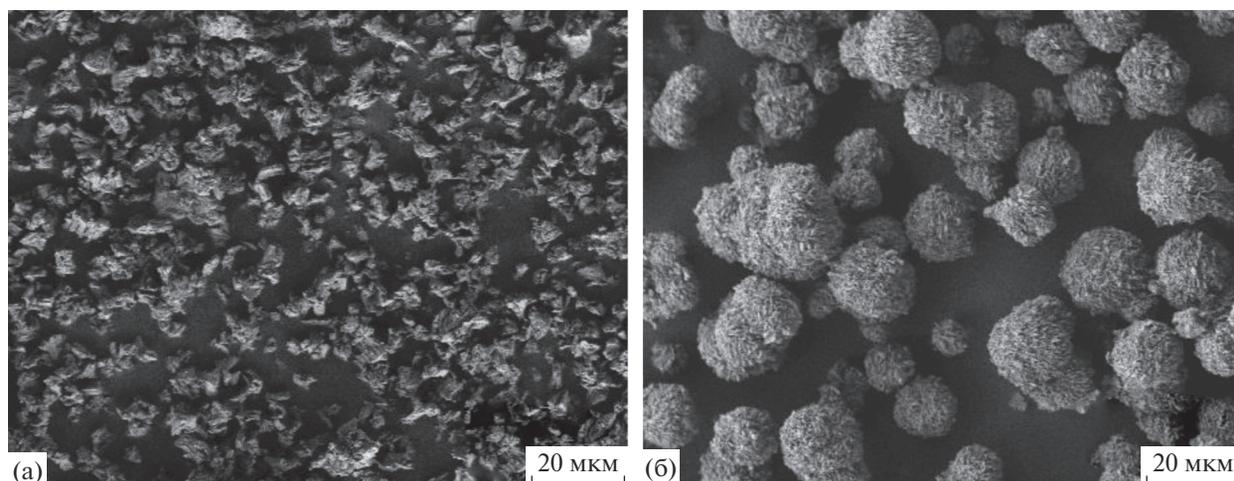


Рис. 3. Микрофотографии поверхности твердого остатка разложения комплексов II (а) и III (б) при низком разрешении.

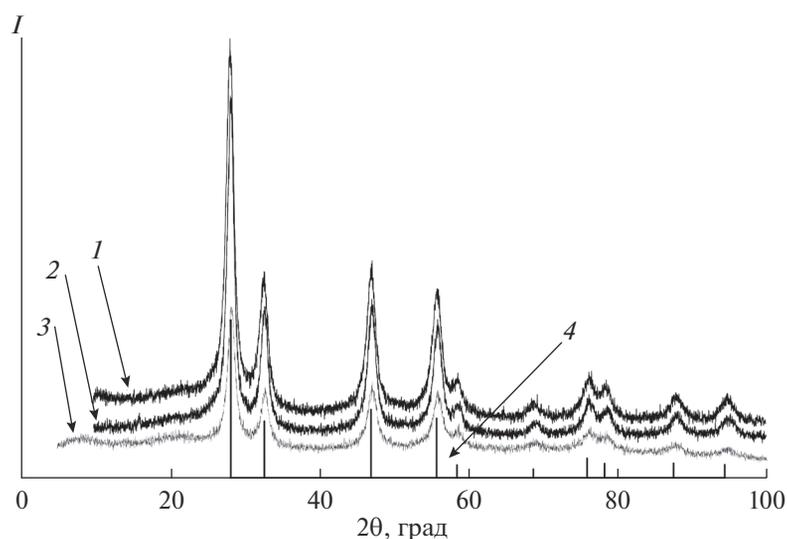
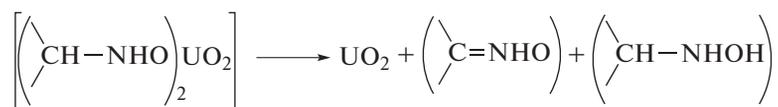


Рис. 4. Дифрактограммы твердых остатков термического разложения в аргоне комплексов I (1), II (2), III (3) и эталонного образца UO_2 (PDF 01-071-6416) (4).

вые количества изопропилового спирта и ацетона. Летучих металлоорганических соединений и продуктов глубокого окисления органического лиганда не обнаружено.

Состав продуктов разложения указывает на протекание при термоллизе III двух реакций: первую можно схематически представить как двухэлектрон-

ное восстановление атома U(VI) комплекса до диоксида урана(IV) органическим лигандом, при этом изопропилгидроксиламиновый фрагмент окисляется до ацетоксима, вторая реакция представляет собой дипропорционирование двух изопропилгидроксиламиновых лигандов с образованием ацетоксима и изопропиламина:



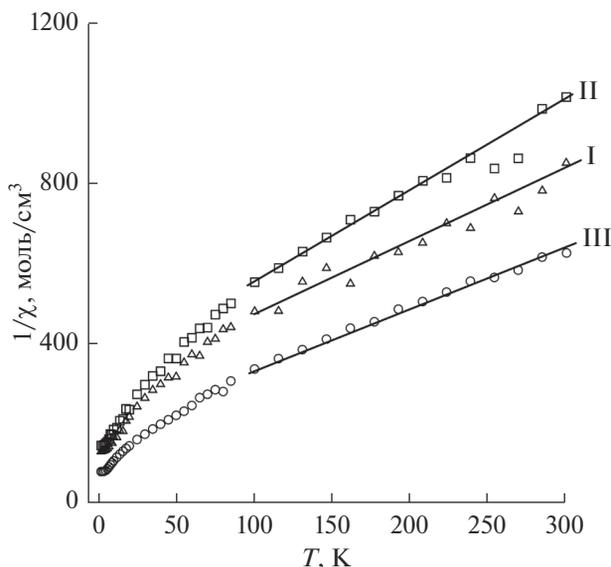
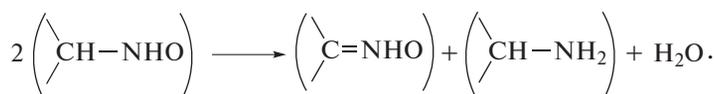
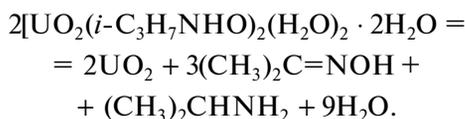


Рис. 5. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости продуктов разложения соединений I–III.

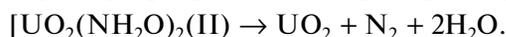
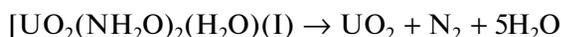


Учитывая, что в бескислородной среде кроме UO_2 других оксидов урана не обнаружено, а содержание продуктов глубокого окисления органического лиганда мало, термолиз комплекса III можно описать брутто-реакцией:



Особенностью термического разложения комплекса III является участие в окислительно-восстановительных процессах третичного атома углерода алкильного радикала лиганда. Аналогичные процессы протекают при разложении изопропилгидроксиламината Mo(IV) $[\text{MoO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHO})_2]$ [21].

При термолизе гидроксиламинатных комплексов I и II также образуются стехиометрические порошки UO_2 [15], дисперсность которых, по данным РФА, сопоставима с размерами частиц образца, полученного при разложении III (рис. 4). Но если при термолизе III восстановителем является третичный атом углерода алкильного радикала лиганда, то в случае I и II центральный атом восстанавливается атомом азота в степени окисления –1 гидроксиламинатных групп.



Таким образом, проведенное исследование показало, что термическое поведение комплексов I–III во многом сходно. Это связано в первую

очередь с составом комплексов ($\text{U} : \text{лиганд} = 1 : 2$), температурой и характером разложения, а также со свойствами образующихся оксидов. Однако состав летучих продуктов термолиза, а в конечном итоге реакции, протекающие при разложении каждого конкретного гидроксиламинатного комплекса, зависят от строения заместителей при атоме азота лиганда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Авторы выражают благодарность А.Б. Илюхину за помощь в интерпретации экспериментальных данных и А.Д. Япрынцеву за проведение растровой электронной микроскопии образцов твердых продуктов разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Debecker D.P., Stoyanova M., Colbeau-Justin F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 2129.
2. Yu J., Ippolito S.J., Shafiei M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 013504.
3. Brezesinski T., Wang J., Tolbert S.H. et al. // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 146.
4. Cattin L., Dahou F., Lare Y. et al. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 034507.
5. Dong Y., Liao W., Suo Zh. // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 137. P. 164.
6. Venezia A.M., Liotta L.F., Pantaleo G. et al. // *Cat. Sci. Series.* 2013. V. 12. P. 813.

7. *Amrute A.P., Krumeich F., Mondelli C. et al.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 2209.
8. *Ismagilov Z.R., Lazareva S.V.* // Cat. Rev. 2013. V. 55. P. 135.
9. *Taylor S.H.* // Metal Oxide Catalysis / Eds. Jackson S.D., Hargreaves J.S.J. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009. V. 2. P. 539.
10. *Громов Б.В.* Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978.
11. *Comini E.* // Sens. Actuators, B. 2013. V. 179. P. 3.
12. *Ismagilov Z.R., Lazareva S.V., Shikina N.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 209.
13. *Appel L., Leduc J., Webster C.L. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 2209.
14. *Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н.* // Атомная энергия. 2006. Т. 101. № 5. С. 347.
15. *Бейрахов А.Г., Ильин Е.Г., Куляко Ю.М. и др.* Пат. РФ № 2415084 // Бюл. изобр. 2011. № 9. С. 15.
16. *Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1282. [Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 8. P. 1217. doi 10.1134/S0036023609080087]
17. Advanced X-ray Techniques in Research and Industries / Ed. Singh A.K. // Ios Pr Inc. 2005. ISBN 1586035371
18. *Hinatsu Y., Fujino T.* // J. Solid State Chem. 1985. P. 195.
19. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 276 с.
20. *Арбузова Т.И., Наумов С.В., Арбузов В.А. и др.* // Физика твердого тела. 2003. № 2. С. 290.
21. *Beirakhov A.G., Il'in E.G., Rotov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 750. doi 10.1134/S0036023616060036 [Бейрахов А.Г., Ильин Е.Г., Ротов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 787. doi 10.7868/S0044457X16060039]