

УДК 546.3

## Редкие и платиновые металлы в XX—XXI вв.

Д. В. Дробот, Т. М. Буслаева

**ДМИТРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ДРОБОТ** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ). Область научных интересов: разработка физико-химических основ технологии извлечения редких металлов из комплексного редкоэлементного сырья и получения функциональных материалов на их основе.

**ТАТЬЯНА МАКСИМОВНА БУСЛАЕВА** — доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов МИТХТ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: химия координационных соединений металлов платиновой группы.

117571 Москва, просп. Вернадского, д. 86, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, тел./факс (095)434-84-44

### Часть I. Достижения и перспективы в области редких металлов

XX век — время становления, развития и значительных успехов химии и технологии редких элементов, зарождения и масштабного развития самостоятельного научного направления — химии функциональных материалов на основе редких и платиновых металлов. Наиболее крупные достижения научной и инженерной мысли ушедшего столетия — создание ядерной энергетики, полупроводниковой и микропроцессорной техники, освоение космоса и открытие явления высокотемпе-

ратурной сверхпроводимости (ВТСП) — эти зримые успехи научно-технического прогресса стали реальностью во многом благодаря вовлечению редких, рассеянных и платиновых металлов в сферу промышленного использования.

Понятие редкие элементы не имеет канонического определения: их число, в зависимости от принятой классификации [1, 2], колеблется от сорока до сорока четырех (рис. 1).

Рис. 1. Редкие, рассеянные и платиновые металлы. Золото и серебро не выделены и отнесены к благородным металлам

Объемы производства и потребления редких металлов в России и США (1996 г) [2]

Металлы	Россия		США
	производство, т	потребление, т	потребление, т
Цирконий	4000	5000—6000	55000
Ниобий	800	500—600	3800
Тантал	80	35	500
Бериллий	30	40	205
Литий	300	300	1600
Германий	0,5	0,5	25
Рений	<0,5	1,3	25
Церий	—	1300 (1993)	4000 (1989)
Лантан	—	100 (1993)	2000 (1989)
Неодим	—	120	800
Самарий	10 (1995)	1	100
Европий	2	3	10—15
Редкие земли (TR-мишметалл)	2000	500	20000

Объемы производства и потребления редких элементов даны в табл. 1. Технологии их выделения из комплексного первичного и техногенного сырья, разделения чрезвычайно близких по свойствам металлов (ниобий—тантал, цирконий—гафний, выделение индивидуальных редкоземельных элементов и т.д.), получения функциональных материалов на основе редких и платиновых металлов с заданным набором физико-химических свойств и потребительских качеств объединяются понятиями «тонкая химическая технология» и «тонкая металлургия». Они аккумулируют результаты фундаментальных исследований строения и свойств соединений редких и платиновых металлов (квантовохимические расчеты строения молекул, структура кристаллов, *p-T*-диаграммы состояния *n*-компонентных систем, механизм и кинетика реакций с участием соединений редких и платиновых металлов и т.д.) и реализуют их в процессах получения функциональных материалов. Эти технологии отличают прецизионный уровень контроля химического и фазового составов, высокие физико-химические свойства и потребительские качества получаемых материалов; в технологические циклы вовлекаются наиболее совершенные инженерные решения, использующие высокий вакуум, повышенные давления, плазменные процессы, методы чрезвычайно тонкого (адресного) легирования материалов и т.д. Собственно контроль содержания примесей на уровне <10 ppm необходим, но абсолютно недостаточен для целостной характеристики материала. Он должен быть дополнен сведениями о фазовой однородности, послойном (на межатомном уровне) распределении примесей, реальной (по структурным данным) степени окисления металла, которая

совсем не должна иметь целочисленные значения. Технологии получения редких и платиновых металлов характеризуются повышенной наукоемкостью и в каждом частном случае на количественном уровне обеспечивают классическую триаду «состав—структура—свойства».

Химия редких элементов и платиновых металлов — одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной неорганической и физической химии, химии координационных соединений и т.д., и дальнейшие пути его развития (на самое ближайшее будущее) не могут быть выявлены без краткого анализа ретроспективы.

Как результат изучения свойств и строения низших хлоридов ниобия, соединений платины и редких платиновых металлов возникло понятие «химия кластеров» [3]. Сегодня это направление бурно развивается и в теоретическом плане и в прикладном отношении как химия наноразмерных материалов. Отметим, что еще в свое время академик И.В. Тананаев сформулировал положение о необходимости дополнения классической триады таким свойством, как размер частиц: «состав—структура—дисперсность—свойства».

Классические работы А. Магнелли по строению оксидов тяжелых переходных металлов (Mo, W, Re) заложили понятие о гомологических рядах бинарных и тройных соединений *d*-элементов, которое, как теперь понятно, необходимо при описании, например, свойств и строения низших хлоридов и оксохлоридов редких *d*-элементов IV и V групп периодической системы. С точки зрения познания физического мира эти работы вносят вклад в понимание таких структурных признаков, как непрерывность и дискретность, их идеи используются при разработке стратегии управляемого синтеза

материалов на основе редких *d*-элементов [4]. В то же время результаты огромного числа работ по синтезу полупроводниковых материалов ( $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  и т.д.) показали, что именно отклонение от стехиометрии, являющееся общим свойством кристаллических фаз, определяет в конечном счете их потребительские качества [5]. Создание особо чувствительных методов контроля состава вещества и сверхтонких методов его очистки привели к формированию самостоятельного раздела в химии редких элементов — химии веществ особой степени чистоты.

Прошедшее столетие отмечено не только созданием новых разделов теоретической химии, предметом исследования которых являются соединения редких и платиновых металлов, но и рождением новых технологических приемов их получения. К таким приемам следует отнести:

- транспортные реакции, позволяющие получать соединения (в том числе и тугоплавких металлов) в форме монокристаллов;
- кристаллофизические методы очистки;
- методы тонкого легирования материалов;
- CVD и MO CVD\* процессы получения пленочных материалов и т.д.

Указанные частные примеры, безусловно, не охватывают даже наиболее интересные стороны развития химии и технологии редких элементов, однако позволяют понять место, занимаемое химией редких и платиновых металлов в общем контексте неорганической химии, химии металлоорганических и координационных соединений и т.д.

Проблемы получения редких и платиновых металлов из первичного и техногенного сырья, формирование рациональной структуры их использования и производства материалов на их основе носят фундаментальный характер.

Современное состояние технологии редких и рассеянных элементов характеризуется рядом особенностей. Прежде всего это сокращение сырьевой и производственной базы редкометалльной промышленности вследствие постепенного истощения первичных сырьевых источников. Поэтому имеет устойчивую тенденцию роста удельный вес использования вторичного и техногенного сырья. С этим связано вовлечение в переработку материалов с широким спектром элементного и фазового составов. В последнее десятилетие выявилось снижение объема фундаментальных физико-химических исследований в области химии редких и платиновых металлов. С учетом повышенной наукоемкости технологии рассматриваемой группы элементов эта тенденция, во всей видимости, долгосрочная. Вместе с тем интенсивный (а подчас и очень интенсивный) рост достижений мирового уровня в отраслях, являющихся основными потребителями редких металлов, с необ-

ходимостью предполагает повышение темпов промышленной реализации научно-технических решений. Наконец, разработаны (или находятся в стадии активной разработки) существенно новые процессы, выводящие традиционные методы на качественно иной уровень (новые классы экстрагентов, новые подходы к промышленной реализации электрохимических процессов, качественно новые способы получения тугоплавких металлов и материалов на их основе и т.д.).

С высокой степенью достоверности можно полагать, что XXI век явится веком новых функциональных материалов. Поэтому химия и технология редких и платиновых металлов, сплавов и керамических материалов на их основе, материалов для микроэлектроники, топливно-энергетического и машиностроительного комплексов последующего поколения станут определяющими факторами поступательного движения стран, стремящихся занять достойное место в мировом сообществе.

Как важнейшую тенденцию в развитии химии и технологии редких и платиновых металлов можно отметить органичное сочетание результатов наиболее тонких исследований фундаментальных свойств и строения фаз и соединений на основе редких металлов с практическим использованием их в гибких, многоцелевых технологических процессах. Не претендуя на полноту обобщения, можно с высокой степенью вероятности ожидать значительных фундаментальных и технологических результатов в перспективных направлениях химии и технологии редких и платиновых металлов и материалов на их основе.

Прочное положение в химической технологии редких металлов заняли жидкостная экстракция и ионообменная сорбция. Эти два взаимодополняющих процесса позволяют решать разнообразные задачи извлечения, концентрирования, разделения и очистки соединений редких металлов. Экстракционные процессы в силу их высокой производительности (~200 раз выше ионообменных процессов) и возможности полной автоматизации получили более широкое промышленное применение, чем ионообменные. Тем не менее рациональная организация технологических процессов требует разумного сочетания данных методов. Этому способствует и то обстоятельство, что оба процесса реализуются при обычных температуре и давлении.

Сегодня процессы экстракции успешно используют в промышленности для разделения близких по свойствам соединений элементов (Ln, Zr и Hf, Nb и Ta, W и Mo, Ga и Al, платиновые металлы и др.), где им нет пока адекватной замены, для извлечения многих элементов из растворов (Re, V, In, Tl, Sr, Li и др.). Высокая эффективность и экономичность процесса экстракции подтверждается тем, что в настоящее время этим методом получают более 250 тыс.т меди (медь не редкий элемент, но этот пример демонстрирует мощь метода).

\* CVD — осаждение из паровой фазы (*Chemical vapour deposition*). MO CDV — осаждение из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений.

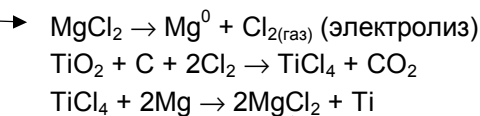
Дальнейшее развитие процессов экстракции требует решения ряда таких проблем, как создание новых высокоэффективных экстрагентов, обеспечивающих повышение селективности процессов; разработка смесей экстрагентов, позволяющих расширить сферу применения экстракции в технологии; разработка процессов экстракции из пульпы и из твердых материалов, существенно повышающих эффективность процесса; создание твердофазных экстрагентов, сочетающих преимущества экстрагентов и ионообменников; создание высокоэффективного экстракционного оборудования и систем его автоматизации и регулирования; дальнейшее развитие теории экстракции (термодинамики и кинетики процессов комплексообразования в экстракционных системах, поверхностных явлений при экстракции).

Особо следует отметить эффективность экстракционных процессов при переработке комплексного минерального сырья, когда образуются растворы сложного солевого состава. Таким сырьем являются редкоземельные концентраты, циркониевое сырье (циркон, эвдиалит), сложное алюминиевое сырье (извлечение Ga, Rb) и многие другие.

Продолжает оставаться технологически актуальной проблема, сформулированная Ю.А. Золотовым, об использовании в качестве экстрагентов продуктов химической промышленности из различных ее отраслей. Примером успешной реализации этой идеи являются разработки на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов МИТХТ им. М. В. Ломоносова по использованию феноло-формальдегидных олигомеров для экстракционного выделения и разделения ряда элементов (щелочноземельные, Be, Ga, In, V, Nb, Ta, Cu, Ni, Co, Au, платиновые металлы). Можно полагать, что дальнейшим качественным результатом в этом направлении будет использование достижений супрамолекулярной химии (молекулярное распознавание) для разделения близких по свойствам элементов, в частности металлов платиновой группы [6].

В самостоятельное направление технологии получения редких металлов уже давно оформились методы хлорирования. Они используются в промышленности в процессах получения более тридцати редких металлов (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, V и т.д.) [7, 8]. Метод хлорирования позволяет полно извлекать из перерабатываемого сырья ценные составляющие, получать их в форме, удобной для дальнейшей переработки, тонкой очистки соединений, производства индивидуальных металлов, сплавов и лигатур. Хлориды высокой степени чистоты применяют в качестве прекурсоров в процессах управляемого синтеза широкого спектра функциональных материалов. При этом если осуществить возврат хлора на начальные стадии технологического цикла (а реальные пути для этого есть), то можно создать малоотходные процессы, замкнутые по основному компоненту. Парадокс здесь состоит в том, что использование хлора, в про-

шлом боевого отравляющего вещества, в технологических целях позволяет реализовать процессы, полностью замкнутые по хлору. Каноническим примером служит титано-магниевое производство, основной цикл которого описывается уравнениями:



Оценивая в целом состояние проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов правомерно полагать, что получат развитие следующие исследовательские и технические работы. Основным направлением фундаментальных работ термодинамического плана явится экспериментальное исследование *p-T-x*-диаграмм состояния систем, включающих хлориды и оксохлориды редких металлов и хлориды металлов примесей, и гетерогенных равновесий в системах металл—кислород—хлор. Вовлечение в рассмотрение всех трех фаз в совокупности с исследованием механизма хлорирования позволит сформировать физико-химические основы для создания новых и усовершенствования уже реализованных процессов. В связи с увеличением доли вторичных сырьевых источников в общем балансе производства металлов перспективным и востребованным инженерным направлением станет создание гибких, многоцелевых технологий, базирующихся на междисциплинарных достижениях, в том числе хлорирование в неводных средах, как одно из направлений так называемой сольвометаллургии. В этом случае теоретическую базу процессов составляет химия координационных соединений *d*-элементов с органическими лигандами в сочетании с результатами исследования механизма и кинетики взаимодействия хлора с металлом (Mo, W).

Еще одно эффективное направление в металлургии — сочетание экстракционных и электрохимических процессов, что может в ряде случаев дать качественно новый технологический результат.

Безреагентные электрохимические методы занимают значительное место в процессах получения индивидуальных редких и платиновых металлов, а также золота и серебра, нанесения гальванических покрытий, разделения, выделения и очистки металлов и т.д. Особая роль принадлежит этой группе методов в процессах выделения ценных компонентов из вторичного сырья: переработка лома отработавших электронных изделий (получение Au, Ag, Pt, Ta, Nb), выделение из отработанных катализаторов платиновых металлов (Pt, Rh, Ru, Pd), выделение серебра из отработанных фиксажных растворов и мн. др. [8]. Неоспоримым достоинством электрохимических процессов является их повышенная экологичность. В последние годы развернулся широкий фронт работ теоретического и прикладного характера, направленных

как на совершенствование собственно электрохимического процесса — применение трехмерных электродов, электролиз при постоянном потенциале, качественно новые подходы к измерению величины потенциала и точности его поддержания по мере протекания процесса [9], так и на создание самосогласованных (внутренне непротиворечивых) технологий переработки сложного по фазовому и химическому составу техногенного сырья, органично сочетающих наиболее совершенные пирометаллургические процессы с электрохимическими операциями [10].

Естественным развитием электрохимического направления является совершенствование электрохимических методов синтеза координационных соединений, в частности моно- и биметаллических алкоксипроизводных тяжелых переходных элементов (Re, Mo, W) — прекурсоров для получения наноразмерных порошков индивидуальных металлов и их сплавов при рекордно низких температурах (<500 °C), твердых растворов оксидов соответствующих металлов. В целом это направление может быть охарактеризовано как управляемый электрохимический синтез моно-, би- (а возможно и более) координационных соединений *d*-элементов V—VII групп, содержащих металлы в различных формальных степенях окисления. Исследования свойств и строения таких комплексов, помимо того, что вносят вклад в теорию координационных соединений, в прикладном отношении имеют хорошо просматриваемую (или уже реализуемую) перспективу использования этих комплексов в качестве прекурсоров для получения широкой гаммы функциональных материалов. Применение методов «мягкой» химии открывает пути к получению материалов, производство которых иными способами проблематично [11].

Химия прекурсоров — самостоятельное и многообещающее направление в технологиях управляемого синтеза функциональных материалов: сегнето-, пьезоэлектриков, суперионных проводников, ВТСП-фаз и т.д. Школой академика Ю.Д. Третьякова разработаны теоретическая база и эффективные технологические приемы (зольгель технология, криохимические методы и др.), которые позволяют получать материалы, включая сложнелегированные, с повышенной степенью однородности распределения компонентов и необходимым набором свойств [12]. Этот раздел химии редких элементов напрямую связан с проблемой практического использования ВТСП-фаз, в том числе в виде пленочных материалов. Правоммерно отметить две важнейшие тенденции развития химии редких элементов, которые составляют неотъемлемые, а возможно наиболее перспективные направления теоретической химии и технологии

новых материалов. Дизайн неорганических молекул и химия двумерного состояния (пленки) — эти разделы современной теоретической химии немислимы без вовлечения в область экспериментальных и компьютерных исследований фаз и соединений на основе редких *d*- и *f*-элементов [13]. Предсказательная сила и мощь компьютерных методов в разработке дизайна неорганических молекул вполне очевидны: с их помощью обеспечивается адресный синтез новых молекул (новых классов соединений), которые станут базой высокоэффективных, экономически оправданных технологических процессов получения материалов нового поколения. Возможно, именно таким образом удастся «напасть на след» сверхпроводника, работающего при комнатной температуре или другого материала с экзотическими и полезными свойствами.

Редкие и платиновые металлы — основа для изготовления особо прочных конструкционных материалов. Так, жаропрочные материалы для авиа- и космического машиностроения получают на основе редких тугоплавких металлов (Re, Mo, W, Nb, Ta), в том числе в виде монокристаллов и металлов повышенной степени чистоты (содержание примесей <10<sup>-5</sup> ат.%) [14]. Транспортировку нефтегазовых продуктов из районов Крайнего Севера осуществляют по трубам большого диаметра, работающих при пониженных температурах и под повышенным давлением. Их изготавливают из легированных ниобием сталей. Открытие способности микролегирующих добавок ниобия одновременно повышать прочностные свойства и сдвигать в сторону более низких температур область хрупкого разрушения сталей явилось настоящим прорывом в металлургии. В машиностроительных конструкциях, трубопроводах, судах, автомобилях применение ниобийсодержащих сталей уменьшает вес изделий на 20—30% и увеличивает срок их службы в 1,5—2 раза [15].

Еще одно направление использования редких и платиновых металлов связано с разработкой катализаторов различного назначения. Глубокая переработка нефти включает разнообразные каталитические процессы, использующие Re, Pt, Pd-содержащие катализаторы [16]. Можно сказать, что устойчивая работа и развитие топливно-энергетического комплекса невозможны без развития производства редких и платиновых металлов.

Планетарный масштаб приняла проблема нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. В связи с этим спрос на рынке автомобильных катализаторов имеет устойчивую тенденцию к значительному увеличению. Автомобильные катализаторы в качестве обязательных компонентов содержат соединения платиновых металлов и редкоземельных элементов (главным образом, оксид церия). Более подробно это направление использования платиновых металлов рассмотрено во второй части статьи.

\* Под методами «мягкой» химии понимают термическое или гидrolитическое разложение комплексов редких *d*-элементов (в большинстве случаев), позволяющее получать оксидные материалы с заданным гранулометрическим составом, стехиометрией и т.д.

Важнейший сектор использования редких металлов составляют материалы для электронной и микропроцессорной техники. Танталовые конденсаторы, люминофоры для телевизионной техники (Eu, Y), арсенид галлия, материалы оптоэлектроники и инфракрасной техники, материалы для твердотельных лазеров и т.д. — вот далеко не полный перечень важнейших областей применения редких металлов в этой динамично развивающейся отрасли современной техники. Осветительная техника (лампы накаливания различного назначения) не возможна без использования W, Mo и PЗЭ, играющих роль легирующих добавок.

Важное значение рассматриваемая группа металлов приобретает в энергетике. Технологически развитые страны используют и будут использовать

в будущем атомные электростанции в качестве одного из основных источников энергии. (Эта тенденция не имеет приемлемых альтернатив, так как природные энергоресурсы исчерпываются.) Для работы атомных реакторов требуются цирконий, скандий и другие редкие металлы.

Прецизионное машиностроение XXI века (микродвигатели и т.д.) использует и будет использовать постоянные магниты большой мощности (SmCo<sub>5</sub>, фазы в системе Nd-Fe-B и т.д.).

Приведенные выше примеры использования редких металлов (а это только примеры) иллюстрируют определяющее значение редких и платиновых металлов в наиболее динамично развивающихся областях современной техники и техники ближайшего будущего.

## Часть II. Достижения и перспективы в области металлов платиновой группы

Металлы платиновой группы — рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина — среди редких элементов занимают свою, особую нишу. Сочетание уникальных физических и химических свойств, простое перечисление которых не дает полного представления о неисчерпаемых возможностях этих удивительных металлов, сделало их незаменимыми практически во всех сферах жизни и деятельности человека.

В табл. 2 дана примерная структура потребления платиновых металлов. Обращаем внимание на отсутствие в таблице данных о потреблении осмия, самого редкого металла платиновой группы, производство которого исчисляется несколь-

кими килограммами в год. Очевидно, что они имеют общие области применения и сферы, присущие лишь отдельно взятым металлам. Так, например, никакие другие металлы либо материалы не могут заменить компактный иридий в производстве тиглей для выращивания синтетических кристаллов, используемых в промышленных и медицинских лазерах. В иридиевых тиглях получают гранаты, изумруды, турмалины, сапфиры, александриты, а также не встречающиеся в природе драгоценные камни: диатем SrTiO<sub>3</sub> кубической структуры, линобат с химическим составом LiNbO<sub>3</sub>, иттриво-алюминиевый гранат, или даймонэр, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [17, 18]. Эти кристаллы имеют дисперсию

Таблица 2

Структура потребления платиновых металлов (в %)

Отрасль	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,5	3,4	2,8	48	37
Электронная и электротехническая	4,3	43,5	1,8	—	55
Производство автомобильных катализаторов	31,6	26,5	89,5	—	—
Ювелирная	37,8	—	—	—	—
Стекольная	4,7	—	3,7	—	—
Производство тиглей	—7	—	—	8	—
Нефтехимическая	2,5	—	—	—	—
Закупки инвесторами	7,2	—	—	—	—
Прочие	7,4	5,3	2,2	44	8

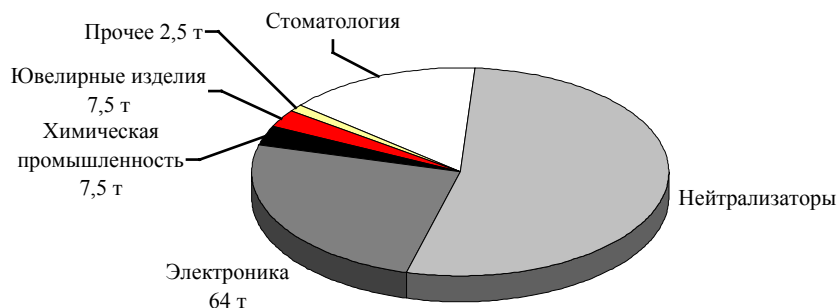


Рис. 2. Потребление палладия по отраслям в 1998 г. (всего 255 тонн)

оптического вращения в 3—4 раза выше, чем у алмаза, а благодаря присадкам различных элементов, в частности, редкоземельных, могут быть не только почти бесцветными, но и приобретать дивные оттенки.

Относительно практического использования осмия отметим, что только тетраоксид осмия(VIII) и никакой другой реагент, благодаря способности восстанавливаться на различных функциональных узлах клеток при контакте с биологической тканью (и окрашивать ее), применяется для проведения гистологических анализов [19].

«Тонкая» химическая технология получения платиновых металлов, соединений, материалов на их основе базируется на особенностях химии этих элементов, отличающихся многообразием степеней окисления, химических форм комплексов, сложностью и неоднозначностью превращений в растворах — гидролитических, окислительно-восстановительных, фотохимических, а также склонностью к изомеризации, полимеризации и т.п. Здесь важно подчеркнуть, что именно платиновым металлам с их удивительной химией обязаны своими достижениями и самим развитием в ушедшем столетии координационная химия и химия металлоорганических соединений\*.

В результате исследований координационных соединений платины академиком И.И. Черняевым была открыта закономерность *транс*-влияния [20]. Детальное изучение комплексов рутения и осмия с кратносвязанными лигандами и полученные фундаментальные результаты внесли весомый вклад в теорию координационных соединений и резко обозначили проблему взаимного влияния лигандов [21, 22] (проф. Н.М. Синицын). Важнейшим теоретическим положением координационной химии стало правило термической изомеризации ком-

плексов, сформулированное первоначально на основе превращений соединений платины и палладия [23, 24] (проф. Ю.Н. Кукушкин). Значимые успехи в области химии платиновых металлов обеспечили направленный синтез не одного десятка тысяч координационных (и металлоорганических) соединений, которые нашли и еще найдут в будущем новые области применения.

Оглядываясь на прошедшее столетие, стоит, с нашей точки зрения, выделить три направления (в химии, технологии и практическом использовании соединений платиновых металлов), в которых были достигнуты самые значительные успехи: катализ; синтез оксидных материалов с электронным типом проводимости; получение лекарственных препаратов на основе координационных соединений платины. Кратко охарактеризуем эти направления.

На основе каталитических процессов с использованием платиновых металлов и их соединений созданы крупнотоннажные производства многих технически ценных неорганических и органических продуктов: это азотная, серная, уксусная кислоты, аммиак, хлор, каустическая сода, удобрения, взрывчатые вещества, высокооктановый бензин, синтетические моющие средства, волокна, полимеры и др.

В 70-х годах XX века платина, палладий, родий были востребованы автомобильной промышленностью для изготовления катализаторов дожигания выхлопных газов автомобилей [25]. Это привело к существенному изменению структуры потребления металлов платиновой группы, организации производства их солей, потребовало качественно нового подхода к системе аналитического контроля продукции. Как видно из рис. 2, на производство автомобильных катализаторов (их называют также нейтрализаторами) расходуется в настоящее время больше половины объема ежегодно производимого палладия. Заметим, что конъюнктуру рынка этого металла диктует Россия, главный производитель палладия в мире.

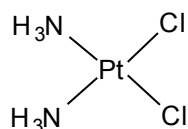
Открытие советскими учеными Н.М. Жаворонковым, В.Б. Лазаревым и И.С. Шаплыгиным

\* Под металлоорганическими соединениями в контексте данной работы мы понимаем всю совокупность комплексов со сложными органическими лигандами, включая не только традиционно соединения со связью металл — углерод, но и комплексы, образующиеся в органических фазах экстракционных систем, комплексы с биомолекулами и т.п.

металлической проводимости диоксида рутения(IV) и обнаруженная в дальнейшем корреляция между электронной конфигурацией атома и типом проводимости [26, 27] обусловили гигантский прогресс в электронной технике. Эти достижения позволили осуществлять направленный синтез простых и смешанных оксидов рутения с заданными свойствами и изготовление на основе оксидов резистивных паст для гибридных интегральных схем, без которых немислима современная бытовая электронная техника.

Последние десятилетия в современной медицине и онкологии ознаменованы использованием платиновых препаратов для лечения злокачественных образований. Обнаружение американским биологом Б. Розенбергом биологической активности соли *цис*-дихлородиаминоплатина(II) (*цис*-ДДП) [28] и установление механизма ее взаимодействия с азотистыми основаниями ДНК стимулировали развитие исследований по синтезу координационных соединений платины и платиновых металлов, обладающих антиканцерогенной активностью, созданию высокоэффективных и чрезвычайно наукоемких технологий синтеза соединений и лекарственных форм, поиск новых направлений в современной биологии, биохимии, медицине. Развернулись работы по синтезу соединений, отвечающих следующим требованиям:

— комплексы (координационное число 4 или 6, геометрическая конфигурация плоскоквадратная или октаэдрическая) должны быть электронейтральны, как и молекула *цис*-ДДП:



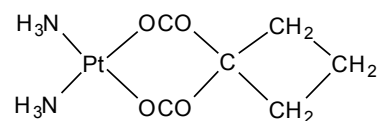
— обменные лиганды должны находиться на расстоянии 3,4 Å друг от друга, что соответствует шагу между спиралями ДНК, причем определяющей является скорость обменной реакции с биомолекулами клеток;

— лиганды, находящиеся в *транс*-положении к обменным лигандам, должны быть моно- или диаминными.

Так была обеспечена возможность осуществления управляемого синтеза комплексов платины и создание препаратов новых поколений с более высокой, чем *цис*-ДДП растворимостью и существенно меньшей токсичностью. Отметим, что препарат на основе *цис*-ДДП сегодня производится во многих странах под торговыми названиями *цис*-платин, *неоплатин*, *платинол*, *биоцисплатин*, и без него уже немислима химиотерапия рака.

Среди перспективных препаратов, проходящих клинические испытания, необходимо выделить

циклоплатам, синтезированный в ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, и карбоплатин:



Биоактивные препараты следует искать среди соединений и других металлов платиновой группы, расширяя зону поиска и не ограничиваясь жесткими рамками выше указанных требований. В связи с этим отметим, что на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов МИТХТ им. М. В. Ломоносова организована подготовка по бионеорганической химии на основе платиновых металлов и подготовка специалистов по синтезу координационных соединений платиновых металлов, обладающих различными видами биологической активности.

Перечисленные направления сохраняют свою значимость и в XXI веке. Поскольку уменьшение производства автомобилей и ослабление экологического законодательства в перспективе ожидать не приходится, потребность в автомобильных катализаторах — нейтрализаторах сохранится на долгие годы. При этом их состав будет меняться вслед за прогрессом во всех отраслях. Так, уже сегодня появились катализаторы нового поколения, содержащие в качестве одного из компонентов иридий в комбинации с платиной и родием, предназначенные для очистки выхлопных газов двигателей с прямым впрыском бензина [29]. Заметим, что действие автомобильного катализатора напрямую зависит от качества залитого в машину бензина. Низкое качество бензина (содержание в нем сераорганических соединений) практически сводит каталитический эффект на нет. Именно по этой причине Россия не относится к числу стран-потребителей платиновых автомобильных катализаторов, хотя и располагает «тонкими» технологиями их получения. В свою очередь, создание прогрессивных и высокоэффективных технологий основного органического синтеза, крекинга и риформинга нефти, получения высококачественного бензина, не содержащего сернистых соединений, невозможно представить без катализаторов на основе редких и платиновых металлов.

Наряду с автомобильным катализатором предполагается устанавливать в машину платиновые датчики кислорода, обеспечивающие работу свечей зажигания. Что касается перспективности платиновых катализаторов с точки зрения их стоимости, то можно сказать, что даже изменение конъюнктуры рынка платиновых металлов в сторону роста их цены не поколеблет спроса на них, так как в общей стоимости автомобиля вклад катализатора и обеспечивающих его работу систем не является определяющим.

Несомненно расширится применение каталитически активных платиновых металлов и их ком-

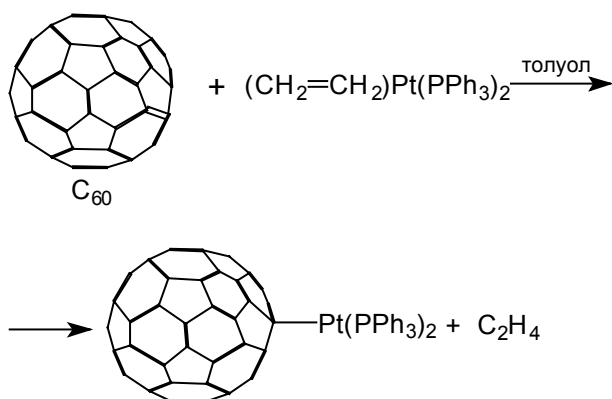


плексов в химических и нефтехимических производствах, например, для получения пероксида водорода, приходящего на смену хлорсодержащим реактивам в производстве микросхем в электронике, в синтезе терефталевой кислоты, в нефтеперегонке. Одним из главных потребителей платиновых катализаторов, по-видимому, станет производство топливных элементов, генерирующих электроэнергию из водородного топлива [30].

В электронике, вероятно, центр тяжести переместится на керамические палладиевые, палладийсеребряные, платинопалладиевые конденсаторы, платиновые жидкокристаллические экраны в телевизионной аппаратуре и персональных ЭВМ, не говоря уже о жестких магнитных дисках для персональных компьютеров.

Что касается медицины, то здесь будет осуществляться непрерывный поиск препаратов новых поколений на основе координационных соединений не только платины, но и других платиновых металлов и не только противоопухолевых, но и обладающих прочими видами биологического воздействия. В этой связи нам представляются весьма перспективными соединения наиболее «многоликого» и еще не до конца познанного металла рутения [31]. Современная биохимия начала активно использовать соединения рутения — ближайшего аналога железа для выявления биологической роли оксида азота(II) [32]. Как теперь известно, этот оксид способствует расширению кровеносных сосудов и обеспечивает способность лейкоцитов убивать опухолевые клетки. Комплексам рутения принадлежит будущее как ингибиторам синтеза NO.

Ждут своего часа, в том числе и как биоактивные препараты, комплексы платиновых металлов с фуллеренами [33]:



Платиновые металлы таят в себе еще много нераскрытых возможностей, а история платиновых металлов так молода, что XXI век обязательно привнесет новые достижения и скажет новое слово в химии и технологии этих уникальных и до сих пор еще загадочных редких элементов.

\* \* \*

Таким образом, можно констатировать, что «тонкая химическая технология» и «тонкая металлургия» редких и платиновых металлов существенно влияют на поступательное движение человечества к более совершенной самоорганизации. В каждом случае, за любой цифрой, мыслью, инженерной находкой стоит человек. И потому, завершая эту статью, правомерно указать, что гениальный Л. Полинг включил в состав супермультиаминов молибден, никель, селен, ванадий и другие редкие элементы.

С разумной долей преувеличения можно считать, что основной целью промышленного производства редких и платиновых металлов является попытка сделать их доступными, «не редкими», для самых различных отраслей промышленности, в том числе и ориентированных непосредственно на удовлетворение запросов человека.

Решение этой задачи — есть достижение цели.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Под ред. С.С. Коровина. Т. 1. М., МИСиС, 1996, с. 375.
2. Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XXI века. Т. 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. Под ред. Д.В. Дробота. М., РАЕН, 1999, с. 391.
3. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987, с. 263.
4. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990, с. 519.
5. Фистуль В.И. Новые материалы (состояние, проблемы, перспективы). М., МИСиС, 1995 с. 141.
6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия (концепции и перспективы). Новосибирск: Наука, 1998, с. 333.
7. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М.: Металлургия, 1970, с. 343.
8. Дробот Д.В., Чуб А.В., Крохин В.А., Мальцев Н.А. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. Под ред. Д.В. Дробота. М.: Металлургия, 1991, с. 190.
9. См. ссылку 2, с. 168—193.
10. Игумнов М.С. Автореферат дисс. д.т.н. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1998, с. 40.
11. Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G. e. a. Soft Chemistry Route to V-VII group metal oxides, 4<sup>th</sup> Swedish-Russian Conference on «Mixed-Valency Metal Oxides». 1999, Stockholm.
12. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим об-ва им. Д. И. Менделеева), 1993, т. XXXIV, № 3, с. 265—269.
13. Хоффманн Р. Там же, 1993, т. XXXIV, № 5, с. 261—264.
14. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993, с. 224.
15. Ниобий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. Министерство

- природных ресурсов РФ, ВИМС, ИМГРЭ. Минеральное сырье, серия геолого-экономическая, № 8, 2000, с. 3—5.
16. *Ряшенцева М.А., Миначев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983, с. 190.
  17. Химия платиновых металлов. Учебное пособие Н.М. Сеницын, О.В. Рудницкая, В.Н. Пичков. М.: МИХМ, 1986, 78 с.
  18. *Смит Г.* Драгоценные камни. М.: Мир, 1980, 586 с.
  19. *Сеницын Н.М., Кунаев А.М., Пономарева Е.И. и др.* Металлургия осмия. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981, 186 с.
  20. *Кукушкин Ю.Н., Бобоходжаев Г.И.* Закономерность транс-влияния И.И. Черняева. М.: Наука, 1977, 183 с.
  21. *Сеницын Н.М., Звягинцев О.Е.* Ж. неорг. химии, 1963, т. 8, № 10, с. 2329—2333.
  22. *Сеницын Н.М., Светлов А.А.* Коорд. химия, 1976, т. 2, № 10, с. 1381—1395.
  23. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985, 455 с.
  24. *Кукушкин Ю.Н.* Реакционная способность координационных соединений. Л—М.: Химия, 1987, 288 с.
  25. *Пашкевич И.М., Буслаева Т.М., Сеницын Н.М.* В сб.: Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике. Иваново, 1991, с. 37—43.
  26. *Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шапльгин И.С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979, 168 с.
  27. *Лазарев В.Б., Шапльгин И.С.* Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, № 2, с. 291—303.
  28. *Cleare M.J., Hoeschle J.D.* Bioinorg. Chem., 1973, v. 2, p. 187.
  29. Johnson Matthey: "Platinum 2000".
  30. *Ralph T.R.* Plat. Met. Rev., 1997, v. 41, № 3, p. 102—113.
  31. *Федоренко Н.В.* Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985, 264 с.
  32. *Fricker S.P.* Plat. Met. Rev., 1995, v. 39, № 4, p. 150—159.
  33. *Thompson D.T.* Ibid., 1996, v. 40, № 1, p. 23—25.