

На правах рукописи

Веревкин Александр Григорьевич

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ СЕЛЕНАТ-
И ХРОМАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО "Самарский государственный университет"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сережкина Лариса Борисовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Курбагова Светлана Викторовна

доктор химических наук, профессор
Сулейманов Евгений Владимирович

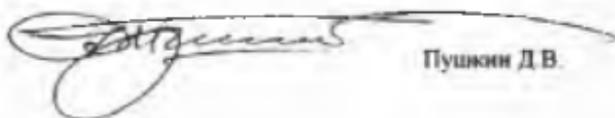
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится "27" октября 2010 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.218.04 при ГОУ ВПО "Самарский государственный университет" по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО "Самарский государственный университет"

Автореферат разослан "22" сентября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Пушкин Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Химия урана – область неорганической и координационной химии, интенсивное развитие которой обусловлено созданием и развитием атомной энергетики, поскольку благодаря своим ядерно-физическим свойствам уран используется в качестве топлива при работе ядерных реакторов. Поэтому является необходимым расширение фундаментальных исследований химии урана для использования их результатов в целях совершенствования имеющихся и разработки новых эффективных технологий переработки урансодержащих руд, веществ и материалов, использующихся в ядерном топливном цикле. Все это объясняет повышенный устойчивый интерес к химии урана.

Наиболее надежные и полезные результаты при выявлении зависимостей между составом и строением удается получить при обобщении и сравнительном анализе особенностей структуры родственных или аналогичных по составу соединений. Важное место среди соединений U(VI) занимают комплексы, содержащие в своем составе оксоанионы XO_4^{2-} ($X = S, Se$ или Cr) VI группы периодической системы элементов. Большое число структурных работ посвящено сульфатокомплексам, играющим важную роль в процессах переработки руд и образующим природные минералы (в том числе и промышленно значимые), в то время как в значительно меньшей степени изучено строение селенатокомплексов и совсем немного кристаллоструктурных данных о хроматокомплексах уранила. Поэтому синтез и изучение строения новых селенат- и хроматосодержащих соединений уранила, некоторые из которых являются аналогами сульфатокомплексов, представляет собой важную фундаментальную задачу для выявления корреляций «состав – строение – свойства». Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Самарской области (грант областного конкурса «Молодой ученый») и Минобрнауки РФ (проект № 02 740 11.0275).

Целью работы явился синтез хромато- и селенатокомплексов урана (VI), в том числе синтетических аналогов природного минерала иоганнита, изучение их кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа и нейтронографии. Планировалось также провести кристаллохимический анализ структурно изученных селенатов и хроматов уранила и, опираясь на правило 18 электронов в соединениях уранила, дать прогноз о составе и строении устойчивых комплексов $[(UO_2)_x(XO_4)_y]^{z-}$ ($X = Se, Cr$).

Основными новыми научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

- сведения о синтезе и составе, кристаллографических и ИК спектроскопических характеристиках восьми селенато- и хроматуранилатов, в том числе гидроксоселенатных комплексов уранила, являющихся структурными аналогами природного иоганнита;
- сведения о кристаллической структуре 8 комплексов уранила, а также результаты нейтронографического изучения $Rb_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2D_2O$,

- метод выявления в структуре кристаллов атомов кислорода, участвующих в образовании водородных связей O-H...O, с помощью характеристик полиэдров Вороного-Дирихле;

- результаты кристаллохимического анализа всех известных хромат- и селенатсодержащих соединений уранила на основе правила 18 электронов.

Практическая значимость работы определяется совокупностью впервые полученных фундаментальных кристаллографических и ИК спектроскопических характеристик 8 координационных соединений уранила, необходимых для их надежной идентификации и заполнивших ряд пробелов в кристаллохимии U(VI). Установленные кристаллоструктурные данные большинства изученных комплексов уже включены в Международные банки структурных данных «Inorganic Crystal Structure Database» и «Cambridge structural database system» и могут быть использованы при выявлении корреляций «состав – строение – свойства». Результаты диссертационной работы могут применяться в учебном процессе в лекционных курсах спецдисциплин «Избранные главы кристаллохимии», «Химия комплексных соединений» и «Основы радиохимии».

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на XVI Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Миасс, 2007 г.), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007 г.), VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2007 г.), V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009 г.), а также были представлены на ежегодных научных конференциях СамГУ. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 6 статей в журналах «Координационная химия», «Журнал неорганической химии» и «Кристаллография» и четыре тезиса докладов на российских или международных конференциях. Личный вклад соискателя заключался в разработке методик синтеза новых соединений уранила, получении монокристаллов, съемке и анализе ИК спектров, интерпретации результатов РСА и проведении кристаллохимического анализа, участии в подготовке статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (147 наименований) и приложение. Содержание диссертации изложено на 155 страницах машинописного текста (включая приложение), содержит 41 рисунок и 43 таблицы (в том числе 9 таблиц в приложении).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и практическая значимость работы, сформулирована цель работы, указаны основные новые научные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из шести частей. В *первой части* приводится краткая характеристика иона уранила как комплексообразователя, отмечается устойчивость катиона UO_2^{2+} в водном растворе и, как следствие, его присутствие в составе многочисленных соединений урана (VI). Во *второй главе* обсуждены основные положения метода кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ -лигандами, который опирается на анализ кристаллохимических формул (КХФ), заменяющих словесное или графическое описание основных особенностей топологии структуры соединения. Показано, что данный метод позволяет выявлять геометрические изомеры, отличающиеся разным числом соседних атомов урана (C_p), связанных с базисным всеми мостиковыми σ -лигандами. В *третьей части* обсуждаются координационные возможности селенат-ионов в комплексах уранила, описываются особенности строения известных селенатосодержащих комплексов. В *четвертой части* обсуждаются координационные возможности хромат-ионов в комплексах уранила и описываются основные особенности строения хроматосодержащих комплексов. В *пятой части* приводится описание комплексов уранила с иоганнитоподобной структурой. В *шестой части* приведены основные понятия модели межатомного взаимодействия, опирающейся на рассмотрение структуры кристалла как разбиения Вороного-Дирихле и метод пересекающихся сфер для определения координационных чисел (КЧ) атомов. Показана возможность количественной оценки изменения донорно-акцепторного взаимодействия между атомами U(VI) и атомами кислорода лигандов с помощью характеристик полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана в сочетании с правилом 18 электронов.

Вторая глава посвящена методическим аспектам работы и состоит из пяти частей. В *первой части* кратко охарактеризованы исходные вещества и методы исследования, использованные в работе, а также описана разработанная методика рентгенофлуоресцентного количественного анализа содержания урана и хрома. Для получения рентгенофлуоресцентных спектров использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор БРА-18. ИК спектры записывали на спектрофотометрах SPECORD 75IR или PerkinElmer Spectrum 100 в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Отнесение полос поглощения проводили по литературным данным. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeh, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (лаборатория кристаллохимии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск), либо на дифрактометре Bruker APEX II (лаборатория рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва). Съемку монокристаллов проводили при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°)

фреймов Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS. Структура кристаллов расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL. Атомы водорода локализованы объективно из разностного синтеза электронной плотности либо найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела. Нейтронографические измерения проводили на 48-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре, установленном на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН. Расчет характеристик ПВД и определение КЧ всех атомов проводили с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS.

Автор выражает свою глубокую благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН к.х.н. Пересыпкиной Е.В. и к.х.н. Вировцу А.В., сотруднику ИНЭОС РАН к.х.н. Воложаниной А.В. и сотруднику ПИЯФ РАН к.ф.-м.н. Смирнову О.П. за помощь в проведении рентгеноструктурного и нейтронографического эксперимента.

Во второй части представлены методики синтеза комплексов уранила (табл. 1), шесть из которых получены впервые. Монокристаллы комплексов получали либо изотермическим испарением водных растворов (25° С или 100° С), либо гидротермальным способом (автоклав объемом 16 см³, 120° С, 50–120 часов). Синтез кристаллов I и II отличался только температурой изотермического испарения водного раствора (табл. 1). При изотермическом испарении концентрированного (30 %-ного по иону уранила) водного раствора, содержащего $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, KNCS и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1 : 6 : 1.5, последовательно кристаллизуются две фазы: первая – $\text{K}_4(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, структура которой изучена ранее, и вторая – новый комплекс состава $\text{K}_8(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{SeO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При изучении системы $\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{C}_3\text{N}_4\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$ методом гидротермального синтеза установлено, что в присутствии ионов уранила и хромат-ионов циангуанидин испытывает превращения с образованием ионов гуанидиния и аммония, а также циклического катиона (2,4,6-триамино-1,3,5-триазиний-иона), непротонированная форма которого ($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$) имеет тривиальное название меламина. Результатом таких превращений является образование $(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_7)_4(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CrO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (V). После отделения фаз A (V) и B $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ – структура была изучена ранее) из маточного раствора кристаллизуется $(\text{H}_3\text{O})_6\text{UO}_2(\text{CrO}_4)_4$. Хроматоуранилаты рубидия VI и VIII получены при изотермическом испарении при комнатной температуре водного раствора, содержащего $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и RbOH в мольном соотношении 1 : 1.

В третьей части представлена информация об ИК спектроскопических характеристиках изученных комплексов уранила. В ИК спектрах всех соединений присутствует узкая четкая полоса в области 900 – 964 см⁻¹, связанная с антисимметричными валентными колебаниями иона уранила. Спектры селенатсодержащих комплексов в области 806 – 912 см⁻¹ содержат расщепленные на две либо три компонента полосы антисимметричных

Состав и некоторые условия синтеза соединений

Исходные реагенты (исходное количество соотношение)	Метод синтеза*	Твердые фазы	Ночер (следы)- нения	Формы и цвет кристаллов	Качественный состав по данным анализа ИК спектров
$UO_2SeO_4 \cdot 2H_2O$, CaNCS (1 : 4)	ПНС, испарение при вакуум температуре	$CaUO_2(SeO_4)(OH) \cdot 1.5H_2O$	I	Пластинчатые светло-желтые кристаллы	UO_2^{2+} , SeO_4^{2-} , H_2O
$UO_2SeO_4 \cdot 2.5H_2O$, CaNCS (1 : 4)	ПНС, испарение на водяной бане	$CaUO_2(SeO_4)(OH)H_2O$	II	Пластинчатые светло-желтые кристаллы	UO_2^{2+} , SeO_4^{2-} , H_2O
$UO_2SeO_4 \cdot 2.5H_2O$, RbF (1 : 1)	ПНС	$RbUO_2(SeO_4)F \cdot H_2O$	III	Розовые или светло-желтые пластинки	UO_2^{2+} , SeO_4^{2-} , H_2O
$UO_2SeO_4 \cdot 2.5H_2O$, KNCS, $K_2CO_3 \cdot H_2O$ (1 : 6 : 1.5)	ПНС	Первая флюквия Зторая флюквия $K_2(UO_2)_2(SeO_4)_2(NCS)_2 \cdot 4H_2O$ $K_4(UO_2)_2(SeO_4)_2(NCS)_2 \cdot 4H_2O$	IV	Желтые кристаллы	UO_2^{2+} , SeO_4^{2-} , H_2O , $C_2O_4^{2-}$
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, CrO_3 , ДФ** (1 : 4 : 4)	ГТС	Смесь кристаллов $(CN)_6H_2 \cdot (CN)_5H_2 \cdot UO_2(CrO_4) \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_2UO_2(CO_3)_2$ (фаза В)	V	Игольчатые кристаллы фиолетового цвета Структура неизвестна ранее	UO_2^{2+} , CrO_4^{2-} , H_2O , триазинный цикл, $-NH_2$
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, CrO_3 , ДФ** (1 : 4 : 4)	Кристаллизация из маточного раствора после отделения фаз А и В	$(H_2O)_2(UO_2)(CrO_4)$	VI	Оранжево-красные игольчатые кристаллы	UO_2^{2+} , CrO_4^{2-} , H_3O^+
$UO_2CrO_4 \cdot 5.5H_2O$, RbOH (1 : 1)	ПНС	Смесь кристаллов $Rb_2(UO_2)_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $Rb_2UO_2(CrO_4) \cdot 1.5H_2O$	VII VIII	Оранжевые пластинки Игольчатые кристаллы оранжевого цвета	UO_2^{2+} , CrO_4^{2-} , H_2O UO_2^{2+} , CrO_4^{2-} , H_2O

*ПНС – испаряемый неорганический синтез; ГТС – гидротермальный синтез; **ДФ – дивинилдин (C₂N₂H₂).

валентных колебаний $\nu_m(\text{SeO}_4)$, свидетельствующие соответственно о три- и бидентатной координации селенат-ионов. Спектры хроматсодержащих комплексов в области $772 - 914 \text{ см}^{-1}$ содержат полосы антисимметричных $\nu_m(\text{CrO}_4)$ и симметричных $\nu_s(\text{CrO}_4)$ валентных колебаний хромат-ионов.

В четвертой части описаны результаты РСА монокристаллов восьми комплексов уранила, краткая характеристика рентгеноструктурного эксперимента приведена в табл. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа полностью подтверждают результаты ИК спектроскопического анализа. В I и II урансодержащие комплексные группировки имеют одинаковый состав $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{OH})]^-$. Координационными полиэдрами атомов урана в обоих структурах являются пентагональные бипирамиды UO_2 , в аксиальных позициях которых находятся атомы кислорода ионов уранила. В обоих соединениях диоксокатионы UO_2^{2+} имеют симметричное строение и являются почти линейными. Три атома кислорода экваториальной плоскости принадлежат трем селенат-ионам, каждый из которых по отношению к ионам уранила играет роль тридентатномостикового лиганда (тип координации T^3). Два оставшихся атома кислорода отвечают двум гидроксид-ионам, занимающим цис-положение относительно друг друга в экваториальной плоскости иона уранила (рис. 1а, б). Каждый гидроксид-ион является мостиковым для двух уранильных групп, проявляя тип координации M^1 . Изученным кристаллам I и II отвечают координационные формулы $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. В обоих соединениях урансодержащая группировка $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)(\text{OH})]^-$ имеет слоистое строение и относится к кристаллохимической (КХ) группе AT^3M^2 ($A = \text{UO}_2^{2+}$) комплексов уранила.

Координационными полиэдрами атомов урана в структуре III являются незначительно искаженные пентагональные бипирамиды UO_2F_2 , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. Уранильная группировка имеет почти линейное и симметричное строение (угол $\text{O}=\text{U}=\text{O} = 178.8^\circ$, длины связей $\text{U}=\text{O}$ составляют 1.770 и 1.773 \AA). Три атома кислорода экваториальной плоскости атома U(VI) принадлежат трем селенат-ионам. Две оставшихся позиции в бипирамиде отвечают двум фторид-ионам, занимающим транс-положение относительно друг друга в экваториальной плоскости иона уранила (рис. 1в). Каждый фторид-ион является мостиковым для двух уранильных групп, проявляя тип координации M^2 . Координационным полиэдром атома селена является тетраэдр SeO_4 , выступающий в качестве тридентатномостикового лиганда (тип координации T^3), что согласуется с наличием одной укороченной связи $\text{Se}-\text{O}(6)$. Молекулы воды и катионы рубидия являются внешнесферными. Основной структурной единицей кристалла $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ являются бесконечные слои состава $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}]^-$, объединенные водородными связями между атомами водорода внешнесферных молекул воды и атомами кислорода селенатных тетраэдров. Координационную формулу III следует представить в виде $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а КХ формулу как AT^3M^2 ($A = \text{UO}_2^{2+}$).

Таблица 2

Кристаллографические данные изученных соединений и некоторые параметры рентгеноструктурного анализа

Номер соединения	Соединение, КХФ комплексной группировки	Простр. группа	a, Å α, град.	b, Å β, град.	c, Å γ, град.	Z	V, Å ³	R (I > 2σ(I))	Число отражений измеренных/независимых
I	Cs ₂ [UO ₂ (SeO ₄ (OH)) ₂] · 1,5H ₂ O, AT ³ M ²	P2 ₁ /m	7.2142(2)	14.4942(4) 112.706(1)	8.9270(3)	4	861.10(4)	0.0222	9097/2571
II	Cs ₂ [UO ₂ (SeO ₄ (OH)) ₂] · H ₂ O AT ³ M ²	P2 ₁ /c	8.4549(2)	11.5358(3) 113.273(1)	9.5565(2)	4	856.24(4)	0.0219	7501/1962
III	Rb ₂ [UO ₂ (SeO ₄ F) · H ₂ O AT ³ M ²	Pnma	8.4753(6)	13.5234(9)	13.5296(9)	8	1550.79(2)	0.0248	15730/2339
IV	K ₄ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₂ (C ₂ O ₄) ₂] · 2H ₂ O AB ² B ⁰ ₁ M ¹	P2 ₁ /n	14.9290(4)	7.2800(2) 109.188(1)	15.3165(4)	2	1572.17(7)	0.0297	14908/5012
V	(C ₂ N ₆ H ₈) ₂ (CN ₂ H ₆) ₂ [UO ₂ (CrO ₄) ₂] · 4H ₂ O AM ⁴	P1	6.3951(8) 93.674(4)	10.8187(16) 97.127(4)	16.9709(18) 92.020(4)	1	1161.6(3)	0.0470	10381/4052
VI	(H ₃ O) ₂ [UO ₂ (CrO ₄) ₂] AM ⁴	C2/c	14.3158(4)	11.7477(3) 105.836(1)	13.1351(4)	4	2125.2(1)	0.0213	11050/3078
VII	Rb ₂ [(UO ₂) ₂ (CrO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] · 4H ₂ O A ₂ T ³ B ³ M ²	P2 ₁ /c	10.695(2)	14.684(3) 108.396(4)	14.125(3)	4	2104.9(7)	0.0491	4819/2108
VIII	Rb ₂ [UO ₂ (CrO ₄) ₂ H ₂ O] · 0.5H ₂ O AB ² ₃ M ¹	Pnma	11.4602(3)	6.4850(2)	8.7115(2)	2	647.43(3)	0.0395	6670/2899

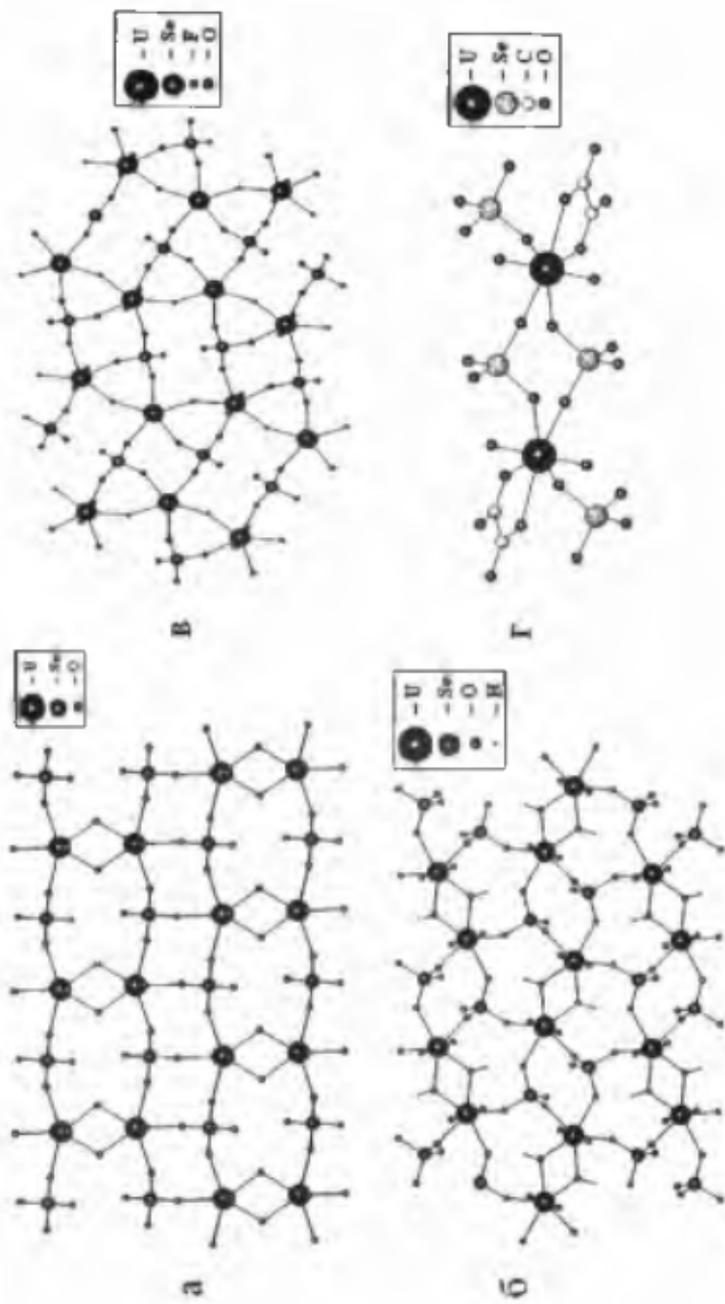


Рис. 1. Строение комплексов группировок I - IV: а - проекция слоя $[UO_2(SeO_4)(OH)]^-$ на плоскость (100) в структуре I; б - проекция слоя $[UO_2(SeO_4)(OH)]^-$ на плоскость (100) в структуре II; в - фрагмент слоя в структуре $Rb[UO_2(SeO_4)F] \cdot H_2O$ (III); г - строение centrosymmetric димера $\{(UO_2)_2(C_2O_4)_2(SeO_4)_4\}^{2-}$ в структуре IV.

Координационным полиэдром атомов урана в структуре IV является пентагональная бипирамида UO_7 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода ионов уранила (рис. 1г). Диоксокатионы UO_2^{2+} имеют почти симметричное ($d(U=O) = 1.777$ и 1.788 \AA) и практически линейное (угол $O=U=O$ равен 178.7°) строение. Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два атома принадлежат двум бидентатно-мостиковым селенат-ионам (тип координации B^2), один – монодентатно-концевому селенат-иону (тип координации M^1) и два – бидентатно-циклической оксалагруппе (B^{01}). Таким образом, изученным кристаллам IV отвечает координационная формула $K_8[(UO_2)_2(SeO_4)_4(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, а урансодержащая структурная группировка представляет собой centrosимметричные димеры состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(C_2O_4)_2]^{8-}$, относящиеся к КХ группе $AB^2V^{01}M^1$ комплексов уранила ($A = UO_2^{2+}$) (рис. 1г).

В структурах V и VI диоксокатионы UO_2^{2+} имеют симметричное строение и являются почти линейными. Четыре атома кислорода экваториальной плоскости принадлежат четырем хромат-ионам, каждый из которых по отношению к ионам уранила играет роль монодентатного концевого лиганда (тип координации M^1). Изученным кристаллам V и VI отвечают соответственно координационные формулы $(C_3N_6H_7)_4(CN_3H_6)_2[UO_2(CrO_4)_4] \cdot 4H_2O$ и $(H_2O)_6[UO_2(CrO_4)_4]$. В обоих соединениях урансодержащая одноядерная группировка $[UO_2(CrO_4)_4]^{6-}$ относится к КХ группе AM^4 комплексов уранила ($A = UO_2^{2+}$) (рис. 2а). Катионы гуанидиния $CN_3H_6^+$ и меламиния $C_3N_6H_7^+$ имеют плоское строение. Отклонение атомов С и N от МНК плоскости для этих катионов в среднем составляет 0.014 \AA . Связывание комплексов $[UO_2(CrO_4)_4]^{6-}$ в каркас осуществляется за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами (гуанидиния, меламиния или гидроксония), а также за счет образования системы водородных связей.

Координационными полиэдрами атомов урана в структуре VII (рис. 2б) являются незначительно искаженные пентагональные бипирамиды UO_7 , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. Уранильная группировка имеет почти линейное и симметричное строение (длины связей $U=O$ составляют $1.773 - 1.790 \text{ \AA}$, средняя величина угла $O=U=O = 178.8^\circ$). Четыре атома кислорода экваториальной плоскости атома $U(VI)$ принадлежат трем тридентатно-мостиковым хромат-ионам с типом координации T^3 и одному – бидентатно-мостиковому (B^2). Оставшаяся позиция в бипирамиде UO_7 отвечает атому кислорода молекулы воды. Две из шести молекул воды входят в состав комплекса $[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$ и являются концевыми монодентатными лигандами типа M^1 . Оставшиеся четыре молекулы воды и катионы рубидия являются внешнесферными. Основной структурной единицей кристаллов VII являются бесконечные слои состава $[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$ (рис. 2б), распространяющиеся перпендикулярно $[010]$, в которых каждый ион уранила связан четырьмя хромат-ионами с пятью соседними атомами урана. Между слоями размещаются ионы рубидия и внешнесферные молекулы воды, образующие вместе с координированными ураном атомами кислорода хромат-ионов и молекул воды разветвленную систему водородных связей.

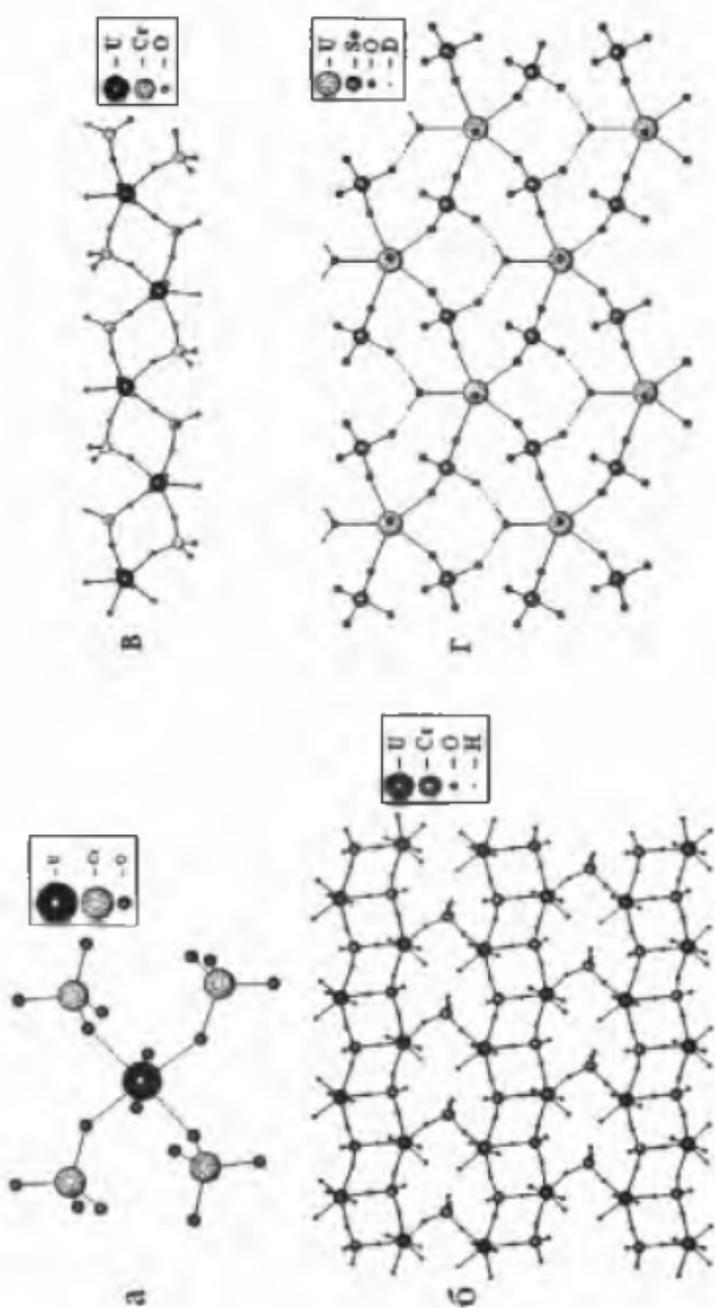


Рис. 2. Строение комплексных группировок в структурах V - VIII и Rb₂[UO₂(SeO₄)₂D₂O]·D₂O (IX): а - строение комплексной группировки [UO₂(C₂O₄)₆]⁶⁻ в структурах V и VI; б - проекция слоя [(UO₂)₂(C₂O₄)₄(H₂O)₂]²⁻ на плоскость (010) в структуре VII; в - строение целых [UO₂(C₂O₄)₂H₂O]⁶⁻ в структуре VIII; г - фрагмент слоя [UO₂(SeO₄)₂D₂O]⁶⁻ в структуре IX.

Координационными полиэдрами атомов урана в структуре VIII являются незначительно искаженные пентагональные бипирамиды UO_7 , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. Четыре атома кислорода экваториальной плоскости атома $U(VI)$ принадлежат четырем бидентатно-мостиковым хромат-ионам с типом координации B^2 , оставшаяся позиция в бипирамиде UO_7 отвечает атому кислорода молекулы воды, являющейся концевым лигандом. Основной структурной единицей кристаллов VIII являются бесконечные цепи состава $[UO_2(CrO_4)_2(H_2O)]^{2-}$, распространяющиеся параллельно оси a кристалла, в которых каждый ион уранила связан четырьмя хромат-ионами с двумя соседними атомами урана (рис. 2в). Все тетраэдрические хромат-ионы в структуре VIII кристаллографически эквивалентны, и являются бидентатно-мостиковыми лигандами типа B^2 . Между цепями размещаются ионы рубидия и внешнесферные молекулы воды, образующие вместе с координированными ураном атомами кислорода хромат-ионов и молекулой воды разветвленную систему водородных связей. На основе полученных результатов координационную формулу VIII следует представить в виде $Rb_2[UO_2(CrO_4)_2(H_2O)] \cdot 0.5H_2O$, а КХФ комплекса как $AB^2_2M^1$ ($A = UO_2^{2+}$).

В пятой части описаны синтез и нейтронографическое исследование дейтерированного аналога дигидрата селенатуранилата рубидия. К настоящему времени проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов четырех представителей $R_2UO_2(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$, где $X = S$ или Se , а $R = K, Rb$ или Cs . Установлено, что в этих дигидратах половина молекул воды координирована ионами уранила и входит в состав слоев $[UO_2(XO_4)_2 \cdot H_2O]^{2-}$, в которых каждый атом $U(VI)$, имеющий пентагонально-бипирамидальную координацию, связан бидентатно-мостиковыми анионами XO_4^{2-} с четырьмя соседними атомами урана. Между соседними слоями $[UO_2(XO_4)_2 \cdot H_2O]^{2-}$ находятся внешнесферные катионы R^+ и остальные молекулы воды, участвующие в связывании слоев. Хотя результаты работ в целом хорошо согласуются между собой, однако ни в одном случае не удалось установить позиции атомов водорода молекул воды. $Rb_2[UO_2(SeO_4)_2 \cdot D_2O] \cdot D_2O$ (IX) был получен нами растворением эквимольной смеси безводных селената уранила и селената рубидия в тяжелой воде D_2O и последующим нагреванием раствора при $100^\circ C$ до начала кристаллизации. Полученная нейтронограмма включала дифракционные отражения для межплоскостных расстояний в интервале $0.9 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 10.0 \text{ \AA}$ (рис. 3). Координаты атомов водорода и тепловые факторы всех атомов в элементарной ячейке уточняли методом полнопрофильного анализа с помощью программы FULLPROF в рамках пространственной группы $Pna2_1$. При этом опубликованные в литературе координаты атомов урана, селена и кислорода, определенные рентгенографически для элементарной ячейки с параметрами $a = 13.667$, $b = 11.8707$ и $c = 7.6397 \text{ \AA}$, были зафиксированы. На заключительном этапе качество уточнения структуры характеризовалось значением $R_f = 3.77$. Полученные результаты показывают, что основной структурной единицей кристаллов являются слои $[UO_2(SeO_4)_2 \cdot D_2O]^{2-}$ (рис. 2г), относящиеся к КХ группе $AB^2_2M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^2 = SeO_4^{2-}$, $M^1 = D_2O$) комплексов уранила

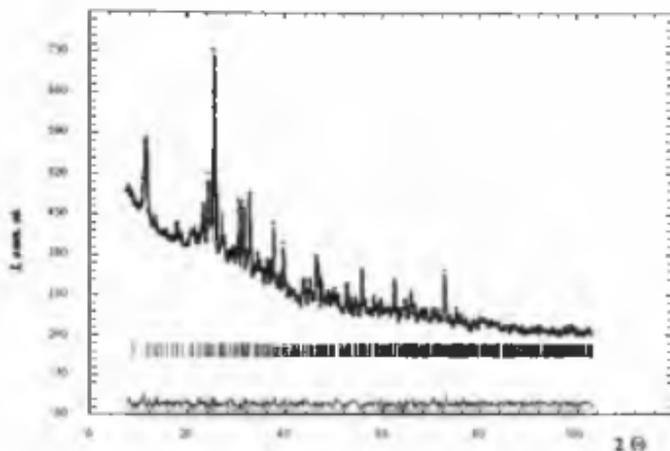


Рис. 3. Нейтрограмма $Rb_2[UO_2(SeO_4)_2D_2O] \cdot D_2O$.

Третья глава диссертационной работы – обсуждение результатов – состоит из пяти частей. Рассмотрены особенности строения изученных нами комплексов I – VIII (здесь и далее используется нумерация комплексов в соответствии с табл. 1, 2). Согласно результатам кристаллохимического анализа изученных структур, объемы ПВД атомов урана не зависят от его координационного числа и лежат в интервале $9.0-9.3 \text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется со средним значением $9.2(3) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в окружении атомов кислорода. Именно этот факт – постоянство объема ПВД атома U(VI) в окружении атомов кислорода – и положен в основу концепции правила 18 электронов в комплексах уранила, которая использовалась нами для определения составов устойчивых хромато- и селенатокомплексов U(VI).

В первой части обсуждается строение комплексов с кристаллохимической формулой AT^3M^2 ($A = UO_2^{2+}$). Соединения при одинаковом составе комплексной группировки $M^{2+}[UO_2(XO_4)(L)]_2 \cdot nH_2O$, отвечающем отношению $UO_2 : OH (F) : XO_4 = 1 : 1 : 1$, могут отличаться природой как оксоаниона (SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} или MoO_4^{2-}), так и внешнесферного катиона, а также числом молекул воды. Изученные I и II являются первыми представителями этого же класса соединений, в которых в качестве тетраэдрических оксоанионов выступают селенатогруппы, а в качестве монодентатных мостиковых лигандов – гидроксид-ионы. Несмотря на принадлежность к одной и той же КХ группе, комплексы $[UO_2(SeO_4)(OH)]$ в I и II отличаются строением, являясь изомерами из-за разного числа соседних атомов урана (C_p), связанных с базисным всеми мостиковыми σ -лигандами. Сопоставление структур изученных представителей КХ группы AT^3M^2 показывает, что в комплексах $[UO_2(XO_4)(OH)]$ ионы уранила связаны мостиковыми гидроксид-ионами (находящимися в *cis*-положении друг к другу)

в центросимметричные димеры $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$. В каждом таком димере атомы U(VI) с КЧ 7 имеют в экваториальной плоскости шесть вакантных позиций, которые при кристаллизации соединения из водного раствора заполняются атомами кислорода шести разных тридентатных анионов XO_4^{2-} (рис. 4). За счет мостиковых анионов XO_4^{2-} каждый димер $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ окружен шестью другими димерами, при этом в образующихся ураниланионных слоях реализуется псевдогексагональная упаковка димеров (рис. 5), причем структура слоя $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)(\text{OH})]^-$ зависит от ориентации концевых вершин тетраэдров XO_4 по отношению к плоскости слоя. Так, в изученных кристаллах I концевые вершины шести тетраэдров, связанных с одним димером, поочередно располагаются выше (*up*) и ниже (*down*) плоскости, в которой находятся атомы урана и гидроксид-ионы димера, образуя последовательность “*up - down - up - down - up - down*” (рис. 4а, 5а), которую можно записать как $(ududud) = (ud)^3$. Другой способ ориентации тетраэдров относительно плоскости димера, а именно $(uuuddd) = (u^3d^3)$ (рис. 4б, 5б), реализуется в структуре II.

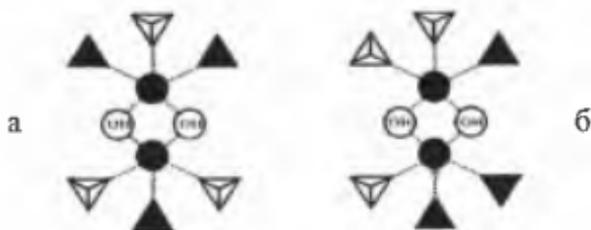


Рис. 4. Ориентация концевых вершин тетраэдров по отношению к плоскости, содержащей атомы урана и кислорода димеров $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ в комплексах КХ группы AT^3M^2 : а – $C_P = 5$; б – $C_P = 6$.

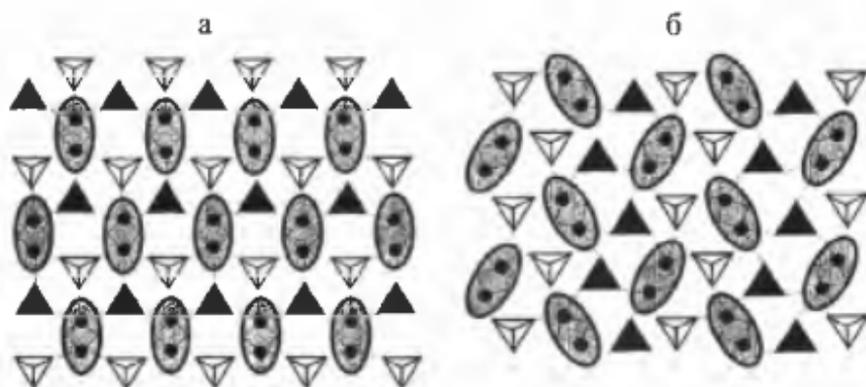


Рис. 5. Фрагмент слоя комплекса $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)(\text{OH})]^-$ КХ группы AT^3M^2 : а – $C_P = 5$; б – $C_P = 6$.

Способ ориентации тетраэдров влияет на число соседних димеров, с которыми каждый атом U(VI) соединяется тремя координированными ионами XO_4^{2-} . Так, в структурах I и II любой атом урана в слоях $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)(\text{OH})]^-$ связан соответственно с 4 (рис. 5а) и 5 (рис. 5б) другими димерами $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$, следствием чего и является различие C_p для этих изомеров.

Во второй части рассмотрено строение комплексов состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$ ($X = \text{Se}$ или Cr , $n = 1$ или 2). С учетом I (табл. 3) к настоящему времени установлена структура кристаллов 2I кристаллогидрата состава $R^{z+}_{2/2}(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где R – одно- ($z = 1$), двух- ($z = 2$) или четырехвалентные ($z = 4$) неорганические или органические катионы, $X = \text{S}$, Se или Cr , а n лежит в пределах от 1 до 8.5 (табл. 3). Исследованная в настоящей работе структура $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является третьим изученным примером соединения, содержащего комплексы $[(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ с КХФ $\text{A}_2\text{T}^3_2\text{B}^1\text{M}^1_2 = \text{AT}_{3/3}\text{M}_{2/2} \times \text{AT}_{3/3}\text{B}_{2/2}$ (соединения I-3 в табл. 3), в структуре которых кристаллографически и кристаллохимически разные атомы урана топологически эквивалентны. В целом полученные данные о структуре «дигидратов» $[(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и «моногидратов» $[(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ показывают, что стехиометрически однотипные комплексы уранила с одинаковой валовой КХФ имеют топологически разное строение только в тех случаях, когда атомы комплексообразователи в их структуре различаются координационными последовательностями. Можно ожидать, что учет координационных последовательностей при кристаллохимическом анализе комплексов актинидов окажется полезным для выявления факторов, влияющих на особенности их структуры.

В третьей части обсуждаются особенности строения комплексов состава $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_4]^{6-}$. С учетом изученных V и VI (табл. 2), число соединений U(VI), содержащих в своей структуре комплексы $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_4]^{6-}$ ($X = \text{S}$, Cr или Mo), увеличилось до 10. При идентичном стехиометрическом составе обсуждаемые комплексы относятся к трем разным кристаллохимическим группам AM^1_4 , AB^2M^1_3 и $\text{AB}^{01}\text{M}^1_3$, которые различаются даже КЧ атомов урана. Различие строения известных изомеров состава $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_4]^{6-}$ связано с разным типом координации тетраэдрических оксоанионов XO_4^{2-} ($X = \text{S}$, Cr или Mo) атомами U(VI).

В четвертой части обсуждаются особенности строения комплексов состава $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ($X = \text{S}$, Se). Как известно, среди комплексов $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$, которые принадлежат к кристаллохимической группе AB^2_2M^1 , встречаются изомеры, отличающиеся числом атомов урана (C_p), связанных с центральным всеми мостиковыми лигандами. В зависимости от природы внешнесферных катионов R в структуре кристаллов могут образоваться комплексы $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ с $C_p = 4$, 3 или 2. Изученные кристаллы $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}] \cdot \text{D}_2\text{O}$ относятся к изомерам с $C_p = 4$. В связи с этим отметим, что в изоструктурных I и $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $X = \text{S}$ или Se , каждой координированной атомом урана молекуле воды отвечают два относительно коротких контакта с $d(\text{O} \dots \text{O})$ в области 2.66 – 2.94 Å до концевых атомов кислорода двух анионов XO_4^{2-} того же самого слоя $[\text{UO}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Этот факт дает основание считать, что образование координированной к урану молекулой воды двух внутрислоевых водородных связей, аналогичных установленным в $Rb_2[UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2D_2O] \cdot D_2O$, является одним из факторов, способствующих реализации в структуре кристаллов диацилокомплексов $[UO_2(XO_4)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$ с $C_p = 4$.

Предложен новый способ выявления водородных связей на основе характеристик ПВД. Поскольку локализация атомов водорода в структуре кристаллов при рентгенографическом исследовании до сих пор вызывает затруднения, было интересно проверить возможность использования параметров ПВД для априорного выявления атомов кислорода, участвующих в образовании водородных связей O-H...O. На основании имеющихся в настоящее время результатов нейтронографического исследования десяти водородсодержащих соединений уранила нами были рассчитаны характеристики ПВД всех атомов кислорода и установлены телесные углы Ω (даны в процентах от 4π стерадиан), отвечающие общим граням O...O. По данным регрессионного анализа полученное распределение $\Omega(O...O)$ в зависимости от соответствующих им межатомных расстояний $d(O...O)$ (рис. 6) в линейном приближении описывается уравнением

$$\Omega(O...O) = 49.2 - 12.4 d(O...O) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции 0.933 для 41 кристаллографически разного контакта O...O. Водородным связям, которые в соответствии с известной классификацией Штайнера относятся к «средним» или «нормальным», отвечают $\Omega(O...O)$ в диапазоне от 10 до 18%, а «сильным» и «слабым» H-связям отвечают соответственно $\Omega(O...O) > 18$ и < 10 %.

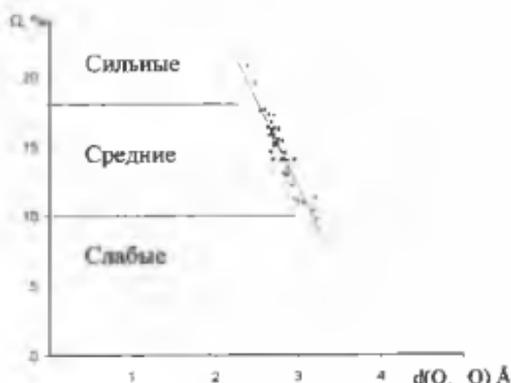


Рис. 6. Распределение $\Omega(d(O...O))$ для полиэдров Вороного-Дирхле 89 кристаллографически разных атомов кислорода, содержащихся в нейтронографически изученных урансодержащих структурах, рассчитанное при учете атомов всех элементов, кроме атомов водорода, но учитывающее только те грани O...O, которые эквивалентны 41 водородной связи O-H...O.

Таблица 3

Кристаллографические и геометрические характеристики комплексов $(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$)

№	Соединение	Кристаллохимическая формула комплекса	Размерность комплекса *	Координационные последовательности N_1^{**}
1	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{B}^2\text{M}^1_2 = \text{AT}_{39}\text{M}_{21} \times \text{AT}_{30}\text{B}_{22}$	2	5, 10, 15
2	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{B}^2\text{M}^1_2 = \text{AT}_{30}\text{M}_{21} \times \text{AT}_{39}\text{B}_{22}$	2	5, 10, 15
3	$(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{B}^2\text{M}^1_2 = \text{AT}_{30}\text{M}_{21} \times \text{AT}_{30}\text{B}_{22}$	2	5, 10, 15
4	$(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{B}^2\text{M}^1_2 = \text{AT}_{39}\text{M}_{21} \times \text{AT}_{39}\text{B}_{22}$	2	4, 7, 16 5, 9, 14
5	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{B}^2\text{M}^1_2 = \text{AT}_{39}\text{M}_{21} \times \text{AT}_{30}\text{B}_{22}$	2	4, 7, 16 5, 9, 14
6	$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{B}^2\text{M}^1_2 = \text{AT}_{49}\text{M}_{11} \times \text{AT}_{21}\text{B}_{22}\text{M}_{11}$	3	5, 10, 31 5, 14, 30
7	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
8	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
9	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
10	$(\text{H}_3\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}^3_3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18

Продолжение таблицы 3

11	$(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
12	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_3\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
13	$(\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{49}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
14	$(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{A}_3\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{49}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
15	$(\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2))[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{A}_2\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
16	$(\text{H}_3\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{A}_3\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{53} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
17	$(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{A}_2\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
18	$(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2)_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{A}_2\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
19	$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_3\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 12, 18
20	$(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_2\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{43} \times \text{AT}_{43}\text{M}_{11}$	2	6, 11, 17 5, 12, 17
21	$(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}_3\text{T}_3^3\text{M}^1 = \text{AT}_{59} \times \text{AT}_{49}\text{M}_{11}$	3	7, 20, 51 5, 18, 48

* Цифры 2, 3 отвечают соответственно слоистым и каркасным комплексам уранила.

** Координационные последовательности даны для кристаллохимически неэквивалентных атомов урана в том же порядке, в котором они указаны в полной кристаллохимической формуле комплекса. Если значения N_3 для всех атомов урана совпадают, то указан только один набор.

В целом полученные результаты дают основание считать, что при выполнении условия (1) контакты с $\Omega(O...O) > 10\%$ достаточно уверенно можно считать результатом образования средних или сильных водородных связей O-H...O даже в том случае, если позиции атомов водорода в структуре кристалла установить не удалось.

Пятая часть содержит результаты кристаллохимического анализа селенат- и хроматсодержащих комплексов уранила. Как известно, $V_{\text{пвд}}$ атомов U(VI) в кислородном окружении является величиной постоянной, не зависящей от КЧ атома урана. Этот факт позволяет учитывать изменения длин связей и валентных углов в структуре комплексов уранила, отражающие изменение донорно-акцепторного взаимодействия между атомами U(VI) и атомами кислорода лигандов. Для количественной оценки такого изменения могут быть использованы характеристики ПВД атомов урана в сочетании с правилом 18 электронов. Так, ранее было показано, что число электронов (E_i), предоставляемых в валентную оболочку атома U(VI) атомом O_i некоторого кислородсодержащего лиганда, можно установить по уравнению

$$E_i = 0.18\Omega_i, \quad (2)$$

где Ω_i - телесный угол (выражен в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан) грани ПВД, которая эквивалентна связи U- O_i . Общее число электронов в валентной оболочке атома урана (N_e) в любых комплексах $[UO_2(L)_n]^{2+}$ определяется уравнением

$$N_e = \sum_{i=1}^n \nu_{L(i)} E_{L(i)}, \quad (3)$$

где ν_L - стехиометрические коэффициенты, указывающие количество лигандов L_i со средним значением E_{L_i} , приходящихся на один атом U(VI) в составе комплекса. Значения электронодонорных "констант" E_L определяются с погрешностями $\sigma(E_L)$, обусловленными как погрешностями рентгеноструктурного анализа, так и относительно слабыми эффектами взаимного влияния лигандов. Поэтому было принято, что стабильным комплексам уранила отвечает значение $N_e = 18.0 \pm 0.4$ электрона или

$$\Delta N_e = |18 - N_e| \leq 0.4 \quad (4)$$

Учитывая все возможные КЧ атомов U(VI) и шесть известных типов координации хромат-ионов теоретически можно было ожидать 11 комплексов состава $[UO_2(CrO_4)_n]^{4-}$ с разным строением. С позиций правила 18 электронов устойчивым является лишь один из них с КХ формулой AB_2M^I и КЧ атома урана 7. Для остальных комплексов ΔN_e лежит в пределах от 0.5 до 2.9 \bar{e} . В отношении вопроса о КЧ атомов урана в комплексах $[UO_2(CrO_4)_4]^{6-}$ и типе координации хромат-ионов, был сделан вывод о возможности существования лишь тетрахроматоуранилата с КХ формулой AM^I_4 . Примечательно, что именно такие комплексы с КЧ атома урана, равным 6, реализуются в структурах двух тетрахроматоуранилатов V и VI, изученных в данной работе.

С учетом четырех известных типов координации селенат-ионов теоретически возможны 7 комплексов состава $[UO_2(SeO_4)_3]^{6-}$, причем с позиций правила 18 электронов устойчивыми являются только два селенатуранилата с

КХФ $AB^2_2M^1$ и $AT^3M^1_2$. Следует отметить, что именно такие комплексы обнаружены в структуре изученных соединений с отношением $SeO_4^{2-} : UO_2^{2+} = 3$. Что касается КЧ атомов урана и возможного типа координации селенат-ионов в комплексах $[UO_2(SeO_4)_3]^{6-}$, то результаты проведенного кристаллохимического анализа показывают, что ΔN_6 для них лежит в пределах от 0.7 до 3.0 \bar{e} , и с позиции правила 18 электронов такие комплексы в структуре кристаллов селенатсодержащих соединений уранила образовываться не будут.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез восьми селенат- или хроматсодержащих комплексов уранила, установлены их кристаллографические и ИК спектроскопические характеристики.

2. Получены и охарактеризованы новые селенатсодержащие представители иоганнитоподобных комплексов уранила. Выявлены закономерности образования геометрических изомеров с цис- или транс-расположением лигандов типа M^6 в иоганнитоподобных слоях.

3. Установлено превращение молекулы циангуанидина в катионы меламиния в присутствии уранил- и хромат-ионов. Получены новые соединения с редко встречающейся среди хроматных комплексов уранила структурной группировкой $[UO_2(CrO_4)_4]^{6-}$, относящейся к кристаллохимической группе AM^4_4 ($A = UO_2^{2+}$).

4. Методом нейтроннографии порошка определено положение атомов водорода в структуре $Rb_2[UO_2(SeO_4)_2D_2O] \cdot D_2O$. Установлено, что образование координированной к урану молекулой воды двух внутрислоевых водородных связей является одним из факторов, способствующих реализации в структуре кристаллов диацидокомплексов $[UO_2(XO_4)_2 \cdot H_2O]^2$ с $C_p = 4$. Предложен метод выявления атомов кислорода, участвующих в образовании водородных связей O-H...O, с помощью характеристик полиэдров Вороного-Дирихле.

5. Проведен кристаллохимический анализ всех известных к настоящему времени селенатсодержащих соединений уранила. Установлено, что по отношению к атомам U(VI) селенат-ионы проявляют 4 разных типа координации (M^1 , B^2 , T^3 , K^4). На основе характеристик полиэдров Вороного-Дирихле дана количественная оценка электронодонорной способности атомов кислорода селенат-ионов с позиций правила 18 электронов и показано, что из 11 теоретически возможных комплексов состава $[UO_2(SeO_4)_3]^{6-}$ и $[UO_2(SeO_4)_4]^{6-}$, содержащих один сорт атомов U(VI), устойчивыми являются лишь комплексы с КХФ $AB^2_2M^1$ и $AT^3M^1_2$.

6. Проведен кристаллохимический анализ всех известных к настоящему времени хроматсодержащих соединений уранила. Выяснено, что по отношению к ионам уранила хромат-ионы проявляют 6 разных типов координации (M^6 , B^{11} , B^2 , T^3 , T^{11} , T^{11}). На основании характеристик полиэдров Вороного-Дирихле проведена количественная оценка электронодонорной способности атомов кислорода хромат-ионов и показано, что из 17 теоретически возможных комплексов состава $[UO_2(CrO_4)_3]^{6-}$ и $[UO_2(CrO_4)_4]^{6-}$, содержащих один сорт атомов U(VI), устойчивыми являются лишь комплексы с КХФ $AB^2_2M^1$ и AM^4_4 .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

I. Научные статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, утвержденных ВАК РФ:

1. Серезкин В.Н., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и подрешетки атомов актинидов в структуре кристаллов. // Координационная химия. 2008. Т. 34. № 3. С. 230–237.
2. Серезкина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В. Синтез и рентгеноструктурное исследование $K_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_2(SeO_4)_4] \cdot 2H_2O$. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 68–71.
3. Серезкина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В. Синтез и рентгеноструктурное исследование $(C_3N_6H_7)_4(CN_3N_6)_2[UO_2(CrO_4)_4] \cdot 4H_2O$ и $(H_3O)_6[UO_2(CrO_4)_4]$. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 284–290.
4. Серезкина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Пушкин Д.В., Веревкин А.Г. Синтез и строение $Cs[UO_2(SeO_4)(OH)] \cdot nH_2O$ ($n = 1.5$ или 1). // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 416–420.
5. Веревкин А.Г., Вологжанина А.В., Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. Рентгеноструктурное исследование $Rb_2[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 645–650.
6. Серезкин В.Н., Веревкин А.Г., Смирнов О.П., Плахтий В.П. Нейтронографическое исследование $Rb_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2D_2O$. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1528–1533.

II. Тезисы докладов:

7. Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б., Веревкин А.Г., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. Кристаллохимический анализ игольчата и его синтетических аналогов. // В кн. "XVI Международное Совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов", Миасс, 2–6 июля, 2007. Тезисы докладов. С. 69–70.
8. Веревкин А.Г., Серезкина Л.Б., Пушкин Д.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. Синтез и строение $Cs[UO_2(OH)(SeO_4)] \cdot nH_2O$ ($n = 1$ или 1.5). // В кн. "XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии", Одесса, 4–7 сентября, 2007. Тезисы докладов. С. 340–341.
9. Веревкин А.Г., Серезкина Л.Б., Пушкин Д.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. Синтез и строение $(H_3O)_6[UO_2(CrO_4)_4]$ и $(C_3N_6H_7)_4(CN_3N_6)_2[UO_2(CrO_4)_4] \cdot 4H_2O$. // В кн. "VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов", Москва, 12–17 ноября, 2007. Тезисы докладов. С. 89.
10. Веревкин А.Г., Серезкин В.Н., Смирнов О.П., Плахтий В.П. Нейтронографическое исследование $Rb_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2D_2O$ и новый критерий выявления водородных связей в структурах кристаллов. // В кн. "V Национальная кристаллохимическая конференция", Казань, 29 ноября–4 декабря, 2009. Тезисы докладов. С. 154.