

На правах рукописи

Демченко Елена Александровна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
СУЛЬФАТА, СЕЛЕНАТА И ХРОМАТА УРАНИЛА
С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ АМИДАМИ**

02.00.01. – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Самара

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Самарского государственного университета

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор Серёжкина Л.Б.

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор Серёжкин В.Н.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук Сергиенко В.С.
доктор химических наук, профессор Мальчиков Г.Д.

Ведущая организация:
Институт химии ДВО РАН

Защита состоится 27 октября 1999 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К.063.94.03 в Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СамГУ
Автореферат разослан 24 сентября 1999 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

В. А. Блатов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современной атомной энергетике уран применяют в качестве основного источника ядерного топлива, причем для получения энергии используют системы на основе как самого металлического урана, так и некоторых его соединений. В связи с этим химия урана – одна из областей неорганической химии, которая длительное время привлекает к себе повышенное внимание исследователей. Кроме того, уже сейчас известно много урансодержащих веществ, свойства которых можно использовать в современных неядерных технологиях. Это высокоэффективные катализаторы для химического синтеза, металлоорганические полимеры с разнообразными свойствами, полупроводники, люминофоры и др.

Особое место в химии урана как f-элемента принадлежит его комплексным соединениям, в большинстве своем получаемым из водных растворов. Наиболее устойчивыми в водной среде являются комплексы шестивалентного урана, содержащие катионы UO_2^{2+} . Поскольку в гидрометаллургических процессах переработки урановых руд важную роль играют комплексы уранила, в состав которых входят оксоанионы элементов VI группы периодической системы, в частности, соединения сульфата уранила с органическими лигандами, исследование комплексообразования сульфата, селената и хромата уранила с амидами органических кислот в водных растворах является необходимой основой как для совершенствования технологических процессов, так и для выяснения взаимосвязей между составом, строением и свойствами координационных соединений. Работа выполнялась при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция» (проекты 2.1-212 и А0056) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 95-03-08583 и 97-03-33218).

Цель работы заключалась в изучении фазовых равновесий в водно-солевых системах $UO_2XO_4 - L - H_2O$ ($X = S, Se$ или Cr ; $L =$ органический амид) при $25^\circ C$ и исследовании влияния природы органических лигандов L и центрального атома тетраэдрического оксоаниона XO_4^{2-} на состав,

строение и некоторые физико-химические свойства образующихся в указанных системах комплексов уранила.

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

- совокупность впервые полученных данных о фазовых равновесиях и растворимости в 18 тройных системах $UO_2XO_4 - L - H_2O$ во всем диапазоне мольных соотношений при 25 °С;
- сведения о составе, кристаллографических и термографических характеристиках 15 новых соединений уранила, полученных в процессе исследования, в том числе данные о кристаллической структуре 10 из них;
- интерпретация данных о составе и строении комплексов уранила с оксоанионами XO_4^{2-} ($X = S, Se, Cr$ или Mo) на основе правила 18-ти электронов.

Практическая значимость работы определяется совокупностью кристаллографических, термических и ИК спектроскопических характеристик для 15 впервые синтезированных соединений уранила, необходимых для их надежной идентификации и заполняющих ряд существовавших пробелов в области химии и кристаллохимии комплексов $U(VI)$. Установленные характеристики большинства изученных комплексов уже включены в компьютерные базы данных «Inorganic crystal structure database» и «Cambridge structural database system», а также в базу «Уран» комплекса структурно-топологических программ «ТОPOS».

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на Второй Российской конференции по радиохимии (Димитровград, ГНЦ РФ НИИАР, 1997 г.), Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, ИПХФ РАН, 1998 г.) и X Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Казань, КГУ, 1999 г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского государственного университета. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 12 статей в журналах «Радиохимия», «Журнал неорганической химии» и «Доклады РАН», а также тезисы 4 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованных источников (110 наименований) и приложения. Текст диссертации изложен на 229 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков и 95 таблиц (в том числе 26 рисунков и 65 таблиц в приложении).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из трех частей. В *первой части* дана краткая характеристика иона уранила – отмечено, что высокая прочность группы UO_2^{2+} является важнейшей особенностью комплексов уранила. Также приведены основные положения унифицированного метода кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ-лигандами [1], описывающего структурно-топологическую роль любого лиганда и активно использующегося в данной работе.

Число атомов лиганда, участвующих в образовании координационных связей с атомами металла (А), называется общей дентатностью лиганда. Она обозначается буквенным символом: **М** – моно-, **В** – би-, **Т** – три-, **К** – тетрадентатность. Характер окружения лиганда атомами А обозначается надстрочными цифровыми индексами (mbtk), последовательность которых определяет «парциальную» дентатность лиганда по отношению к каждому из атомов А (соответственно m – моно, b – би, t – три, k – тетрадентатность), а сама цифра – количество атомов А, по отношению к которым лиганд проявляет данную дентатность. В соответствии с [1] кристаллохимические формулы (**КХФ**) комплексов записываются в виде

$$A \sum_i D_i^{mbtk} . \quad (1)$$

С помощью метода [1] кратко обсуждены особенности строения известных на сегодняшний день комплексов сульфата, селената, хромата и молибдата уранила.

Во *второй части* даются основные понятия «трехмерного» способа определения координационных чисел атомов, основанного на использовании полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) [2,3]. Полиэдр ВД некоторого атома представляет собой наименьший по объему выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом в структуре кристалла с каждым из его предполагаемых соседей, перпендикулярно этим отрезкам. Основной характеристикой парного взаимодействия двух атомов является величина площади грани, общей для их полиэдров ВД, или пропорциональное ей значение телесного угла Ω , под которым эта грань «видна» из точки, отвечающей положению любого из этих атомов. В *третьей части* приведены условия синтеза, некоторые физико-химические характеристики и обсуждены некоторые особенности строения гидратов сульфата, селената и хромата уранила.

Вторая глава посвящена методическим аспектам работы и состоит из четырех частей. В *первой части* кратко охарактеризованы основные методы исследования, использованные в работе. Рентгеноструктурный анализ (РСГА) монокристаллов проводили на автодифрактометре CAD-4 (излучение λMoK_α) с использованием метода функции Паттерсона. Рентгенофазовый анализ всех кристаллических объектов, изучавшихся в работе, в том числе исходных веществ, донных фаз, полученных комплексов и продуктов их термического разложения проводили с использованием камеры-монокроматора FR-552 и камеры Гинье (λCuK_α). Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ полученных комплексов уранила проводили с помощью дериватографа OD-103 «МОМ». ИК спектры синтезированных комплексов записывали на спектрофотометре SPECORD 75IR. Образцы готовили в виде суспензии с вазелиновым маслом. Комплексообразование в системах $\text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ изучали методом изотермической растворимости. Состав кристаллических

продуктов и насыщенных водных растворов устанавливали на основании результатов химического анализа по содержанию U, S, Cr, C и N и контролировали с помощью данных РФА и ИК спектроскопии.

РСТА монокристаллов проводили в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН совместно с зав. лабораторией к.х.н. Михайловым Ю.Н. и к.х.н. Горбуновой Ю.Е., которым автор выражает свою глубокую признательность за помощь в работе.

Во *второй части* кратко охарактеризованы исходные вещества: сульфат, селенат и хромат уранила, а также использованные органические амиды L: N,N-диэтилацетамид (**Deaa**), N,N-диметилкарбамид (**Dmur**), N,N'-этиленкарбамид (**Etur**), N-метил-N'-ацетилкарбамид (**Maur**), монохлорацетамид (**Chaa**), дихлорацетамид (**Dchaa**), трихлорацетамид (**Tchaa**) и карбамид (**Urea**).

В *третьей части* представлены впервые установленные данные о фазовых равновесиях и растворимости в 18 тройных системах $UO_2XO_4 - L - H_2O$ ($X = S, Se$ или Cr) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ во всем диапазоне мольных соотношений (табл. 1), а также сведения о составе, термографических и ИК спектроскопических характеристиках пятнадцати новых соединений уранила, впервые полученных в процессе исследования. Как видно из рис. 1-3, в четырех изученных системах образуются по два комплекса, в одиннадцати системах – по одному комплексу, а в трех системах комплексообразования не наблюдается – они являются простыми эвтоническими.

В *четвертой части* описаны результаты РСТА монокристаллов десяти полученных соединений. Кристаллографические характеристики тринадцати комплексов (параметры элементарных ячеек трех из них были определены на основании изотипности) указаны в табл. 2, краткая характеристика рентгеноструктурного эксперимента приведена в табл. 3. Согласно данным РСТА, во всех изученных структурах координационными полиэдрами атомов урана являются пентагональные бипирамиды UO_7 , на главной оси которых находятся атомы кислорода иона уранила (рис. 4); координационные полиэдры атомов X ($X = S, Se$ или Cr) представляют собой тетраэдры XO_4 . Молекулы амидов или воды по отношению к

атомам урана являются монодентатными концевыми лигандами (тип М¹) и координированы атомом кислорода. Объем полиэдров ВД атомов U во всех соединениях хорошо согласуется со средним значением $(9.2(3)\text{\AA}^3$ [2]), установленным для атомов U(VI) в кислородном окружении. Изученные структуры принадлежат к семи топологическим типам комплексов уранила, которые схематически изображены на рис. 5).

Таблица 1

Некоторые характеристики изученных систем $\text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$

Система	Комплексы, образующиеся в системе	Растворимость, мас. %
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Deaa} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Deaa} \cdot \text{H}_2\text{O}$	61.9
$\text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{Deaa} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{Deaa} \cdot \text{H}_2\text{O}$	54.2
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{Deaa} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Deaa}$ $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Deaa}$	Инконгр. 12.5
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Dmur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Dmur}$ $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Dmur}$	14.2 Инконгр.
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{Dmur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Dmur}$	3.3
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Etur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Etur} \cdot \text{H}_2\text{O}$	26.5
$\text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{Etur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{Etur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.4
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{Etur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Etur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.6
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Maur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Maur} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	36.2
$\text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{Maur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Maur} \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.7
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{Maur} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Maur} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.9
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Chaa} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Chaa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.7
$\text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{Chaa} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Chaa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71.1
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{Chaa} - \text{H}_2\text{O}$	Комплексы отсутствуют	(29.7; 6.4) *
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Dchaa} - \text{H}_2\text{O}$	Комплексы отсутствуют	(63.3; 3.3) *
$\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{Tchaa} - \text{H}_2\text{O}$	Комплексы отсутствуют	(64.9; 2.8) *
$\text{UO}_2\text{SeO}_4 - \text{Urea} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{Urea}$ $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{Urea}$	6.6 Инконгр.
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{Urea} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{Urea}$	11.9 Инконгр.

* Состав эвтоники, соответственно содержание UO_2XO_4 и L.

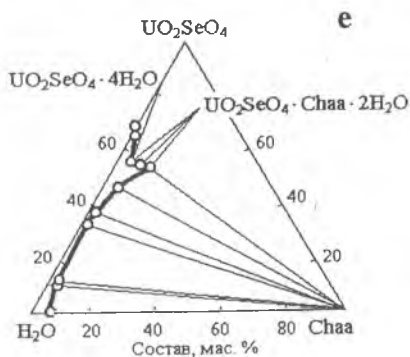
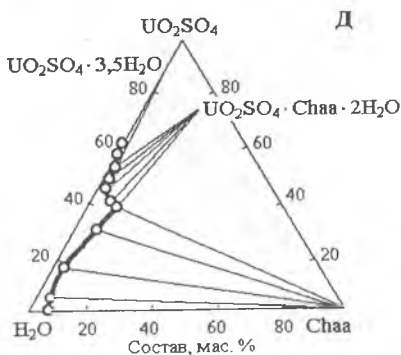
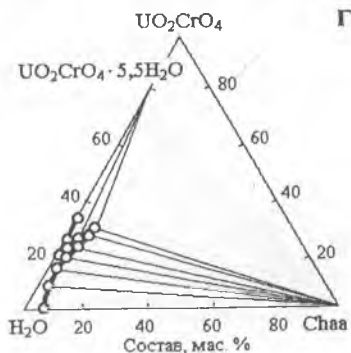
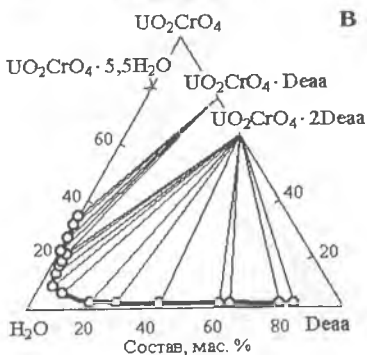
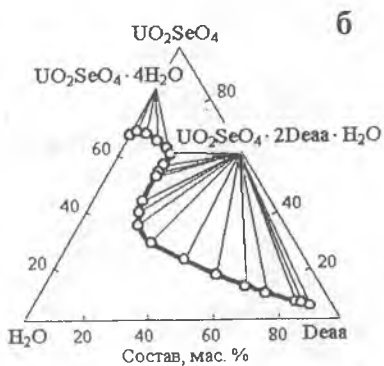
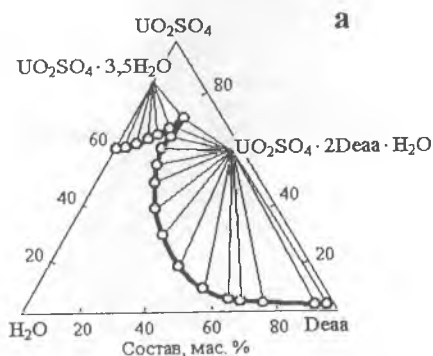


Рис. 1. Диаграммы растворимости систем $\text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{Deaa} - \text{H}_2\text{O}$ (а-в) и $\text{UO}_2\text{XO}_4 - \text{Chaa} - \text{H}_2\text{O}$ (г-е) ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ или Cr)

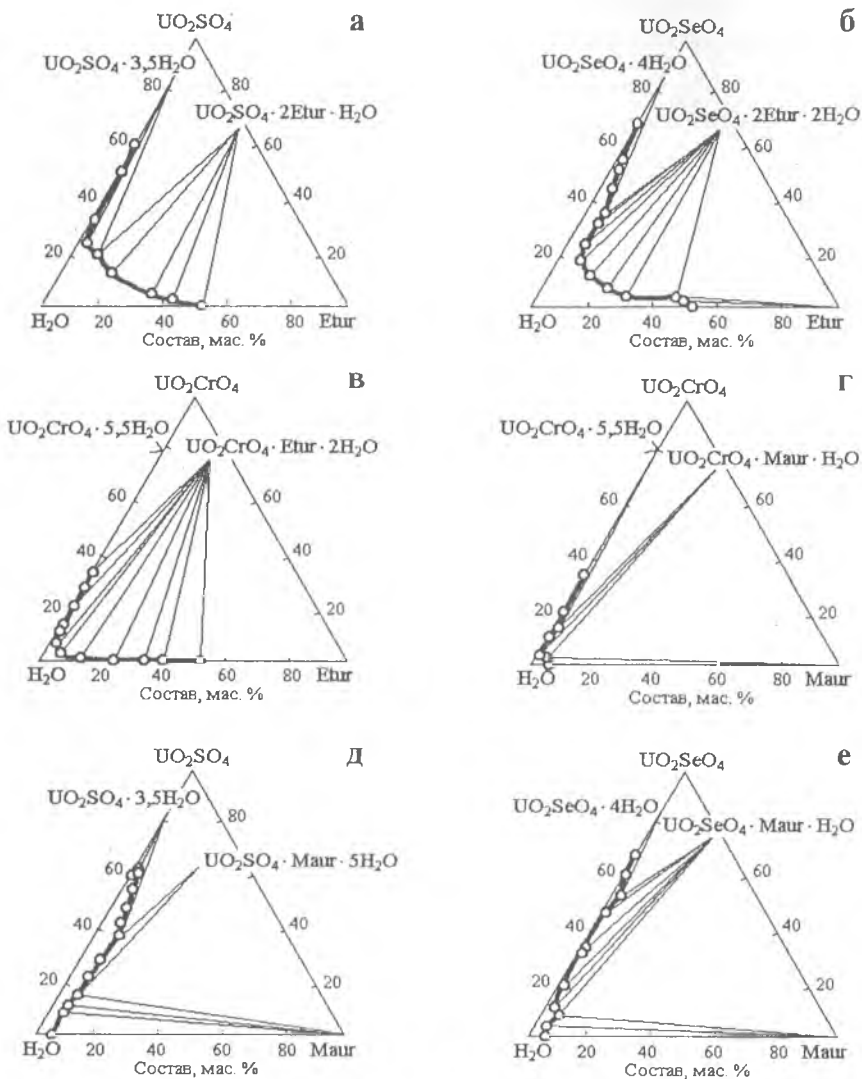


Рис. 2. Диаграммы растворимости систем $UO_2XO_4 - Etur - H_2O$ (а-в) и $UO_2XO_4 - Maur - H_2O$ (г-е) (X = S, Se или Cr)

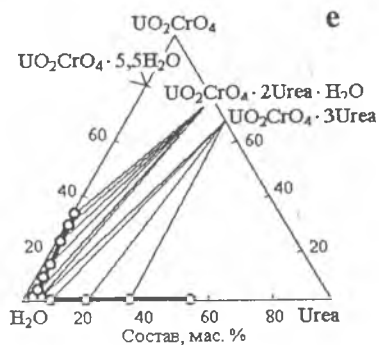
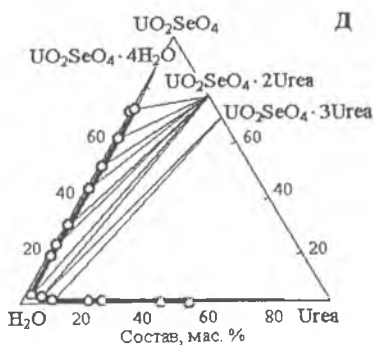
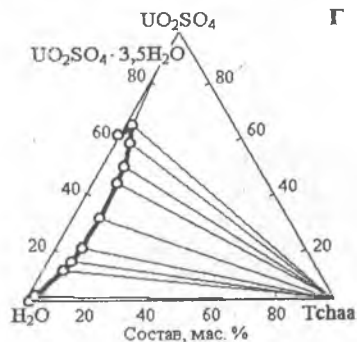
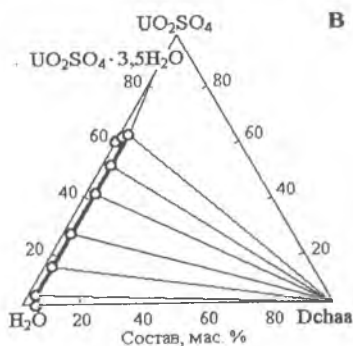
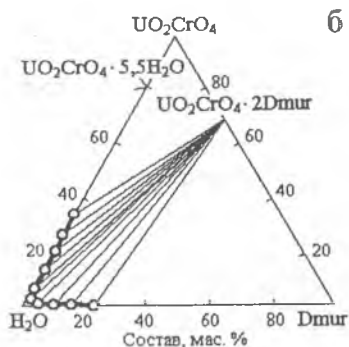
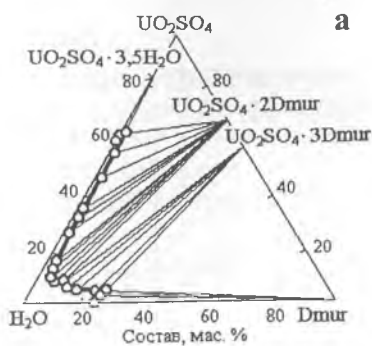


Рис. 3. Диаграммы растворимости систем $UO_2XO_4 - Dmur - H_2O$ (а, б) ($X = S$ или Cr), $UO_2SO_4 - L - H_2O$ (в, г) ($L = Dchaa$ или $Tchaa$) и $UO_2XO_4 - Urea - H_2O$ (д, е) ($X = Se$ или Cr)

**Кристаллографические характеристики
синтезированных комплексов уранила**

№ п/п	Соединение и КХФ комплекса	a, Å b, Å c, Å	β, град.	Z	Простр. группа	№ рис.
I	[UO ₂ SO ₄ ·2Deaa·H ₂ O] AM ^I ₂ B ² M ^I ₃	9.459(2) 17.844(4) 12.397(2)	95.32(3)	4	P2 ₁ /c	5в
II	[UO ₂ SeO ₄ ·2Deaa·H ₂ O] AM ^I ₂ B ² M ^I ₃	9.321(2) 18.141(4) 12.783(3)	98.51(3)	4	P2 ₁ /c	5в
III	[UO ₂ CrO ₄ ·2Deaa] AM ^I ₂ B ¹¹ M ^I ₂	10.828(2) 12.713(3) 14.838(2)	99.35(1)	4	P2 ₁ /c	5б
IV	[UO ₂ CrO ₄ ·Deaa] AM ^I ₂ T ²¹ M ^I ₁	13.411(3) 10.740(6) 17.746(9)	100.54(3)	8	P2 ₁ /c	5е
V	[UO ₂ SO ₄ ·3Dmur] AM ^I ₂ B ⁰¹ M ^I ₃	12.687(4) 10.997(2) 14.131(5)	94.09(3)	4	P2 ₁ /n	5а
VI	[UO ₂ CrO ₄ ·2Dmur] AM ^I ₂ B ¹¹ M ^I ₂	9.598(3) 8.618(2) 18.317(4)	101.69(3)	4	P2 ₁ /n	5б
VII	[UO ₂ SO ₄ ·2Etur·H ₂ O] AM ^I ₂ B ⁰¹ M ^I ₃	6.548(4) 15.028(6) 14.304(5)	94.99(4)	4	P2 ₁ /n	5а
VIII	[UO ₂ CrO ₄ ·Maur·H ₂ O] AM ^I ₂ T ³ M ^I ₂	9.2701(9) 6.9534(7) 18.531(2)	103.521(9)	4	P2 ₁ /n	5д
IX	[UO ₂ SO ₄ ·2H ₂ O]·Chaa AM ^I ₂ T ³ M ^I ₂	6.892(3) 8.786(6) 9.494(6)	109.71(3) α = 104.40(3) γ = 90.33(3)	2	P $\bar{1}$	5д
X	(NH ₄) ₂ [UO ₂ (SeO ₄) ₂ · ·H ₂ O]·2H ₂ O AM ^I ₂ B ² M ^I ₁	8.2036(9) 11.6310(2) 14.0280(2)	—	4	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5ж
XI	[UO ₂ SO ₄ ·Maur·H ₂ O] AM ^I ₂ T ³ M ^I ₂	9.25(1) 6.94(1) 16.97(2)	101.70(1)	4	P2 ₁ /n	5д
XII	[UO ₂ SeO ₄ ·2H ₂ O]·Chaa AM ^I ₂ T ³ M ^I ₂	7.008(3) 9.086(4) 9.611(5)	108.20(1) α = 105.39(5) γ = 90.22(4)	2	P $\bar{1}$	5д
XIII	[UO ₂ SO ₄ ·2Dmur] (AM ^I ₂ T ¹¹ M ^I ₂)	13.29(1) 8.71(1) 25.19(2)	95.47(1)	4	P2 ₁ /m	5г

Характеристика рентгеноструктурного эксперимента

№ п/п	Соединение и КХФ комплекса	Число независимых		R_f	$r(U=O)$, Å и Ω , %		$r(U-O_{экв})$, Å и Ω , %				
		отражений	атомов*								
I	$[UO_2SO_4 \cdot 2Deaa \cdot H_2O]$ $AM_2^1B^2M^1_3$	838 **	25/26	0.025	1.73 21.9	1.75 21.1	2.46 10.2	2.36 11.6	2.35 11.6	2.36 11.6	2.38 11.4
II	$[UO_2SeO_4 \cdot 2Deaa \cdot H_2O]$ $AM_2^1B^2M^1_3$	1596 **	25/25	0.025	1.75 21.9	1.77 21.4	2.46 10.5	2.36 11.7	2.37 11.5	2.38 11.4	2.36 11.7
III	$[UO_2CrO_4 \cdot 2Deaa]$ $AM_2^1B^1M^1_2$	2390 ***	24/26	0.033	1.75 21.7	1.73 21.9	2.39 10.5	2.35 11.7	2.35 11.9	2.38 11.6	2.42 10.8
IV	$[UO_2CrO_4 \cdot Deaa]$ $AM_2^1T^2M^1$	3032 ***	32/0	0.039	1.75 21.6	1.77 21.6	2.31 12.8	2.45 10.4	2.45 9.8	2.37 11.3	2.32 12.5
V	$[UO_2SO_4 \cdot 3Dmur]$ $AM_2^1B^0M^1_3$	3827 ***	26/24	0.033	1.78 21.3	1.77 21.8	2.48 9.5	2.44 10.2	2.37 12.0	2.33 12.6	2.32 12.7
VI	$[UO_2CrO_4 \cdot 2Dmur]$ $AM_2^1B^1M^1_2$	2385 ***	20/16	0.031	1.76 21.5	1.76 21.5	2.36 11.7	2.42 10.1	2.41 10.6	2.33 12.2	2.33 12.5
VII	$[UO_2SO_4 \cdot 2Etur \cdot H_2O]$ $AM_2^1B^0M^1_3$	2833 ***	21/12	0.036	1.78 21.5	1.78 21.3	2.37 11.8	2.33 12.5	2.43 10.4	2.43 10.3	2.34 12.3
VIII	$[UO_2CrO_4 \cdot Maur \cdot H_2O]$ $AM_2^1T^3M^1_2$	2595 ***	17/9	0.027	1.79 21.0	1.77 21.5	2.33 12.0	2.34 11.9	2.40 11.1	2.46 10.5	2.33 12.1
IX	$[UO_2SO_4 \cdot 2H_2O] \cdot Chaa$ $AM_2^1T^3M^1_2$	4021 **	15/4	0.045	1.76 21.4	1.75 22.0	2.38 11.3	2.36 11.6	2.33 11.9	2.42 10.9	2.42 11.0
X	$(NH_4)_2 [UO_2(SeO_4)_2 \cdot H_2O] \cdot 2H_2O$ $AM_2^1B^2M^1$	2775 ***	18/3	0.029	1.76 21.3	1.78 21.6	2.32 11.3	2.33 11.5	2.38 12.3	2.41 11.8	2.43 10.2

* Неводородных / водородных.

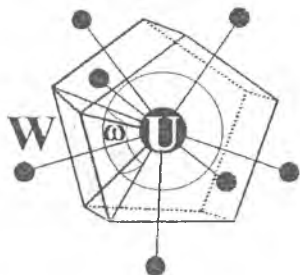
** При $I \geq 4\sigma(I)$; *** при $I \geq 2\sigma(I)$.

Рис. 4. Полиэдр Вороного-Дирихле атома урана (VI) в кислородном окружении

Телесный угол Ω , соответствующий некоторой грани W полиэдра ВД атома U , численно равен площади сегмента ω сферы единичного радиуса, высекаемого пирамидой, вершина которой совпадает с атомом U , а основание с гранью W . Значения Ω в табл. 3 и далее даны в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан.

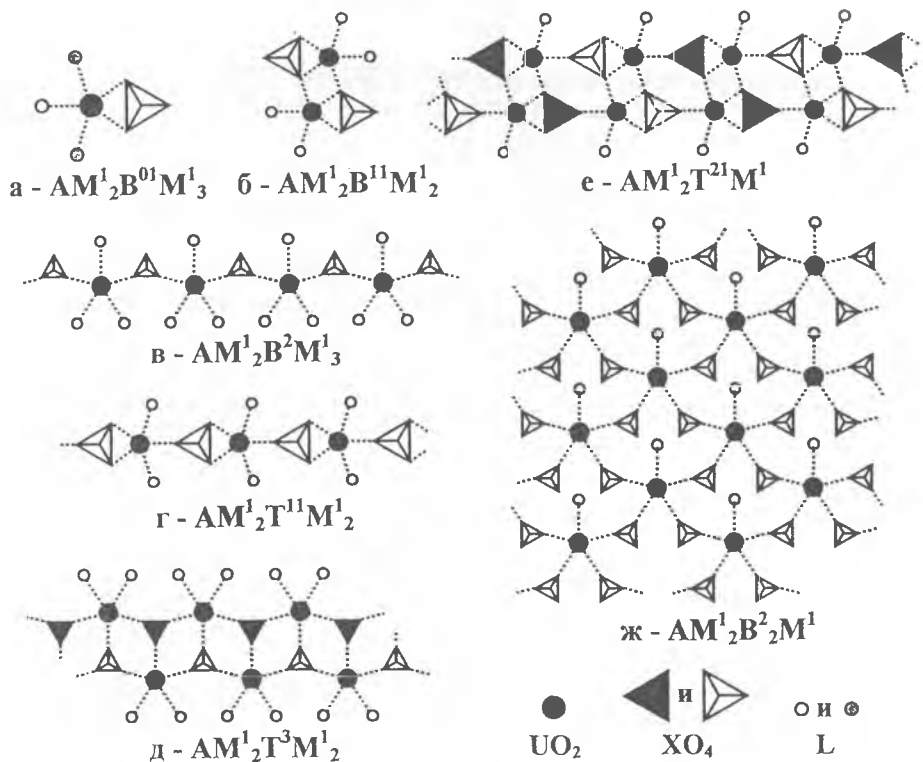


Рис. 5. Схематическое строение полученных комплексов уранила

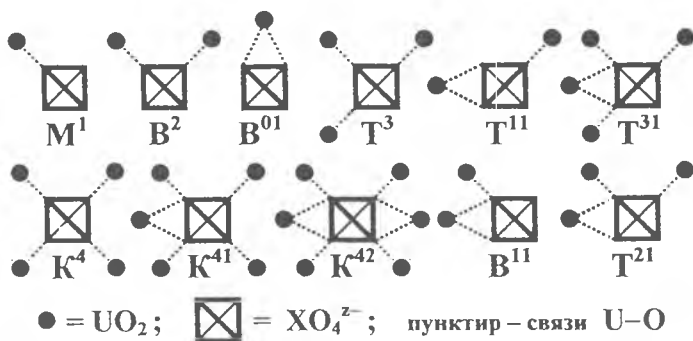


Рис. 6. Известные типы координации тетраэдрических анионов XO_4^{z-} (X = Si, Ge, P, As, S, Se, Cr, Mo или W) ионами уранила

В изоструктурных комплексах сульфата и селената уранила с диэтилацетамидом (рис. 5в) тетраэдры XO_4 играют роль бидентатно-мостиковых лигандов (тип координации B^2) и располагаются в транс-положении по отношению друг к другу. Основной структурной единицей комплексов I и II (здесь и далее используется нумерация комплексов в соответствии с табл. 2 или 3) являются бесконечные цепи с кристаллохимической формулой $\text{AM}^1_2\text{B}^2\text{M}^1_3$. В бис-(диэтилацетамидном) и бис-(диметилкарбамидном) комплексах хромата уранила (III и VI) (рис. 5б) молекулы амидов координированы ураном монодентатно и располагаются в цис-положении друг к другу. Тетраэдры CrO_4 играют роль лигандов B^{11} , в соответствии с чем в координационной сфере каждого иона уранила размещаются два хромат-иона, один из которых связан ураном монодентатно, а другой – бидентатно-циклически. В структурах образуются центросимметричные двухъядерные комплексы кристаллохимической группы $\text{AM}^1_2\text{B}^{11}\text{M}^1_2$ комплексов уранила. В диэтилацетамидном комплексе хромата уранила (IV) тетраэдры CrO_4 являются лигандами типа T^{21} , то есть для образования координационных связей с тремя атомами урана анион использует три атома кислорода, причем с двумя атомами урана он связан монодентатно, а с одним – бидентатно-циклически. Структурные единицы IV представляют собой бесконечные двойные цепи $\text{AM}^1_2\text{T}^{21}\text{M}^1$ (рис. 5е).

Типы координации B^{11} и T^{21} тетраэдрических оксоанионов ионами уранила, установленные нами в соединениях III, IV и VI, обнаружены впервые, и с их учетом общее число типов координации анионов XO_4^{2-} ионами уранила равно одиннадцати (рис. 6).

В структурах трис-(диметилкарбамидного) и бис-(этиленкарбамидного) комплексов сульфата уранила (V и VII) тетраэдры SO_4 играют по отношению к ионам уранила роль лигандов B^{01} , то есть каждый сульфат-ион связан бидентатно-циклически с одним атомом урана. В структуре VII молекулы этиленкарбамида находятся в транс-положении друг к другу. Обе структуры состоят из одноядерных комплексов, относящихся к кри-

сталлохимической группе $AM^1_2B^{01}M^1_3$ (рис. 5а) и связанных между собой системой водородных связей.

В экваториальной плоскости пентагональных бипирамид UO_7 метилацетилкарбамидного комплекса хромата уранила (VIII) и хлорацетамидного комплекса сульфата уранила (IX) монодентатные лиганды находятся в цис-положении по отношению друг к другу (рис. 5д). В структуре VIII молекулы $Maug$ для образования координационной связи с атомом урана используют карбамидный атом кислорода, тогда как атом кислорода ацетильной группы участвует в образовании водородной связи. Анионы XO_4^{2-} ($X = Cr$ или S) являются тридентатными мостиковыми. Кристаллические структуры VIII и IX содержат в своем составе двойные цепи кристаллохимической группы $AM^1_2T^3M^1_2$. В обеих структурах некоординированные ураном вершины соседних тетраэдров XO_4 ориентированы в противоположные стороны относительно плоскости цепей (черные и светлые тетраэдры на рис. 5д).

В структуре тригидрата диселенатоуранилата аммония (X) тетраэдры SeO_4 по отношению к ионам уранила играют роль бидентатно-мостиковых лигандов (тип координации B^2). Каждый ион уранила связан четырьмя селенат-ионами с четырьмя соседними атомами урана, вследствие чего в структуре возникают слои состава $[UO_2(SeO_4)_2 \cdot H_2O]^{2-}$ кристаллохимической группы $AM^1_2B^2_2M^1$. Схематическое строение слоя представлено на рис. 5ж. Между слоями размещаются внешнесферные молекулы воды и ионы аммония, которые вместе с координированными ураном молекулами воды и концевыми атомами кислорода селенат-ионов образуют разветвленную систему водородных связей.

Согласно полученным кристаллографическим данным, соединения XI и XII принадлежат к кристаллохимической группе $AM^1_2T^3M^1_2$ (рис. 5д), а структура XIII – к группе $AM^1_2T^1M^1_2$ (рис. 5г) комплексов уранила.

С результатами рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются данные ИК спектроскопии и дифференциального термического анализа. Так, в сульфатсодержащих комплексах IX и XI в области полос поглощения $\nu_3(SO_4)$ и $\nu_4(SO_4)$, отвечающих трижды вырожденным валентным ко-

лебаниям группы SO_4 , наблюдаются две составляющие. Это согласуется с понижением симметрии точечной группы T_d до C_{3v} , происходящим при тридентатной (T^3) координации SO_4 -групп. В комплексе I в аналогичной области наблюдаются три составляющие, что соответствует понижению симметрии точечной группы T_d до C_{2v} , происходящему при бидентатной (B^2) координации SO_4 -групп. Сравнительно высокие температуры дегидратации комплексов I, II, VII-IX, XI и XII (выше $100^\circ C$) согласуются с тем, что молекулы воды являются внутрисферными лигандами.

Третья глава диссертации – обсуждение результатов – состоит из трех частей. В *первой части* проведен сравнительный геометрический анализ топологически однотипных комплексов сульфата, селената и хромата уранила наиболее распространенных кристаллохимических групп.

В структурах комплексов с циклической (хелатообразующей) координацией оксоанионов атомами урана каждый тетраэдрический оксоанион XO_4^{2-} ($X = S$ или Cr) за счет двух своих атомов кислорода образует четырехчленный металлоцикл с соседним атомом урана. Как видно из рис. 5а, б, г, е, особенностью циклической координации является обобществление одного из экваториальных ребер пентагональной бипирамиды UO_7 с ребром тетраэдра XO_4 . Это приводит к взаимному искажению геометрических характеристик координационных полиэдров атомов U и X, а именно, к уменьшению углов $O_{экв}-U-O_{экв}$ и $O-X-O$, опирающихся на общее ребро. Примечательно, что в хроматсодержащих комплексах с циклической координацией оксоанионов (3 структуры), в отличие от сульфатсодержащих (5 структур), тетраэдрические анионы искажаются сильнее, чем бипирамиды UO_7 , что связано с особенностями типов координации B^{11} и T^{21} , при которых один из координированных атомов кислорода аниона образует сразу две связи $O-U$. Особенностью циклической координации оксоанионов является также то, что в экваториальных плоскостях бипирамид UO_7 расстояния от атома урана до атомов O концевых лигандов в среднем на 0.1 \AA короче соответствующих расстояний до атомов O мостиковых лигандов, тогда как в большинстве комплексов уранила других кристаллохимических групп наблюдается обратная картина.

Вторая часть посвящена интерпретации данных о составе и строении комплексов уранила с оксоанионами XO_4^{2-} элементов VI группы периодической системы ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}$ или Mo) на основе правила 18-ти электронов [4]. Рассматривали только такие соединения, которые одновременно удовлетворяли следующим требованиям: а) в их структуре содержатся изолированные друг от друга ионы XO_4^{2-} ; б) определение структуры выполнено с $R_f \leq 0.10$; в) отсутствует статистическое размещение атомов, входящих в состав полиэдров UO_n , по позициям одной или нескольких правильных систем точек. Указанным условиям удовлетворяли данные о структуре 10 селенатов, 9 хроматов, 11 молибдатов и 8 сульфатов уранила, содержащих соответственно 14, 14, 25 и 8 кристаллографических сортов атомов урана. Для всех соединений число граней полиэдра ВД атома урана совпало со значением $K\text{C}_U = 7$, приведенным в соответствующих первоисточниках. При этом всем межатомным контактам $\text{U}-\text{O}$, которые рассматривались как валентные взаимодействия (им отвечали межатомные расстояния в области $1.68\text{--}2.59\text{\AA}$), соответствовали телесные углы граней, общих для полиэдров ВД атомов урана и кислорода, в области от 23 до 9% полного телесного угла (например, табл. 3). Для выяснения относительной значимости заряда лигандов XO_4^{2-} и электроотрицательности атома X на электронодонорную способность (ЭДС) атомов кислорода по отношению к атомам U(VI) необходимо было оценить ЭДС координированных атомов кислорода в анионах с фиксированным зарядом и разной природой атома X . Электронные вклады атомов кислорода в одну связь $\text{U}-\text{O}$ (E_i) и средние значения ЭДС активных атомов кислорода (E_o) для всех координированных лигандов были рассчитаны по методу, подробно описанному в работе [4]. Значения E_i и E_o определяли по уравнениям (2) и (3).

$$E_i = 18 \cdot \Omega_i / 100, \quad (2)$$

$$E_o = E_i \cdot N_b / D, \quad (3)$$

где N_b – число координационных связей, образуемых одним лигандом, D – дентатность лиганда.

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в табл. 4. С учетом данных [4], в обсуждаемых соединениях 104 кристаллографических сорта тетраэдрических анионов по отношению к атомам урана проявляют восемь типов координации. Наиболее часто реализуются $\text{SO}_4^{2-}/\text{T}^3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{B}^2$, $\text{SeO}_4^{2-}/\text{T}^3$, $\text{SeO}_4^{2-}/\text{B}^2$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{T}^3$ и $\text{MoO}_4^{2-}/\text{K}^4$ (соответственно 13, 19, 6, 6, 10 и 23 кристаллографических сорта). Здесь и далее двойная черта отделяет химический состав лиганда от символа его типа координации. В структуре обсуждаемых комплексов в большинстве случаев каждый координированный атом кислорода сульфат-, селенат-, хромат или молибдат-иона связан только с одним атомом урана. Лишь в обнаруженных нами $\text{CrO}_4^{2-}/\text{T}^{21}$ и $\text{CrO}_4^{2-}/\text{B}^{11}$ один из атомов кислорода оксоаниона координируется одновременно двумя атомами урана (рис. 6), в связи с чем значения E_{O} для таких атомов кислорода составляют в среднем 3.8 и 3.9 электрона соответственно. Для остальных случаев электронодонорная способность одного координированного атома кислорода лиганда XO_4^{2-} практически не зависит не только от природы центрального атома X (X = S, Se, Cr, Mo) оксоаниона, но и от его типа координации и составляет в среднем 2.1(1) электрона на одну связь $\text{U}\cdots\text{OXO}_3^{2-}$. Таким образом, уменьшение электроотрицательности атома X в анионах XO_4^{2-} в ряду $\text{S}\rightarrow\text{Se}\rightarrow\text{Cr}\rightarrow\text{Mo}$ по существу не влияет на электронодонорную способность E_{O} одного активного атома кислорода. Этот факт позволяет, на наш взгляд, из двух альтернативных версий объяснения причины закономерного уменьшения E_{O} в ряду изоэлектронных анионов $\text{SiO}_4^{4-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{ClO}_4^-$ при переходе слева направо (увеличение электроотрицательности атома или уменьшение заряда аниона) отдать предпочтение последней.

В *третьей части* обсуждено влияние природы органических амидов на комплексообразование в изученных системах.

**Электронодонорные характеристики лигандов
в структуре комплексов уранила с тетраэдрическими
оксоанионами XO_4^{2-} (X = S, Se, Cr, Mo)**

Лиганды	Тип координации лиганда	E_i	n^*	E_o	n^*
SO_4^{2-}	$M^1, B^{01}, B^2, T^{11}, T^3, K^4$	2.07(13)	121	2.07(13)	121
SeO_4^{2-}	M^1, B^2, T^3, K^4	2.08(10)	40	2.08(10)	40
CrO_4^{2-}	B^2, T^3	2.07(12)	46	2.07(12)	46
MoO_4^{2-}	B^2, T^3, K^4	2.08(9)	105	2.08(9)	105
O^{2-}	M^1	3.87(10)	184	3.87(10)	184
UO_2^{2+}	M^1	1.73(5)	3	1.73(5)	3
H_2O	M^1	1.89(11)	67	1.89(11)	67
Aa	M^1	2.04(9)	6	2.04(9)	6
Deaa	M^1	2.15(10)	8	2.15(10)	8
Dmaa	M^1	2.22(9)	2	2.22(9)	2
Dmfa	M^1	2.21(4)	2	2.21(4)	2
Dmur	M^1	2.23(5)	5	2.23(5)	5
Etur	M^1	2.23(2)	2	2.23(2)	2
Maur	M^1	2.00(-)	1	2.00(-)	1
Urea	M^1^{**}	2.06(9)	16	2.06(9)	16

* n – Объем выборки.

** Данные работы [4].

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены данные о фазовых равновесиях и растворимости при 25 °C в 18 тройных системах $UO_2XO_4 - L - H_2O$ (X = S, Se или Cr, L = органический амид) во всем диапазоне мольных соотношений.
2. Установлены состав, кристаллографические, термографические и ИК спектроскопические характеристики пятнадцати впервые полученных комплексов уранила.
3. Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов десяти синтезированных комплексов. Выяснено, что изученные соединения принадлежат к семи топологическим типам комплексов уранила, три из которых ($AM^1_2B^{01}M^1_3$, $AM^1_2B^{11}M^1_2$ и $AM^1_2T^{21}M^1$) зафиксированы впервые.

4. Впервые обнаружены типы координации V^{11} и T^{21} тетраэдрических оксоанионов ионами уранила, с учетом которых общее число известных типов координации анионов XO_4^{2-} ($X = Si, Ge, P, As, S, Se, Cr, Mo$ или W) атомами $U(VI)$ возросло до одиннадцати.
5. Обнаружено, что в комплексах с хелатообразующей координацией оксоанионов XO_4^{2-} ($X = S$ или Cr) в бипирамидах UO_7 расстояния от атомов урана до атомов кислорода концевых лигандов в среднем на 0.1 \AA короче соответствующих расстояний до атомов O мостиковых лигандов, тогда как в большинстве комплексов уранила других кристаллохимических групп наблюдается обратная картина.
6. На основе правила 18-ти электронов интерпретированы данные о составе и строении комплексов уранила с тетраэдрическими оксоанионами XO_4^{2-} ($X = S, Se, Cr$ или Mo). Показано, что в анионах XO_4^{2-} уменьшение электроотрицательности атома X в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Cr \rightarrow Mo$ не влияет на электронодонорную способность E_O одного активного атома кислорода. Таким образом, закономерное уменьшения E_O в ряду изоэлектронных анионов $SiO_4^{4-} - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} - ClO_4^-$ при переходе слева направо обусловлено уменьшением заряда оксоаниона.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Кошиц М.А., Сerezкин В.Н. Кристаллоструктурная роль лигандов в диаминных комплексонатах. // Журн. неорган. химии. 1994. Т.39. № 7. С.1109-1132.
2. Сerezкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана (VI) в кислородсодержащих соединениях. // Координац. химия. 1995. Т.21. № 3. С.163-171.
3. Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 1997. Т.42. № 12. С.2036-2077.
4. Сerezкина Л.Б., Сerezкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и правило 18 электронов в сульфатсодержащих комплексах уранила. // Журн. неорган. химии. 1996. Т.41. №3. С.427-437.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Серёжкина Л.Б., Чиркин В.А., Демченко Е.А., Михайлов Ю.Н., Серёжкин В.Н. Синтез и физико-химическое исследование $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{ClCONH}_2$. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 664-666.
2. Михайлов Ю.Н., Мистрюков В.Э., Серёжкина Л.Б., Демченко Е.А., Горбунова Ю.Е., Серёжкин В.Н. Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_2\text{ClCONH}_2$. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 8. С. 1288-1290.
3. Демченко Е.А., Бакаева О.Л., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Синтез и физико-химическое исследование $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{ClCONH}_2$. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 2. С. 280-282.
4. Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Гарькин В.П., Серёжкин В.Н. Растворимость в системах $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{RCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{CHCl}_2, \text{CCl}_3$). // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 5. С. 811-813.
5. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 8. С. 1300-1305.
6. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 9. С. 1413-1417.
7. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1672-1675.
8. Демченко Е.А., Шишкина О.В., Серёжкина Л.Б. Растворимость в системах $\text{UO}_2\text{CrO}_4 - \text{RCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3$) при 25°C. // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 5. С. 429-430.
9. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ – новый тип координации тетраэдрических оксоанионов атомами урана (VI). // Доклады РАН. 1998. Т. 358. № 3. С. 360-363.
10. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Рентгеноструктурное исследование $[\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot$

- $\cdot\text{CH}_3\text{NHCONHCOCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$]. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 971-975.
11. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Рентгеноструктурное исследование $[\text{UO}_2\text{CrO}_4\cdot 2\text{NH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 11. С. 1831-1833.
 12. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Структура кристаллов $[\text{UO}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{UO}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]$ – первый пример одноядерных комплексов уранила с бидентатно-циклическими сульфат-ионами. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 415-421.
 13. Демченко Е.А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Влияние природы тетраэдрического оксоаниона на строение комплексов $[\text{UO}_2\text{XO}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}$). // Тез. докл. Второй Российской конференции по радиохимии. Димитровград. ГНЦ РФ НИИАР. 1997 г. С. 27.
 14. Серёжкина Л.Б., Демченко Е.А., Кривопалова М.С., Серёжкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов U или Np и правило 18 электронов в комплексах уранила и нептуноила. // Тез. докл. Второй Российской конференции по радиохимии. Димитровград. ГНЦ РФ НИИАР. 1997 г. С. 26.
 15. Демченко Е.А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Серёжкина Л.Б., Серёжкин В.Н. Особенности строения комплексов сульфата, селената и хромата уранила с некоторыми органическими лигандами. // Тез. докл. Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка. ИПХФ РАН. 1998 г. Т. 1. С. 186.
 16. Серёжкина Л.Б., Демченко Е.А., Кривопалова М.С., Серёжкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов U или Np и правило 18 электронов в комплексах уранила и нептуноила. // Тез. докл. Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка. ИПХФ РАН. 1998 г. Т. 2. С. 282.

№ 0203316 от 4 декабря 1996 г. Подписано в печать 16.09.99.

Форм. лист. 60x84 /16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Объем 1,5 печ.л. Тираж 100 экз. Заказ № 231.

Изд-во «Самарский университет».

УОП СамГУ ПЛД № 67-43 от 19 февраля 1998 г.