

На правах рукописи

Ахмеркина Жанна Валериевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ИЗОТИОЦИНАТ- И ОКСАЛАТСОДЕРЖАЩИХ
КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА**

02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



**Самара
2005**

Работа выполнена в
ГОУ ВПО “Самарский государственный университет”

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сережкина Лариса Борисовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Федосеев Александр Михайлович
кандидат химических наук Кривопалова Мария Ариевна

Ведущая организация:

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Защита состоится 19 декабря 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета ДМ 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 17 ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бахметьева Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Одним из важных классов комплексных соединений, составляющих основу координационной химии, являются соединения урана. Незатухающий интерес к соединениям урана обусловлен рядом причин, в том числе важной ролью этого элемента в атомной энергетике и необходимостью совершенствования технологии переработки урансодержащих веществ и материалов. В большинстве изученных соединений урана атомы металла входят в состав практически линейных и симметричных диоксокатионов - ионов уранила. К настоящему времени установлено, что кроме двух атомов кислорода иона уранила атомы U(VI) способны координировать от трех до шести донорных атомов X других ацидо- или электронейтральных лигандов, образуя координационные полиэдры состава UO_2X_n . В роли атомов X могут выступать F, Cl, Br, O, S, Se, N или C, при этом в настоящее время наиболее подробно изучены соединения с $X = O$.

Актуальность работы определяется тем, что разнолигандные комплексы U(VI), в структуре которых в качестве экваториальных атомов X одновременно выступают атомы кислорода и атомы азота, изучены сравнительно слабо. Так, хотя уже почти 50 лет известны сведения о существовании комплексных соединений уранила, содержащих в своем составе оксалат- и изотиоцианат-ионы, однако какие-либо данные о строении оксалатоизотиоцианатоуранилатов до начала нашего исследования отсутствовали. Учитывая, что ионы $C_2O_4^{2-}$ находятся слева в известном ряду вытеснительной способности лигандов в комплексах уранила, а ионы NCS^- его практически замыкают, то вопрос о том, координирует ли атом урана (VI) одновременно и оксалат- и тиоцианат-ионы, или же NCS^- присутствует в виде внешнесферного лиганда, до последнего времени оставался открытым.

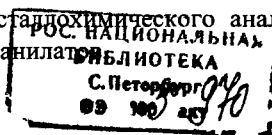
В связи с вышеизложенным, целью работы явились синтез и физико-химическое исследование новых разнолигандных оксалато-тиоцианатных комплексов уранила. В рамках работы планировалось решить следующие задачи:

- а) разработать методики синтеза разнолигандных оксалат- и тиоцианатсодержащих комплексов уранила;
- б) установить основные физико-химические характеристики и особенности строения тиоцианатсодержащих соединений уранила;
- в) провести анализ кристаллохимической роли ионов NCS^- в структуре всех известных неорганических соединений.

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

– Условия образования разнолигандных оксалато-тиоцианат- и оксалатсодержащих комплексов уранила и сведения об их термографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках.

– Результаты рентгеноструктурного и кристаллохимического анализа 11 оксалатоизотиоцианатоуранилатов и оксалатоуранилатов.



– Данные о строении $(C_2H_7N_4O)_2[(UO_2)_2(OH)_2(C_2O_4)(HCO_2)_2]$, наличие формиат-иона в котором является результатом фотохимического превращения оксалат-ионов, а 1-карбамоилгуанидиния – гидролитического превращения циангуанидина.

– Результаты исследования кристаллохимической роли тиоцианат-ионов в структуре неорганических соединений.

Практическая значимость работы определяется тем, что физико-химические характеристики полученных комплексов уранила необходимы для их надежной идентификации. Сведения о структуре кристаллов новых комплексов уранила, уже включенные в банк кристаллоструктурных данных (ICSD), могут быть использованы при поиске взаимосвязей состав – строение – свойства соединений урана. Полученные данные о характерных типах координации тиоцианат-ионов могут использоваться для предсказания строения соединений известного состава. Результаты работы могут быть использованы в лекционных курсах «Неорганическая химия», «Кристаллохимия» и «Химия комплексных соединений».

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на Второй Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Нижний Новгород, 2002г.), на III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003г.), на Четвертой Российской конференции по радиохимии (Озерск, 2003г.), на XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинеv, 2005г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского государственного университета. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 5 статей в журналах «Журнал неорганической химии» и «Acta Crystallographica» и тезисы 4 докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант для студентов, аспирантов и молодых ученых Самарской области 339 Е2.5К).

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (107 наименований) и приложение. Текст диссертации изложен на 146 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 51 таблицу (в том числе 28 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. В нем приводится краткая характеристика иона уранила как комплекссообразователя, рассмотрены способы получения, строение и некоторые физи-

ко-химические и геометрические характеристики известных на сегодняшний день акваоксалатоуранилатов, тиоцианат- и оксалатоизотиоцианатсодержащих комплексов уранила. Приведены основные положения метода кристаллохимического анализа координационных соединений, описывающего структурно-топологическую роль лигандов и используемого нами в работе при обсуждении особенностей строения всех рассматриваемых комплексов урана(VI). Согласно данному подходу, состав и строение комплексов описывается с помощью кристаллохимических формул (КХФ), заменяющих словесное или графическое описание основных особенностей топологии структуры соединения. В обзоре литературы также даны основные понятия метода кристаллохимического анализа неорганических и координационных соединений с помощью полиэдров Вороного-Дирихле.

Вторая глава посвящена описанию эксперимента и состоит из пяти частей. В *первой части* кратко охарактеризованы методы исследования, использованные в работе. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием камеры-монокроматора FR-552 и типа Гинье ($\lambda\text{CuK}\alpha$). Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ осуществляли с помощью дериватографа OD-103 «МОМ». ИК спектры записывали на спектрофотометре SPECORD 75IR, КР спектры регистрировали с помощью спектрометра ДФС-24. Методом химического анализа определяли содержание урана, оксалат- и тиоцианат-ионов, а в некоторых случаях – углерода и азота. Рентгеноструктурный анализ (РСтА) монокристаллов проводили на четырехкружном автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 или Bruker-Nonius X8Apex (излучение $\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монокроматор). Поглощение учитывали с помощью алгоритма Норта-Филипса с использованием кривых ψ -сканирования, а также по программе SADABS. РСтА монокристаллов проводили в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), а также в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Автор выражает свою глубокую признательность за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента к.х.н. Михайлову Ю.Н., к.х.н. Горбуновой Ю.Е., к.х.н. Вировцу А.В. и к.х.н. Пересыпкиной Е.В.

Во *второй части* охарактеризованы исходные вещества. В *третьей части* представлены условия синтеза (табл. 1) одиннадцати комплексов уранила (из которых семь получены впервые), сведения об их составе, термографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках. В *четвертой части* описаны результаты РСтА монокристаллов девяти комплексов уранила, краткая характеристика рентгеноструктурного эксперимента приведена в табл. 2. Для двух новых пентаизотиоцианатоуранилатов $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_3[\text{UO}_2(\text{NCS})_5]$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_3[\text{UO}_2(\text{NCS})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проведен первый этап РСтА. Изучено строение нового $\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующегося в смеси с $\text{Ba}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})](\text{NCS}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1.

Условия синтеза и состав оксалат- и изотиоцианатсодержащих комплексов уранила

Исходные вещества	Исходное мольное соотношение $\text{UO}_2^{2+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{NCS}^-$	Твердая фаза	Номер соединения	Качественный состав по данным анализа ИК спектров
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 3	Смесь кристаллов $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}_3\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})\}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	I	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
			II	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 6	Смесь кристаллов $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	III	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
			II	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNCS	1 : 1 : 6	$\text{K}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	IV	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4NCS , $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1 : 2.5 : 6	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})$	V	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^-
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_4NCS , $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 2 : 3	Первая фракция: $\text{Ba}_2(\text{CN}_3\text{H}_6)(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NCS}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	VI	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
		Вторая фракция: $\text{BaUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	VII	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H_2O

Окончание табл. 1.

Исходные вещества	Исходное мольное соотношение $\text{UO}_2^{2+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{NCS}^-$	Твердая фаза	Номер соединения	Качественный состав по данным анализа ИК спектров
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4NCS , $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1 : 3 : 10	$(\text{NH}_4)(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VIII	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , H_2O
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4NCS , $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 2 : 3	Первая фракция: $\text{BaUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Вторая фракция: $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_4(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VII	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H_2O
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4NCS , $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_3\text{C}_2\text{O}_4$	1 : 2 : 3	Первая фракция: $\text{BaUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Вторая фракция: $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\}_3\text{UO}_2(\text{NCS})_5$	VII	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H_2O
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, NH_4NCS , $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$	1 : 0 : 8 1 : 0 : 7 1 : 0 : 6	$\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_3\text{UO}_2(\text{NCS})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	X	UO_2^{2+} , NCS^-
$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4^*$	1 : 2 : 0	$(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CHO}_2)_2$	XI	UO_2^{2+} , NCS^- , H_2O
			XII	UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

* $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин

Таблица 2.

Кристаллографические характеристики синтезированных соединений

№	Состав и кристаллохимическая формула комплекса	a, Å b, Å c, Å	α, град. β, град. γ, град.	Z	Простр Группа	R _f , %
I	Ba ₃ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NCS)] ₂ ·9H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	16.253(3) 22.245(3) 39.031(6)	90 90 90	4	Fddd	3.7
II	[Ba ₂ (C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₆](NCS) ₂ A ₂ K ¹² ₆ M ² ₆ (A = Ba ²⁺ , K = C ₂ O ₄ ²⁻ , M = H ₂ O)	6.8990(9) 6.9441(6) 9.6383(10)	85.517(8) 71.498(9) 67.037(8)	1	P $\bar{1}$	2.4
III	Ba ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NCS)](NCS)·7H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	13.508(5) 12.268(4) 14.965(5)	90 115.38(1) 90	4	P2 ₁ /c	4.6
IV	K ₃ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NCS)]·3H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	10.673(2) 12.041(2) 13.856(3)	90 110.18(3) 90	4	P2 ₁ /n	2.9
V	(CN ₃ H ₆) ₃ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NCS)] AB ⁰¹ ₂ M ¹	6.966(1) 14.621(4) 10.224(3)	90 106.72(2) 90	4	P2 ₁ /m	3.0
VI	Ba ₂ (CN ₃ H ₆)[UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NCS)] [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·7H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	8.123(2) 22.410(4) 18.956(4)	90 97.84(3) 90	16	P2 ₁ /n	6.3
VII	Ba[UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·4H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	14.412(3) 10.891(2) 17.482(4)	90 90.10(2) 90	8	C2/c	4.6
VIII	(NH ₄)(CN ₃ H ₆) ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NCS)]·2H ₂ O AB ⁰¹ ₂ M ¹	6.668(2) 13.463(4) 23.086(6)	90 90 90	4	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	2.9
IX	[(C ₂ H ₅) ₃ NH] ₄ [(UO ₂) ₂ (C ₂ O ₄)(NCS) ₆]·H ₂ O AK ⁰² _{0,5} M ¹ ₃	14.8422(7) 27.385(1) 14.0740(7)	90 113.40(1) 90	4	P2 ₁ /c	6.9
X	[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₃ [UO ₂ (NCS) ₃] AM ¹ ₅	7.3540 21.0250 12.378	90 103.14 90	2	P2 ₁	-
XI	[(C ₂ H ₅) ₃ NH] ₃ [UO ₂ (NCS) ₃]·5H ₂ O AM ¹ ₅	7.5781(10) 21.566(3) 5.735(5)	90 94.352(6) 90	1	P2 ₁	-
XII	(C ₂ H ₇ N ₄ O) ₂ [(UO ₂) ₂ (OH) ₂ (C ₂ O ₄)(CHO ₂) ₂] AM ² K ⁰² _{0,5} M ¹	5.5621(8) 8.149(1) 11.876(2)	88.866(7) 82.204(6) 87.378(6)	2	P $\bar{1}$	2.1

Третья глава диссертации – обсуждение результатов – состоит из трех частей. В *первой части* рассмотрены особенности строения синтезированных комплексов уранила, а также проведен сравнительный топологический анализ оксалатоизотиоцианат- и оксалатсодержащих комплексов уранила.

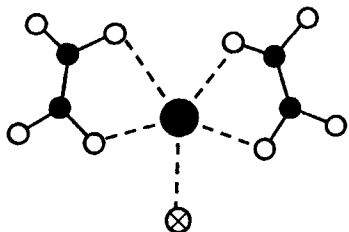


Рис. 1. Схематическое строение комплекса $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}]^{2-}$ с КХФ $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1$.

Основными структурными единицами кристаллов I, III-V и VIII являются островные группировки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$ (рис. 1), относящиеся к кристаллохимической группе $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$) комплексов уранила. Во всех случаях координационными полиэдрами атомов урана являются пентагональные бипирамиды UO_6N , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. Каждый ион уранила координирует один изотиоцианат-ион атомом азота и две оксалатогруппы, выступающие по отношению к атомам урана в качестве бидентатно-циклических лигандов (тип

координации B^{01}). Оксалатогруппы с атомом урана образуют пятичленные металлоциклы, а изотиоцианат-ион играет роль монодентатного концевой лиганда (тип координации M^1). В структуре III содержится два кристаллографически разных сорта изотиоцианат-ионов. Половина изотиоцианат-ионов по отношению к ионам уранила играет роль лиганда M^1 , тогда как остальные не координированы атомами урана.

Структура $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VII) построена из одноядерных комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Эти комплексы также являются представителями группы $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1$ комплексов уранила (рис. 1). Их принципиальное отличие от изотиоцианатсодержащих комплексов уранила I, III-V и VIII заключается только в природе монодентатного лиганда M^1 . В структуре VII в роли монодентатного лиганда выступают молекулы воды, а в I, III-V и VIII – ионы NCS^- .

$\text{Ba}_2(\text{CN}_3\text{H}_6)[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (VI) является первым и пока единственным примером соединения, в структуре которого одновременно присутствуют два типа топологически похожих, но химически разных одноядерных комплекса $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$ (рис. 1). В первом из них роль лиганда M^1 играют молекулы воды, а во втором – ионы NCS^- .

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_4[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IX) также является первым изученным представителем оксалатоизотиоцианатуюранилатов, в котором ион уранила координирует в экваториальной плоскости в присутствии оксалат-иона не одну, как в структурах I, III-VI, VIII, а сразу три группы NCS^- . Ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ по отношению к ионам уранила являются тетрадентатными лигандами (K^{02}) и соединяют сразу два атома урана, образуя с каждым из них пятичленный металлоцикл (рис. 2). Структура IX построена из двухъядерных группировок состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$, принадлежащих к кристаллохимической

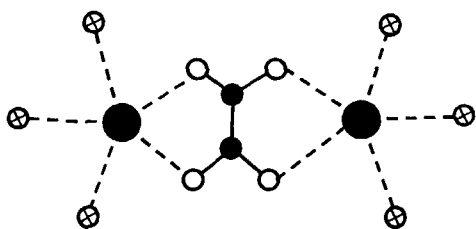
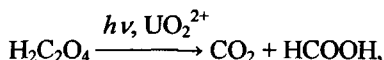


Рис. 2. Схематическое строение комплекса $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$ с КХФ $\text{AK}^{02}_0\text{M}^1_3$

группе $\text{A}_2\text{K}^{02}\text{M}^1_6$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$) комплексов уранила. Связывание димеров $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$ в трехмерный каркас осуществляется за счет образования системы водородных связей с участием внешнесферных молекул воды, ионов триэтиламмония, атомов кислорода оксалатогрупп, а также атомов серы изотиоцианат-ионов.

Особый интерес представляет соединение XII, при синтезе которого использовали в качестве реагентов циангуанидин и щавелевую кислоту (в соотношении 2:1), предполагая получить диоксалатоуранилат циангуанидиния. По данным РСТА продукт имел состав $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CHO}_2)_2]$, что свидетельствовало о протекании фотохимического превращения щавелевой кислоты в муравьиную, которое по имеющимся данным (Heidt L.J. et al. // J. Phys. Chem. 1970. V.74. P.1876) можно описать уравнением



а также о протонировании циангуанидина в присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и последующем его гидролизе с образованием 1-карбамоилгуанидиний катиона. Структура XII построена из цепей состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CHO}_2)_2]^{2-}$ (рис. 3.), принадлежащих к кристаллохимической группе $\text{AM}^2\text{K}^{02}_0\text{M}^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$) комплексов уранила и связанных в трехмерный каркас за счет электростатического взаимодействия с карбамоилгуанидиний катионами, а также системой водородных связей.

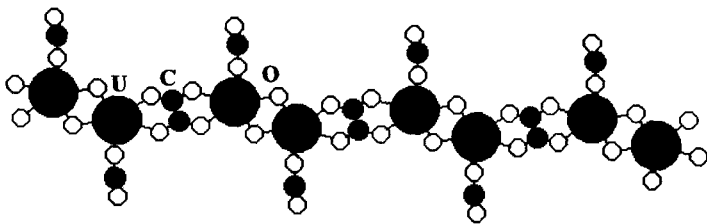


Рис. 3. Строение цепочечного комплекса $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CHO}_2)_2]^{2-}$ с КХФ $\text{AM}^2\text{K}^{02}_0\text{M}^1$ ($\text{M}^1 = \text{CHO}_2^-$; $\text{M}^2 = \text{OH}^-$).

К сожалению, кристаллы $[(C_2H_5)_2NH_2]_3[UO_2(NCS)_5]$ (X) и $[(C_2H_5)_3NH]_3[UO_2(NCS)_5] \cdot 5H_2O$ (XI) оказались двойниками и провести их полный РСТА не удалось. Имеющиеся данные дают основание считать, что основу их структуры составляют одноядерные комплексы $[UO_2(NCS)_5]^{3-}$, в которых каждый ион уранила координирует пять изотиоцианат-ионов.

Основной структурной единицей кристаллов $Ba_2(C_2O_4)(NCS)_2 \cdot 6H_2O$ (II) являются слои состава $[Ba(C_2O_4)_{3/6}(H_2O)_{6/2}]^{2+}$, относящиеся к КХ группе $A_2K^{42}M^2_6$ ($A = Ba^{2+}$, $K = C_2O_4^{2-}$, $M = H_2O$). Ионы бария, образующие слои, связаны с десятью атомами кислорода, шесть из которых принадлежат молекулам воды, и четыре – атомам кислорода двух различных оксалатогрупп. Между барийсодержащими слоями располагаются тиоцианат-ионы, которые за счет электростатических взаимодействий и системы водородных связей связывают слои в трехмерный каркас.

В структуре шести изученных соединений I-IV, VI и VII присутствуют ионы бария или калия. Для выявления особенностей их координации был использован метод пересекающихся сфер. Основные результаты анализа кристаллохимической роли атомов Ba и K в структурах I-IV, VI и VII приведены в табл. 3. Данные рентгеноструктурного анализа находятся в хорошем согласии с результатами ИК и КР спектроскопического исследования. Наличие в ИК спектрах комплексов I, III-VIII полос поглощения в области $1295-1260\text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с бидентатно-циклическим типом координации оксалатогруппы.

Таблица 3.

Особенности координации атомов бария и калия

№	КЧ атомов	Коорд. полиэдры атомов	Размерность металлосодержащих группировок	КХФ комплекса
	9	BaO_9	O^I	BaO_9
I	9 10	BaO_9 BaO_{10}	Цепи $[1\ 0\ 0]$	$Ba_2O_{13} = BaO_{6/2}O_{3/1} \cdot BaO_{6/2}O_{4/1} =$ $BaO^2_3O^1_3 \cdot BaO^2_3O^1_4$
II	10	BaO_{10}	Слои $[0\ 0\ 1]$	$BaO_5 = BaO^2_5 = BaO_{10/2}$
III	9	BaO_8N BaO_8N	Цепи $[0\ 0\ 1]$	$Ba_2O^2_5O^1_6N^2 = 2\ BaO_{3/2}O_{3/1}N_{1/2}$
IV	7 7 6	KO_6S KO_7 KO_6	каркас	$[K_3O_{11}S] = K_3O^3_2O^2_4O^1_5S^1 =$ $KO_{2/3}O_{3/2}O_{1/1}S_{1/1} \cdot KO_{2/3}O_{3/2}O_{2/1} \cdot KO_{2/3}O_{2/2}O_{2/1}$
VI	9	BaO_9 BaO_9	Цепи $[1\ 0\ 0]$	$BaO_{6/2}O_{3/1} = BaO^2_3O^1_3 = BaO_6$
VII	10	BaO_{10}	Цепи $[0\ 1\ 0]$	$BaO_{2/2}O_{8/1} = BaO^2O^1_8 = BaO_9$

Для IX и XII присутствие в ИК спектре полосы при 1628 и 1615 см^{-1} подтверждает данные РСТА о тетраэдратномостиковой координации оксалатогруппы. Валентные колебания изотиоцианат-иона для I, II-VI, VIII, X, XI дают полосы поглощения в области 791-780 и 2068-2040 см^{-1} , что и следовало ожидать для NCS-группы, координированной к атому урана атомом азота. В спектрах КР всех синтезированных оксалатоизотиоцианат- и оксалатуранилатов наблюдаются линии в области 855-822 см^{-1} , соответствующие полносимметричным валентным колебаниям $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$. В ИК спектрах всех комплексов обнаружены полосы поглощения в области 925-886 см^{-1} , отвечающие антисимметричным валентным колебаниям $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$. В табл. 4 приведены некоторые геометрические характеристики полиэдров $\text{UO}_{7-x}\text{N}_x$ (с $x = 0, 1$ или 3), а также значения частот $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$ в изученных соединениях.

Таблица 4.

Геометрические характеристики полиэдров атомов урана (VI) и частоты валентных колебаний $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$ в изученных соединениях

№ соединения	Длины связей (Å) в пентагональных бипирамидах $\text{UO}_{7-x}\text{N}_x$				$V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3 *$	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+}), \text{см}^{-1}$	$R(\text{U=O})_{\text{выч}}, \text{Å}^{**}$
	x	R(U=O)	R(U-O)	R(U-N)			
I	1	1.75; 1.77	2.35; 2.41; 2.38; 2.42	2.40	9.2	925	1.76
V	1	1.81; 1.76	2.37; 2.39	2.43	9.3	886	1.78
VI	0	1.68; 1.70	2.32; 2.34; 2.35; 2.39; 2.41	-	8.6	907	1.77
	1	1.72; 1.74	2.30; 2.34; 2.39; 2.40	2.37	8.8		
VII	0	1.77; 1.75	2.35; 2.36; 2.39; 2.40; 2.41	-	9.1	921	1.76
VIII	1	1.77; 1.77	2.36; 2.36; 2.39; 2.41	2.45	9.3	893	1.77
IX	3	1.77; 1.78	2.46; 2.47	2.40; 2.43; 2.45	9.6	921	1.76
	3	1.76; 1.76	2.43; 2.47	2.42; 2.44; 2.46	9.5		
XI	5	-	-	-	-	920	1.76
XII	0	1.78; 1.77	2.33; 2.34; 2.37; 2.47; 2.48	-	9.2	905	1.77

* Объем полиэдра Вороного-Дирихле атома U(VI).

** Рассчитаны по уравнению $R_{\text{U-O}} = 1.236 + 50.02\nu^{-2/3}$.

Рассчитанные по известному бэджероподобному эмпирическому соотношению значения межатомных расстояний U-O в уранильной группировке ($R(U=O)_{\text{выч}}$) для полученных комплексов хорошо коррелируют с установленными $R(U=O)$ по данным РСТА. Только для VI наблюдается заметное различие значений $R(U=O)$ и $R(U=O)_{\text{выч}}$, что связано с низким качеством монокристалла, изученного методом РСТА. По этой же причине именно структуре VI отвечает пониженный объем полиэдра Вороного-Дирихле атомов U(VI), тогда как для остальных соединений он хорошо согласуется со средним значением этой величины $9.2(3) \text{ \AA}^3$ для атомов урана(VI) в кислородном окружении, незначительно увеличиваясь для полиэдров $UO_{7-x}N_x$ с ростом x от 0 до 3.

Во второй части рассмотрены принципиальные особенности синтеза разнолигандных оксалатоизотиоцианатуранилатов.

При разработке методик получения смешанных оксалатоизотиоцианатных комплексов установлено, что необходимо соблюдать следующие условия.

1. Использовать в качестве исходных соединений оксалат уранила или оксалатуранилаты, а не тиоцианатсодержащие производные U(VI), поскольку в ряду замещения лигандов в комплексах уранила оксалат-ион находится значительно левее тиоцианат-иона.

2. Учитывая разное положение $C_2O_4^{2-}$ и NCS^- в ряду замещения лигандов синтез следует проводить в присутствии значительного избытка NCS^- от предполагаемой стехиометрии комплексов.

3. Поскольку молекулы воды конкурируют с ионами NCS^- за место в координационной сфере уранил-иона, то синтез следует проводить в концентрированных водных (или водно-спиртовых) растворах при концентрации по оксалат-иону не менее 0.1 моль/л.

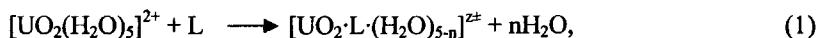
4. Синтез следует проводить при нагревании ($50-80^\circ\text{C}$), не допуская кипения, поскольку кристаллизация из кипящих растворов приводит к образованию веществ, не содержащих ионы NCS^- .

В результате проделанной работы синтезированы $Ba_3\{UO_2(C_2O_4)_2(NCS)\}_2 \cdot 9H_2O$ (I), $K_3UO_2(C_2O_4)_2(NCS) \cdot 3H_2O$ (IV), $(CN_3H_6)_3UO_2(C_2O_4)_2(NCS)$ (V), $Ba_2(CN_3H_6)(UO_2)_2(C_2O_4)_4(NCS) \cdot 8H_2O$ (VI) и $(NH_4)(CN_3H_6)_2(UO_2)(C_2O_4)_2(NCS) \cdot 2H_2O$ (VIII), для которых нами надежно установлен факт координации атомом U(VI) изотиоцианат-иона в присутствии оксалат-ионов. Результатом попытки получить комплекс с большим числом координированных NCS^- -групп атомом урана в присутствии координированных ионов $C_2O_4^{2-}$ путем увеличения исходной концентрации тиоцианат-иона явился синтез $Ba_2UO_2(C_2O_4)_2(NCS)_2 \cdot 7H_2O$ (III). Состав III позволял предположить, что не один, а два NCS^- -иона координированы одновременно с $C_2O_4^{2-}$ атомом урана. Однако данные РСТА показали, что из двух групп NCS^- только одна координирована с образованием комплекса $[UO_2(C_2O_4)_2(NCS)]^{3-}$, а вторая находится во внешней сфере. Комплекс $\{(C_2H_5)_3NH\}_4(UO_2)_2(C_2O_4)(NCS)_6 \cdot H_2O$ (IX), в котором

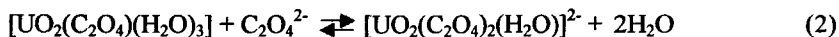
атом урана координирует ион $C_2O_4^{2-}$ и три изотиоцианатогруппы, образовался как вторая фракция после удаления из маточного раствора кристаллов $BaUO_2(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ первой фракции, что и обусловило увеличение в растворе концентрации ионов NCS^- .

Анализ строения изученных к настоящему времени оксалатсодержащих комплексов уранила, синтезированных из водных растворов, включая исследованные в настоящей работе, позволяет предположить следующую схему комплексообразования в системе $R^{2+} - UO_2^{2+} - C_2O_4^{2-} - NCS^- - H_2O$ (рис. 4).

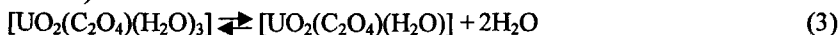
В водных растворах $U(VI)$ присутствует в виде активного аквакомплекса $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, склонного вступать в реакции замещения типа



где L – ацидо- или электронейтральный лиганд, а n – число связей $U-O$, образованных одним лигандом L . Электронодонорную способность лиганда L , характеризующую способность вступать в реакцию (1), определяет его положение в ряду замещения лигандов в комплексах уранила. В качестве исходного принят аквакомплекс, поскольку молекулы воды одновременно играют роль и растворителя, и лиганда. Оксалат-ионы располагаются в ряду замещения значительно левее молекул воды, и поэтому в соответствии с (1) будут легко образовывать оксалатокомплексы. При наличии в водном растворе оксалат-ионов в комплексах $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ происходит замещение двух молекул воды одним ионом $C_2O_4^{2-}$ с образованием одноядерного комплекса $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)_3]$ с кристаллохимической формулой $AB^{01}M^1_3$. В структуре $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)_3]$ оксалат-ионы реализуют характерный для них бидентатно-циклический тип координации, (B^{01}), при котором возникает пятичленный металлоцикл. При увеличении в растворе отношения $C_2O_4^{2-} : UO_2^{2+}$ от 1 до 2 происходит вытеснение еще двух молекул воды из комплекса $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)_3]$ с образованием диоксалатоуранилат-ионов $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$ с кристаллохимической формулой $AB^{01}_2M^1$ (уравнение 2).



При мольном отношении $C_2O_4^{2-} : UO_2^{2+} = 1$ кристаллизация водного раствора сопровождается также вытеснением двух молекул воды из внутренней координационной сферы ионов уранила с образованием цепочечного комплекса $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)]$ и изменением типа координации оксалат-иона от B^{01} к K^{02} (уравнение 3).



Если же кристаллизация таких растворов происходит в присутствии ионов NCS^- , то кроме процессов, описанных уравнениями (2) и (3), могут протекать взаимодействия, приводящие к образованию островных (уравнения (4)–(5)) или цепочечных (уравнение (6)) комплексов:

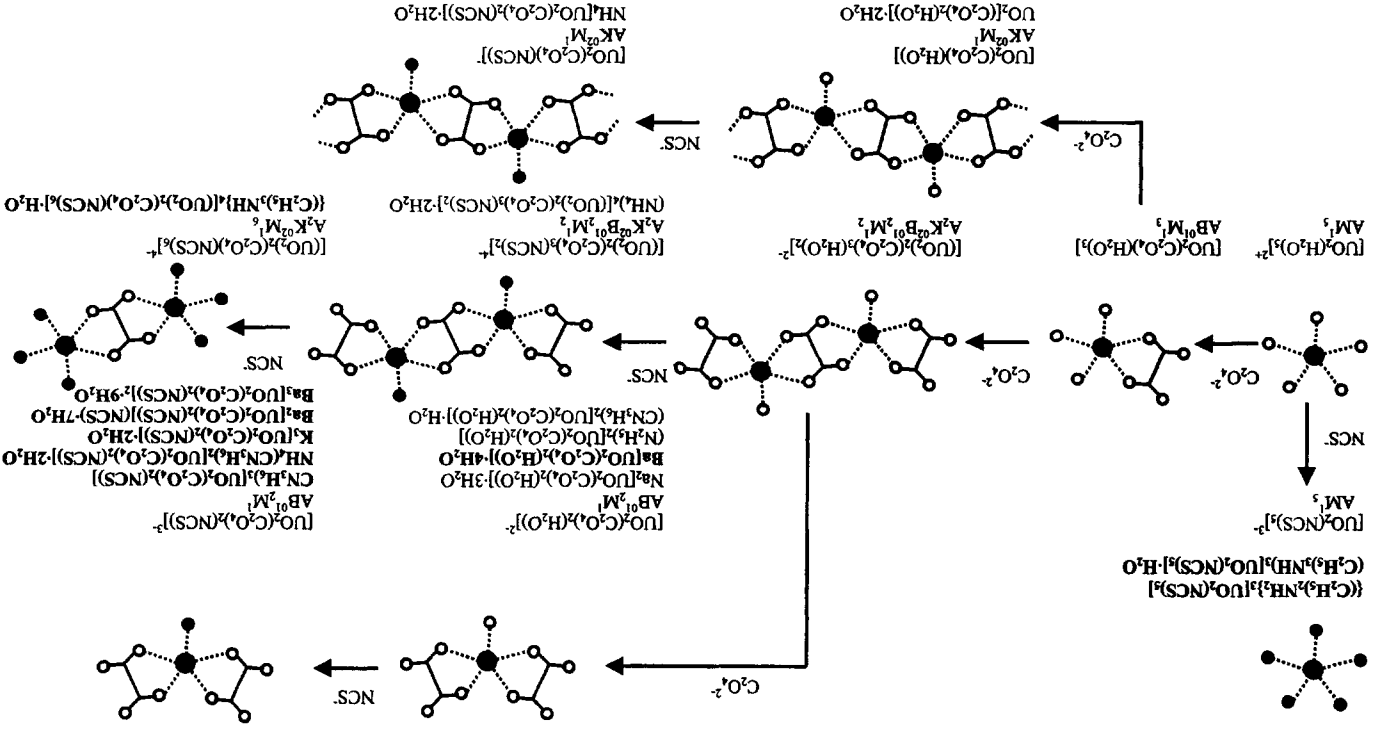
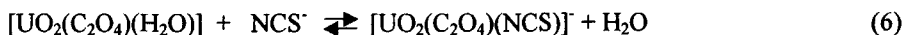
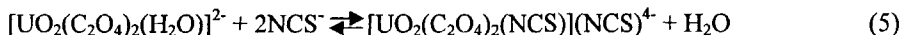
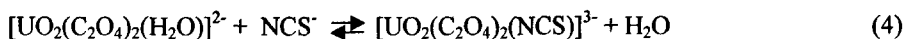
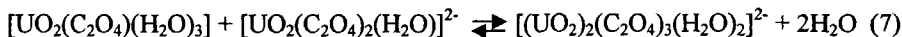


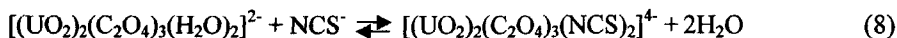
Рис. 4. Генетическая взаимосвязь аквакасалат- и оксалатогенозотопианатсодержащих комплексов уранила. Жирным шрифтом выделены формулы соединений, исследованных в данной работе.



При отношении концентраций $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и UO_2^{2+} в растворе, близком к 1.5, сосуществующие комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ связываются в димеры $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ по реакции (7):



При возникновении димеров $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ с кристаллохимической формулой $\text{A}_2\text{K}^{02}\text{B}^{01}_2\text{M}^{1}_2$ только один из двух оксалат-ионов комплекса $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ изменяет свой тип координации от B^{01} к K^{02} , образуя второй пятичленный металлоцикл с атомом урана комплекса $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$ и вытесняя при этом две молекулы воды из его координационной сферы. Содержание димеров $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в водном растворе максимально при $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] : [\text{UO}_2^{2+}] \approx 1.5$. Если в таком растворе присутствуют ионы NCS^- (при отношении $\text{NCS}^- : \text{UO}_2^{2+} > 1$), то после частичного выделения из раствора комплекса $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (например, в виде кристаллов $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), которое приводит к значительному увеличению соотношения $\text{NCS}^- : \text{H}_2\text{O}$, вместо комплексов $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ могут образоваться топологически идентичные двухъядерные комплексы $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$ (уравнение 8).



Образование одноядерных комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$, димеров $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$ и цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]^-$ можно рассматривать как результат селективного замещения молекул воды, соответственно, в комплексах $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ изотиоцианат-ионами. Существенно, что после кристаллизации соединений, содержащих в своем составе комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$, отношение $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{UO}_2^{2+}$ в маточном растворе уменьшается, а $\text{NCS}^- : \text{UO}_2^{2+}$, наоборот, увеличивается. Поэтому из таких растворов происходит кристаллизация двухъядерных комплексов $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$ по реакции:



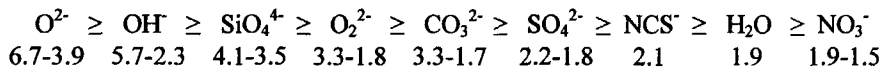
Образование димеров $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$ с кристаллохимической формулой $\text{A}_2\text{K}^{02}\text{M}^{1}_6$, можно рассматривать как пример вытеснения бидентатно-циклических оксалат-ионов из структуры $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$ монодентатными изотиоцианат-ионами. Такое замещение, которое формально противоречит ряду взаимного замещения лигандов, становится возможным благодаря резкому различию концентраций конкурирующих ацидолигандов. Отметим также, что на динамические равновесия, которые определяют соотношение комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$,

$[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$ в растворе, кроме соотношения концентраций ионов UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- и температуры раствора, влияет также концентрация и природа внешнесферных катионов R^{z+} , особенно в тех случаях, когда они способны к образованию собственных комплексов с теми же лигандами.

В третьей части проведена оценка электронодонорной способности (ЭДС) изотиоцианат-ионов по отношению к атому урана с позиции правила восемнадцати электронов. Нами рассматривались только такие соединения, которые одновременно удовлетворяли следующим требованиям: а) определение структуры выполнено с $R_f \leq 0.10$; б) отсутствует статистическое размещение атомов, входящих в состав соединения, по позициям одной или нескольких правильных систем точек. Указанным условиям удовлетворяли данные о структуре 15 изотиоцианатных комплексов уранила, содержащих 17 кристаллографических сортов атомов урана. Во всех соединениях координационным полиэдром атома урана является пентагональная бипирамида, т.е. КЧ урана равно 7. Всем межатомным контактам U—N, которые рассматривались как валентные взаимодействия (им отвечали межатомные расстояния в области 2.33–2.48 Å), соответствовали телесные углы граней, общих для полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) атомов урана и азота, в области от 13 до 11% полного телесного угла. Значения электронных вкладов E_i ионов NCS^- определяли по уравнению

$$E_i = 18 \cdot \Omega_i / 100, \quad (10)$$

где Ω_i - телесный угол, отвечающий общей грани полиэдров ВД атомов U и N. В обсуждаемых соединениях изотиоцианат-ион по отношению к ионам уранила, также как и атомы кислорода иона уранила, всегда является монодентатным концевым лигандом. Согласно полученным данным, каждый атом кислорода группы UO_2^{2+} предоставляет "своему" атому урана в среднем 3.95(7) электрона. Этот результат хорошо согласуется с классической моделью связывания в ионе уранила, согласно которой кратная связь U=O образована четырьмя электронами. В то же время электронодонорная способность одного координированного атома азота лиганда NCS^- составляет в среднем 2.1(1) электрона на одну связь U←NCS⁻ (для 37 разных связей). Учитывая уже накопленные к настоящему времени данные о средних значениях электронодонорной способности одного активного атома некоторых кислородсодержащих лигандов в структуре уранила, можно разместить в этом ряду и изотиоцианат-ион.



Как видно из приведенного ряда, электронодонорная способность изотиоцианат-иона больше, чем у молекул воды (соответственно $E_i \approx 2.1$ и 1.9). Этот факт хорошо согласуется с результатами данной работы, дающей целый ряд экспериментальных свидетельств о возможности замещения молекул воды в структуре комплексов уранила изотиоцианат-ионами, в частности, по схемам (4)–(6). Вместе с тем следует отметить одно важное различие формально однотипных комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$. Так, если не

типных комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$. Так, если не учитывать атомы кислорода иона уранила, то в составе первого комплекса содержится четыре концевых атома кислорода оксалат-ионов и два атома водорода молекул воды. Поэтому отношение числа атомов водорода, способных к образованию водородных связей, к числу акцепторных атомов неметалла (далее Н : А) в аквакомплексе равно $2 : 4 = 0.5$. В случае же комплекса $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$ в его составе имеются только пять акцепторных центров (четыре концевых атома кислорода оксалат-ионов и атом серы изотиоцианат-иона), но отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей, и поэтому отношение $\text{H} : \text{A} = 0$. По-видимому, по этой причине одним из факторов, влияющих на устойчивость соединений $\text{R}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, является сравнительно высокая степень их гидратации (если в роли R выступает двухвалентный барий) или наличие активных атомов Н в составе внешнесферного органического (при $\text{R} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$, $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$) или неорганического ($\text{R} = \text{NH}_4^+$) катиона.

Четвертая часть посвящена кристаллохимическому анализу соединений, содержащих тиоцианат-ион. Объектами анализа явились все неорганические соединения, содержащие тиоцианат-ион, информация о строении которых имеется в Inorganic crystal structure database (Release 2004) и удовлетворяет следующим требованиям: структура кристалла определена с R-фактором < 0.1 , при этом отсутствует статистическое размещение каких-либо атомов, входящих в состав комплексов. Указанным требованиям соответствовали 90 соединений, содержащих 193 кристаллографически разных NCS^- -иона. В качестве атомов комплексообразователей в структуре кристаллов учитывали любые атомы металла А, кроме атомов щелочных металлов. Координационные числа всех атомов в структуре кристаллов определяли по методу пересекающихся сфер с помощью компьютерного комплекса программ TOPOS. Установлено, что в структуре обсуждаемых соединений тиоцианат-ионы проявляют 9 топологически различных типов координации, которые схематически показаны на рис. 5. Согласно полученным данным, в зависимости от типа координации ионов NCS^- атомы азота могут образовать в структуре кристаллов 1 или 2 связи N-A, а серы - от 1 до 3 связей S-A. Наиболее часто тиоцианат-ионы реализуют два из 9 обнаруженных типов координации, а именно: M^1 и B^2 , на которые приходится около 74% объема выборки. Даже при монодентатной координации NCS^- -ионы могут соединяться с атомами металла двумя способами – за счет атома азота или серы. Чтобы учитывать природу атомов лиганда, использованных для связывания с металлами, далее их природа указана непосредственно за типом координации. Например, запись $\text{B}^3\text{-N}_2/\text{S}$ означает, что ион NCS^- координирован бидентатно, причем связывание происходит с двумя атомами металла посредством атома азота и с одним атомом металла посредством атома серы.

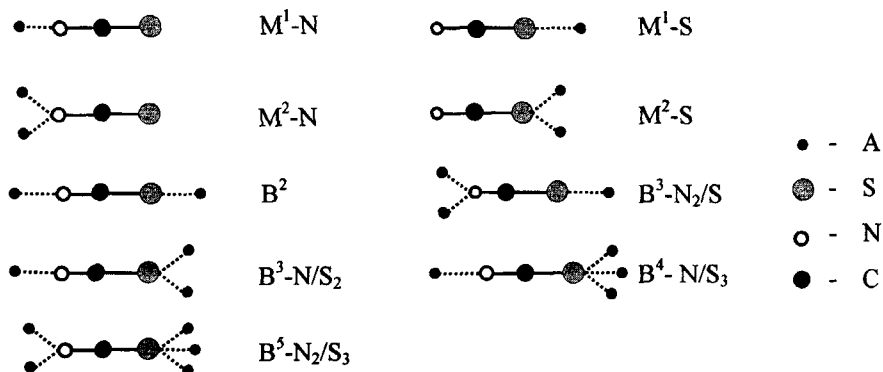


Рис. 5. Схематическое изображение типов координации иона NCS^- атомами металла.

В изученных соединениях роль атомов металла А играют атомы 23 элементов. Проведенный анализ показал, что ионы NCS^- образуют связи А-N при $A = Mg, Ca, Sr, Ba, V(III), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Pb(II), Mo(II), U(VI), Np(V)$. Координация NCS^- ионов атомом серы с образованием от 1 до 3 связей А...S наблюдается только в том случае, если $A = Ag, Cd, Hg, Co(III), Os(III), Ir(III), Pt(IV), Pt(III), Bi(III)$. Согласно известной концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) ионы уранила относятся к жестким кислотам, а ионы NCS^- - к жестким основаниям, если они координированы к атому металла атомом азота, и к мягким основаниям, если координация происходит по атому серы. Поэтому, полученные нами данные о способе координации ионов NCS^- к ионам уранила в структуре комплексов I, III-VI и VIII-XI находятся в полном соответствии с концепцией ЖМКО. Установленные расстояния $N\equiv C$ и $C-S$ в структуре этих кристаллов (соответственно 1.15(1) и 1.62(3)Å) в пределах погрешности совпадают со средними значениями для ионов NCS^- , координированных по типу M^1-N (табл. 5). Угол $N\equiv C-S$ в среднем составляет $178(1)^\circ$.

Характеристики полиэдров ВД атомов серы и азота (табл. 5) показывают, что независимо от кристаллохимической роли атомов азота или серы среднее число граней (N_f) их полиэдров ВД изменяется от 13 до 18 и совпадает в пределах $\sigma(N_f)$. Относительно большое число граней полиэдров ВД обусловлено наличием большого числа невалентных взаимодействий с участием атомов азота или серы иона NCS^- . При этом у полиэдров ВД атомов N или S обязательно имеется одна очень большая грань с Ω в области 24-38% от полного телесного угла, тогда как невалентным взаимодействиям $N...C$ или $S...C$ отвечают $\Omega < 10\%$ (рис. 6).

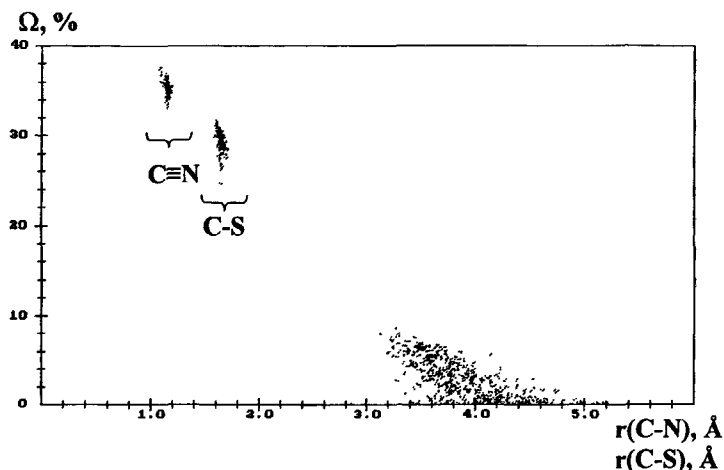


Рис. 6. Зависимость телесных углов (Ω) граней полиэдров ВД атомов N или S от межатомных расстояний C-N или C-S.

Несмотря на значительную вариацию длин связей N-A в структуре кристаллов (от 2.0(1) до 2.9(1)Å), радиусы сферических доменов атомов азота, объем которых равен объему соответствующих им полиэдров ВД, изменяются в сравнительно узком диапазоне от 1.56(3)Å для типа координации M^2-N до 1.68(8)Å для атомов азота, не координированных атомами А. При этом для атомов азота с разной кристаллохимической ролью средние значения R_{CD} в пределах $\sigma(R_{CD})$ практически совпадают (табл. 5). Похожая картина наблюдается для атомов серы, для которых длина связей S-A в зависимости от типа координации тиоцианат-иона изменяется от 2.5 (2) до 3.0(4)Å. При этом R_{CD} для некоординированных атомов серы составляет 1.80(14)Å, а для атомов S, связанных с атомами металлов А, R_{CD} изменяется в диапазоне от 1.59(4)Å для типа координации B^4-N/S_3 до 1.83(4) Å для типа B^3-N_2/S . Как видно из табл. 5, средняя длина связи между атомами N и C в тиоцианат-ионах практически не зависит от типа координации и равна 1.15(2)Å, что соответствует трехкратной связи $N \equiv C$. Незначительное удлинение связи $N \equiv C$, всего лишь на 0.01-0.02Å, наблюдается только для тех трех типов координации, при которых атом азота иона NCS^- образует сразу две координационные связи N-A (типы M^2-N , B^3-N_2/S и B^5-N_2/S_3). Отметим, что среднее значение длины связи S-C некоординированных атомов S несколько короче (1.64(3)Å), чем таковое для атомов серы, координированных атомами А (например, 1.68(3) Å – для B^4-N/S_3 типа). Другие параметры полиэдров ВД, в частности, смещение атомов N или S из центра тяжести их полиэдра ВД (D_A) и безразмерная величина второго момента полиэдра ВД (G_3), определяются в первую очередь химическим составом комплексов. Так, в обсуждаемых соединениях для атомов азота G_3 лежит в области 0.105 - 0.094 (табл. 5), а для атомов серы – в области 0.094-0.089. Поскольку во всех случаях $G_3 > 0.082$,

Таблица 5.

Характеристики полиэдров ВД атомов азота и серы в тиоцианат-ионе*

Атом	Тип	Число атомов	N_f	$V_{\text{ВД}}, \text{\AA}^3$	$R_{\text{сд}}, \text{\AA}$	$D_A, \text{\AA}$	G_3	$r(\text{N-C}), \text{\AA}$	$r(\text{C-S}), \text{\AA}$	$r(\text{N-A}), \text{\AA}$	$\Omega(\text{N-A}), \%$	$r(\text{S-A}), \text{\AA}$	$\Omega(\text{S-A}), \%$
N	$M^1\text{-N}$	53	15(2)	16.4(1.8)	1.57(6)	0.22(7)	0.102(5)	1.15(2)	1.63(3)	2.13(18)	18.5(4.3)	-	-
	$M^2\text{-N}$	7	17(2)	16.0(9)	1.56(3)	0.32(3)	0.094(1)	1.16(1)	1.65(1)	2.80(10)	11.8(8)	-	-
	$B^2\text{-N/S}$	55	15(2)	18.7(2.2)	1.64(7)	0.28(9)	0.102(5)	1.15(3)	1.65(3)	2.28(30)	18.2(4.6)	2.61(18)	16.4(2,7)
	$B^3\text{-N/S}_2$	16	16(2)	18.9(2.3)	1.65(7)	0.33(8)	0.105(5)	1.15(4)	1.67(6)	2.18(27)	19.8(4.0)	2.72(22)	15.6(2.9)
	$B^3\text{-N}_2/\text{S}$	8	14(1)	18.3(1.7)	1.63(5)	0.30(6)	0.096(2)	1.16(2)	1.65(2)	2.86(6)	11.7(2.3)	2.56(18)	17.5(2.4)
	$B^4\text{-N/S}_3$	5	13(4)	18.5(1.0)	1.64(3)	0.20(2)	0.103(3)	1.14(3)	1.68(3)	1.97(11)	25.4(1.8)	2.43(20)	19.1(3.0)
	$B^5\text{-N}_2/\text{S}_3$	2	16(5)	18.1(1.5)	1.63(4)	0.25(7)	0.099(6)	1.17(1)	1.66(1)	2.64(31)	15.8(2.9)	2.98(44)	12.2(3.7)
	$N_{\text{некоорд.}}$	47	16(2)	20.1(2.8)	1.68(8)	0.38(7)	0.098(3)	1.15(2)	1.68(4)	-	-	2.62(22)	16.3(2.4)
S	$M^1\text{-S}$	35	17(2)	23.8(2.9)	1.78(8)	0.39(7)	0.092(2)	1.14(3)	1.66(3)	-	-	2.50(16)	17.0(2.3)
	$M^2\text{-S}$	12	16(2)	22.8(1.9)	1.76(5)	0.37(9)	0.092(3)	1.15(2)	1.67(5)	-	-	2.70(16)	16.1(2.3)
	$B^2\text{-N/S}$	55	18(2)	25.6(3.0)	1.82(7)	0.41(7)	0.092(2)	1.15(3)	1.65(3)	2.28(30)	18.2(4.6)	2.61(18)	16.4(2,7)
	$B^3\text{-N/S}_2$	16	18(2)	24.0(3.0)	1.79(7)	0.41(4)	0.093(2)	1.15(4)	1.67(6)	2.18(27)	19.8(4.0)	2.72(22)	15.6(2.9)
	$B^3\text{-N}_2/\text{S}$	8	17(1)	25.6(1.7)	1.83(4)	0.39(6)	0.092(1)	1.16(2)	1.65(2)	2.86(6)	11.7(2.3)	2.56(18)	17.5(2.4)
	$B^4\text{-N/S}_3$	5	14(2)	16.9(1.3)	1.59(4)	0.23(6)	0.094(2)	1.14(3)	1.68(3)	1.97(11)	25.4(1.8)	2.43(20)	19.1(3.0)
	$B^5\text{-N}_2/\text{S}_3$	2	16(2)	20.8(5.4)	1.70(15)	0.23(1)	0.089(1)	1.17(1)	1.66(1)	2.64(31)	15.8(2.9)	2.98(44)	12.2(3.7)
	$S_{\text{некоорд.}}$	60	17(2)	24.8(5.4)	1.80(14)	0.35(7)	0.091(2)	1.15(2)	1.64(3)	2.27(31)	17.1(4.7)	-	-

* КЧ - координационное число центрального атома полиэдра Вороного-Дирихле; N_f - среднее число граней полиэдра ВД; $V_{\text{ВД}}$ - объем полиэдра ВД; $R_{\text{сд}}$ - радиус сферы, объем которой равен $V_{\text{ВД}}$; D_A - смещение атома А из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 - безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; $r(\text{C-N})$ и $r(\text{C-S})$ - средняя длина связи в тиоцианат-ионе. В скобках даны среднеквадратичные отклонения.

то можно считать, что связи с участием атомов N или S имеют преимущественно направленный (ковалентный) характер. Сравнительно большая величина D_A (0.2-0.4 Å) для полиэдров ВД атомов N и S отражает значительную асимметрию их координационной сферы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез 11 изотиоцианат- и (или) оксалатсодержащих комплексов уранила, семь из которых получены впервые. Установлены состав, кристаллографические, ИК и КР спектроскопические характеристики всех соединений.
2. Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов десяти синтезированных соединений и выяснено, что они принадлежат к трем разным кристаллохимическим группам комплексов уранила, причем чаще всего в их структуре реализуются одноподъядерные комплексные группировки $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]^{3-}$ или $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.
3. Впервые осуществлен синтез соединения уранила, в структуре которого в присутствии оксалатогрупп атомы U(VI) координируют более одного изотиоцианат-иона, и установлено строение двухъядерных комплексов $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]^{4-}$.
4. При изучении комплексообразования в системе $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ (циангуанидин) обнаружено фотохимическое превращение оксалат-ионов в формиат-ионы, а также гидролиз циангуанидина с образованием 1-карбамоилгуанидиния. Установлено строение впервые синтезированного разнолигандного цепочечного комплекса $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CHO}_2)_2]^{2-}$.
5. На основе характеристик полиэдров Вороного-Дирихле атомов U(VI) с позиций правила 18-ти электронов проведена оценка электронодонорной способности изотиоцианат-ионов в структуре соединений уранила и уточнен ряд взаимного замещения лигандов в комплексах уранила.
6. Проведен кристаллохимический анализ всех неорганических соединений, содержащих тиоцианат-ионы. Установлено, что по отношению к атомам комплексообразователя тиоцианат-ионы проявляют 9 разных типов координации. Определены основные характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов N и S тиоцианат-ионов в структуре кристаллов неорганических соединений.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сerezкина Л.Б., Сerezкин В.Н. Кристаллическая структура $\text{Ba}_2(\text{CN}_3\text{H}_6)[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 208-212.
2. Ахмеркина Ж.В., Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Сerezкина Л.Б., Сerezкин В.Н. Кристаллическая структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NCS})]$. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1543-1548.

3. Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н, Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Кристаллическая структура $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 10. С. 1692-1695.
4. Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Akhmerkina J.V., Serezhkina L.B. $\{[\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NCS})_2\}_n$: a layered mixed-anion barium oxalate. // Acta Crystallographica. 2004. V. C60. P. 355-356.
5. Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н, Горбунова Ю.Е., Чураков А.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез и кристаллическая структура $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_4[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 9. С. 1430-1435.
6. Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н, Горбунова Ю.Е. Кристаллическая структура роданооксалатоуранилата бария-гуанидония. // Тез. докл. II Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 2002. С. 22-23.
7. Артемьева М.Ю., Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н, Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б. Кристаллическая структура некоторых роданооксалатоуранилатов. // Тез. докл. III Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка. ИПХФ РАН. 2003. С. 157-158.
8. Артемьева М.Ю., Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н, Горбунова Ю.Е., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез и рентгеноструктурное исследование некоторых роданооксалатоуранилатов. // Тез. докл. IV Российской конференция по радиохимии. Озерск. ФГУП «ПО «Маяк». 2003. С. 64-65.
9. Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н, Чураков А.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Строение нового оксалатоизотиоцианатоуранилата. // Тез. докл. XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 2005. Кишинев. С. 287-288.

№ 24 241

РНБ Русский фонд

2006-4

23408

Подписано в печать 11 ноября 2005 г.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 1229
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1
Отпечатано УОП СамГУ