

Авт.
И-20

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ИВАНОВ СТАНИСЛАВ БОГДАНОВИЧ

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РЯДУ
ФТОРОУРАНИЛАТОВ

(Специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1981

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР и в Институте химии ДВНЦ АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
В.Г.Кузнецов,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник Ю.Н.Михайлов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Л.М.Ковба,
кандидат химических наук В.С.Сергиенко.

Ведущая организация – Московский институт тонкой химической
технологии им.М.В.Ломоносова.

Защита диссертации состоится "~~20~~" апреля 1981 г.
в 10 часов на заседании Специализированного Совета
К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Кур-
накова АН СССР по адресу: г.Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "14" марта 1981 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

И.Ф.Аленчикова

/ И.Ф.Аленчикова /

Актуальность работы. Развитие исследований соединений уранила связано с тем, что в природе и технике эти соединения являются основной формой существования урана, и химия уранила представляет наиболее значительную часть химии урана — одного из важнейших элементов современности. Проявляя большое разнообразие физических и химических свойств, соединения уранила представляют существенный интерес как для практического применения, так и для развития теории координационных соединений актинидов. Характерной особенностью уранилатов является существование генетических рядов с различными лигандами. Ряд фтороуранилатов известен среди соединений уранила как наиболее полный и может служить моделью для изучения других рядов. Исследования фтороуранилатов имеют и практическое значение, так как они используются при получении металлического урана и в атомной энергетике, обладают люминесцентными свойствами и способны существовать в жидко-кристаллическом состоянии. В связи с этим является актуальным установление атомной структуры ряда фтороуранилатов методом рентгеноструктурного анализа и изучение стереохимических особенностей строения этих соединений, что позволит в пределах ряда осуществлять синтезы соединений с необходимой структурой, а также создает основу для интерпретации физико-химических свойств соединений и вместе с тем представляет значительный интерес для теории строения координационных соединений урана.

Данная работа, являясь частью систематических исследований кристаллохимии уранила, завершает цикл структурно-химических исследований фтороуранилатов, проводимых в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР и в Институте химии ДВНЦ АН СССР.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось: определение методом рентгеноструктурного анализа атомной структуры комплексных фторидов уранила различной стехиометрии и установление зависимости между их составом и строением; анализ и обобщение всех структурных исследований фтороуранилатов и установление основных стереохимических закономерностей в ряду этих соединений.

Научная новизна. В работе расшифрованы одиннадцать неизвестных ранее структур фтороуранилатов различного стехиометрического состава. Впервые описана стереохимия полного генетического ряда комплексных фтороуранилатов. Рассмотрены взаимодействия координационных полиэдров $U(U)$ при переходе от островных структур к

полимерным. Выявлена взаимосвязь стехиометрии и стереохимии этих соединений. Проведен анализ имеющегося структурного материала по галогенидам уранила и сравнение фтороуранилатов с другими комплексными галогенидами урана, выявлены основные стереохимические закономерности для этого класса соединений.

Практическая ценность. Полученные в работе результаты существенно дополнили данные о строении фтороуранилатов и позволили сформулировать некоторые стереохимические закономерности, развивающие и углубляющие представления о стереохимии уранила, что представляет несомненный интерес для теории строения координационных соединений шестивалентного урана.

Исследование атомной структуры соединений и установление зависимости строения от стехиометрического состава имеет важное практическое значение для проведения направленного синтеза фтороуранилатов с заданным строением и интерпретации химических и физических свойств соединений. Полученный набор структурных моделей позволяет проводить надежное отнесение частот в колебательных спектрах новых комплексов уранила и устанавливать строение и состав координационной сферы $U(VI)$ и степень полимеризации координационных полиэдров урана, не прибегая к дифракционным методам исследования.

Информация о геометрическом строении может служить основой для расчетов электронной структуры квантовохимическими методами и быть использована в качестве справочного материала.

Апробация работы. Основные результаты работы опубликованы в 10 статьях и доложены на X Международном конгрессе по кристаллографии (Амстердам, 1975), XI Менделеевском съезде (Алма-Ата, 1975), I и II Всесоюзной конференциях по химии урана (Москва, 1974, 1978), XII Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей для исследования материалов (Звенигород, 1979).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов и содержит 169 страниц, 40 таблиц, 44 рисунка и список литературы, включающий 165 работ советских и зарубежных авторов.

Синтез монокристаллов десяти соединений для структурного исследования осуществлен Р.Л. Давидовичем, под руководством которого в Институте химии ДВНЦ АН СССР ведутся систематические исследования условий образования и строения фтороуранилатов химическими, термogravиметрическими и ИК-спектроскопическими методами.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В обзоре рассмотрены результаты структурных исследований галогенидов уранила, сведения о которых содержатся в литературе вплоть до конца 1980 года, проведена систематизация структурных особенностей этих соединений. Особое внимание уделено вопросам стереохимии хлоридных и фторидных комплексов уранила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В таблице I приведены кристаллографические данные и характеристики эксперимента для II исследованных соединений.

Предварительное определение параметров элементарных ячеек и пространственных групп проведено по рентгенограммам качания и разверткам слоевых линий, полученным в камерах РКП-А и КФОР-4. Уточнение параметров соединения IX проведено по дифрактограммам порошка, трехмерный экспериментальный материал для исследования кристаллической структуры получен фотометодом в камере КФОР-4 с использованием метода пакета пленок и кратных экспозиций. Интенсивности оценивались визуально по маркам почернения с интервалом $\sqrt[4]{2}$.

Трехмерные наборы экспериментальных интенсивностей для всех остальных исследованных соединений получены в автоматических дифрактометрах Синтекс Р21-Г, Хилгер-Уоттс и ДАР-УМБк. Интенсивности отражений измерялись методом $\theta/2\theta$ сканирования на монохроматизированном молибденовом излучении. Для соединения I эксперимент проводился при -120°C . Для количественного учета влияния поглощения, там где это было возможно, монокристаллы были обточены до сферической формы диаметром 0,25–0,35 мм. В остальных случаях, когда использовались ограниченные кристаллы, поглощение учитывалось по экспериментальным кривым пропускания.

Структура IX определена прямым методом по программе "Рентген-70"; структура II решена в комбинации прямого метода с анализом функции Паттерсона; все остальные структуры расшифрованы методом тяжелого атома. Уточнение координат атомов и температурных факторов проведено методом наименьших квадратов в изотропном (И) или анизотропном (А) приближении с учетом аномального рассеяния рентгеновского излучения, для структур III и IV учитывалось влияние вторичной экстинкции. Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнены на вычислительной системе ХТЛ-Син-

4 Таблица I. Кристаллографические данные исследованных соединений и характеристики эксперимента.

№	Соединение	Пр. гр.	Параметры ячейки			Z	Эксперимент			R%		
			a, Å	b, Å	c, Å		Углы, град.	Прибор	n		N	Положение
I	(C ₂ N ₂ H ₄) ₂ [UO ₂ F ₂]F	P4	6,354(2)	9,478(2)	11,083(3)	2	§	27	4916	+	A	4,1
							§ 104,48(2)					
							§ 90,02(2)					
II	(CN ₂ H ₂) ₂ [UO ₂ F ₂]H ₂ O	Bb	23,691(7)	17,252(4)	25,095(4)	24	§	126	5658	+	И-А	7,8
III	C ₂ N ₂ H ₄ [UO ₂ F ₄ H ₂ O]	P2 ₁ b	6,657(1)	15,158(1)	9,164(1)	4	ДАРУМБ	12	970	+	A	3,4
IV	Ni ₂ [UO ₂]F ₈ ·14H ₂ O	P2 ₁ b	10,141(1)	11,901(1)	9,510(1)	2	ДАРУМБ	15	1552	+	A	3,8
V	CS ₂ [UO ₂]F ₆ (H ₂ O) ₂]z	P2 ₁ c	6,027(2)	11,505(2)	9,389(2)	2	§	8	1778	+	A	4,9
VI	[UO ₂ F ₂ {CO(NH ₂) ₂ }] ₂ z	P2 ₁ b	10,240(1)	10,983(1)	8,254(1)	4	Н	13	1582	+	И-А	6,2
VII	Ni ₂ [UO ₂]F ₇ ·18H ₂ O	P2 ₁ b	9,131(1)	16,925(1)	12,500(1)	4	Н	24	2372	+	A	6,7
VIII	C ₅ N ₄ [UO ₂]F ₇	Immm	6,526(2)	8,553(3)	12,434(2)	2	§	7	970	+	A	6,8
IX	(CN ₂ H ₂) ₂ [UO ₂]F ₆]H ₂ O	B2b	18,04(5)	13,04(5)	7,36(2)	4	КООР	11	1370	-	И	10,7
X	Rb ₂ [UO ₂]F ₈ H ₂ O]·3H ₂ O	C2cm	8,462(1)	14,343(1)	13,916(1)	4	Н	15	790	+	И	10,5
XI	(C ₂ H ₅) ₄ N[UO ₂]F ₅ (H ₂ O)]H ₂ O	Pcccb	15,718(3)	16,912(3)	14,143(2)	8	§	22	1904	+	И-А	9,0

§ - "Синтекс P2₁F"; n - число независимых неводородных атомов.
 Н - Хилтер-Уоттс; N - число независимых ненулевых отражений.

текс по стандартному комплекту программ, на ЭВМ БЭСМ-4 и М-222 по программам комплексов "Кристалл" и "Рентген-70".

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ РЯДА ФТОРОУРАНИЛАТОВ

Кристаллическая структура $(\text{Ca}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2(\text{UO}_2\text{F}_5)\text{F}$. Соединение с таким стехиометрическим составом, где на одну уранильную группу приходится шесть атомов F, является единственным среди фтороуранилатов. Исследование атомной структуры этого соединения показало, что оно представляет собой двойную соль, в которой анионы $(\text{UO}_2\text{F}_5)^{3-}$ в виде пентагональной бипирамиды и дополняющие стехиометрию атомы F в виде фтор-ионов, не входящих в координацию U (У1), связаны с катионами $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})^{2+}$ (рис.1).

В анионах $(\text{UO}_2\text{F}_5)^{3-}$ уранильная группа UO_2^{2+} имеет приблизительно линейное и симметричное строение ($\angle \text{UO}_2$ $174,6(5)^\circ$, $\text{U}-\text{O}$ $1,77(1)$ и $1,82(1)$ Å) и ориентирована по нормали к экваториальной плоскости бипирамиды, в которой расположены пять атомов F, отстоящих от неё не более чем на $\pm 0,04$ Å. Длины связей U-F равны $2,25(1)$ – $2,36(1)$ Å, а валентные углы FUF имеют величины от $70,0(2)$ до $73,9(3)^\circ$.

Катионы $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})^{2+}$ имеют плоскую транс-конфигурацию в каждой из трех кристаллографически неэквивалентных групп этилендиаммония (отклонения атомов C и N от "средней" плоскости не превышают $\pm 0,07$ Å). Длины связей C-C $1,51$ – $1,52(1)$ Å; C-N $1,39$ – $1,44(1)$ Å; $\angle \text{CCN}$ $109,9$ – $117,8(6)^\circ$.

Расстояния между атомами N этилендиаммония и атомами F, координированными ураном, а также F⁻-ионом составляют в среднем $2,71(1)$ Å, что указывает на возможность существования между этими атомами водородных связей типа N-H...F. Минимальные расстояния между ближайшими атомами соседних комплексов превышают величины сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов, что исключает возможность их непосредственного взаимодействия.

Кристаллическая структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2(\text{UO}_2\text{F}_5)\text{H}_2\text{O}$ имеет островной характер, основными структурными единицами являются пентагонально-бипирамидальные анионы $(\text{UO}_2\text{F}_5)^{3-}$, катионы $(\text{CN}_3\text{H}_6)^+$ и молекулы гидратной воды (рис.2).

Вокруг атомов U в экваториальных плоскостях бипирамид располагаются по пять атомов F. Во всех шести кристаллографически неэквивалентных полиэдрах U расстояния U-F $2,18(5)$ – $2,40(5)$ Å, валентные углы FUF $66(1)$ – $77(1)^\circ$. Уранильные группы UO_2^{2+} во

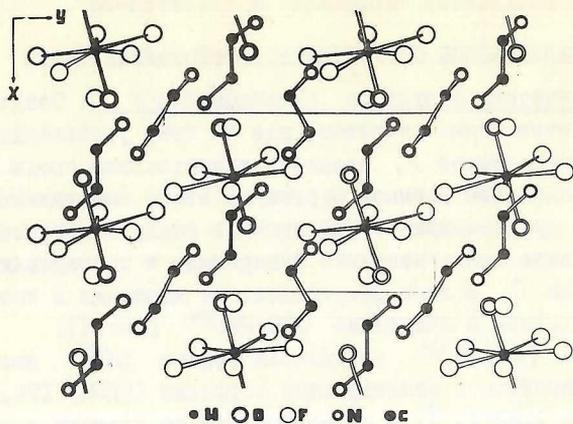


Рис.1. Проекция структуры $(C_2N_2H_{10})_2[Mo_2F_5]F$ на плоскость (001).

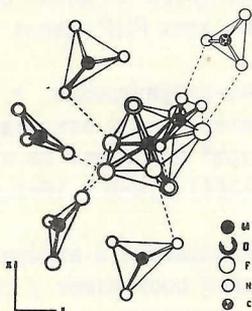


Рис.2. Фрагмент проекции структуры $(CN_2H_6)_2[Mo_2F_5]H_2O$ на плоскость (001).

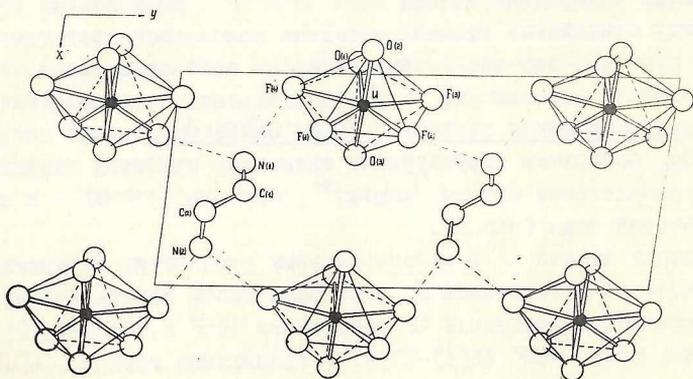


Рис.3. Проекция структуры $C_2N_2H_{10}[Mo_2F_4H_2O]$ на плоскость (001).

всех полиэдрах урана ориентированы по нормали к экваториальным плоскостям бипирамид, но не строго линейны ($\angle OUD$ 172–176(1), длины связи $U-O$ 1,76(5)–1,83(6) Å).

Катионы $(CN_3N_6)^+$ представляют собой плоские треугольники, в вершинах которых находятся атомы N, а в центре – атомы C. Длины связей C-N 1,21(5)–1,50(5) Å, $\angle NCN$ 106–128°. Судя по расстояниям N-F и $O_{(H_2O)}-F$, равным 2,53(5)–2,98 Å, каждый из атомов F связан одной или несколькими водородными связями $N-H\cdots F$ и $O-H\cdots F$ с катионами $(CN_3N_6)^+$ и молекулами воды (существуют также связи $N-H\cdots O_{(H_2O)}$ и $O-H\cdots O_{(H_2O)}$). Возможно, в этом причина несколько больших средних значений расстояний $U-F_{\text{конц.}}=2,29$ Å в структуре $(CN_3N_6)_3[UF_5] \cdot H_2O$ по сравнению со средним значением $U-F_{\text{конц.}}=2,24$ Å, характерным для комплексных анионов $(UF_5)^{5-}$ в структурах островных пентафтороуранилатов щелочных металлов M_3UF_5 (M – K, Rb, Cs, NH₄).

Кристаллическая структура $C_2N_2N_{10}[UO_2F_4 \cdot H_2O]$ построена из островных комплексных анионов $[UO_2F_4 \cdot H_2O]^{2-}$ и катионов $(C_2N_2N_{10})^{2+}$, связанных между собой водородными связями типа $N-H\cdots F$ (2,63–2,83(2) Å) (рис.3).

Координационный полиэдр урана представляет собой пентагональную бипирамиду ($UO_2F_4 \cdot H_2O$). В экваториальной плоскости бипирамиды расположены четыре атома F и один атом O координированной молекулы H_2O (отклонения атомов от плоскости не превышают $\pm 0,08$ Å). Длины связей $U-F$ 2,25–2,29(1) Å значительно меньше длины связи $U-O_{(H_2O)}$ 2,46 Å, валентные углы FUF и $FUD_{(H_2O)}$ имеют величины 69(1)–75(1)°. Уранильная группа UO_2^{2+} линейна, практически симметрична ($\angle OUD$ 179(1)°, $U-O$ 1,77(1) и 1,81(1) Å) и перпендикулярна экваториальной плоскости бипирамиды.

Катионы $(C_2N_2N_{10})^{2+}$ имеют гош-конфигурацию (угол между плоскостями N(1)C(1)C(2) и N(2)C(2)C(1) составляет 64°) расстояния C(1)–C(2) 1,55(2), C(1)–N(1) 1,56(2), C(2)–N(2) 1,52(2) Å, $\angle N(1)C(1)C(2)$ 107(1), $N(2)C(2)C(1)$ 112°.

Соединение $C_2N_2N_{10}[UO_2F_4 \cdot H_2O]$ является единственным из изученных фтороуранилатов, в котором при стехиометрическом отношении $U:F=1:4$ обнаружены островные комплексные анионы $[UO_2F_4 \cdot H_2O]^{2-}$ в виде изолированных пентагональных бипирамид.

Кристаллическая структура $Ni_2[(UO_2)_2F_8] \cdot 14H_2O$. Основными структурными единицами $Ni_2[(UO_2)_2F_8] \cdot 14H_2O$ ($U:F=1:4$) являются цент-

росимметричные димерные комплексные анионы $[(UO_2)_2F_8]^{4-}$, катионы $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и молекулы воды (рис. 4).

Димерный анион $[(UO_2)_2F_8]^{4-}$ образован из двух пентагональных бипирамид (UO_2F_5) , соединенных общим ребром $F(1)-F'(1)$, на середине которого находится центр симметрии. Расстояние между атомами U в димере равно $4,051(1)$ Å. В экваториальной плоскости координационного полиэдра каждого атома U расположены два мостиковых атома $F(1)$ и $F'(1)$ ($U-F_{\text{мостик}}$ $2,38$ и $2,39(1)$ Å) и три концевых - $F(2)$, $F(3)$, $F(4)$ ($U-F_{\text{конц.}}$ $2,22-2,27(1)$ Å), отклонения атомов от плоскости димера не превышают $\pm 0,03$ Å. Расстояние между мостиковыми атомами $F(1)-F'(1)$ $2,52(1)$ Å укорочено в сравнении с остальными расстояниями $F-F$, $\angle F(4)UF'(1)$ $63(1)^\circ$, остальные углы FUF $69-76(1)^\circ$. Уранильные группы UO_2^{2+} взаимопараллельны, имеют линейное и симметричное строение ($U-O$ $1,77(1)$ Å $\times 2$, $\angle O(U)O$ $179(1)^\circ$) и ориентированы по нормали к экваториальной плоскости димера.

Катионы Ni^{2+} окружены шестью молекулами воды таким образом, что атомы кислорода образуют вокруг атомов Ni октаэдры ($Ni-O$ $2,03-2,10(1)$ Å, $\angle ONiO$ $87-92(1)^\circ$).

В структуре проведена локализация атомов H. Водородные связи $O-H\cdots F$ и $O-H\cdots O$ ($2,57-3,04(1)$ Å) связывают полиэдры $[Ni(H_2O)_6]$, димеры $[(UO_2)_2F_8]$ и расположенные в пустотах между ними молекулы H_2O в трехмерный каркас.

Кристаллическая структура $Cs_2[(UO_2)_2F_8(H_2O)_2]$. В соединении $Cs_2UO_2F_8 \cdot 2H_2O$ ($U:F = 1:3$) основными структурными единицами являются димерные комплексные анионы $[(UO_2)_2F_8(H_2O)_2]^{2-}$ и катионы Cs^+ (рис. 5).

Центросимметричный димерный анион $[(UO_2)_2F_8(H_2O)_2]^{2-}$ состоит из двух пентагональных бипирамид $(UO_2F_4H_2O)$, объединенных общим ребром $F(1)-F'(1)$; расстояние $U-U'$ в димере равно $3,921(1)$ Å. В экваториальных плоскостях бипирамид размещаются по два мостиковых атома F ($U-F(1)$ $2,33(1)$ Å $\times 2$), два концевых атома F ($U-F(2)$ $2,23(1)$, $U-F(3)$ $2,24(1)$ Å) и атом O молекулы воды, координированной ураном ($U-O(H_2O)$ $2,45(1)$ Å). Уранильные группы UO_2^{2+} ориентированы примерно по нормали к экваториальным плоскостям бипирамид и имеют линейное и симметричное строение ($\angle O(U)O$ $179,2(6)^\circ$, $U-O$ $1,79(1)$ и $1,78(1)$ Å). Длина общего ребра $F(1)-F'(1)$ $2,53(2)$ Å является минимальной среди расстояний $F-F$, $\angle F(1)UF'(1)$ $65,7(4)^\circ$ остальные углы FUF ,

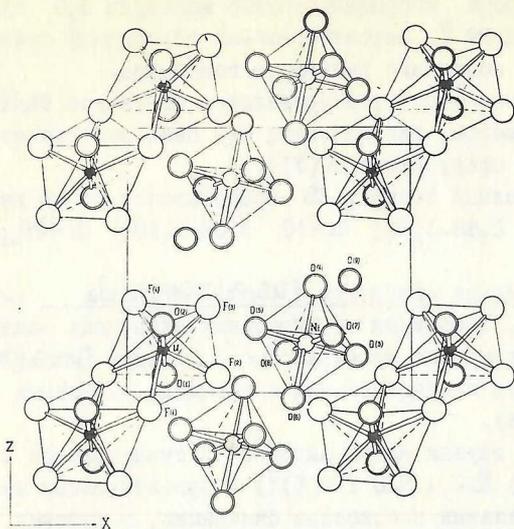


Рис.4. Проекция структуры $Ni_2[(UO_2)_2F_8] \cdot 14H_2O$ на плоскость (010)

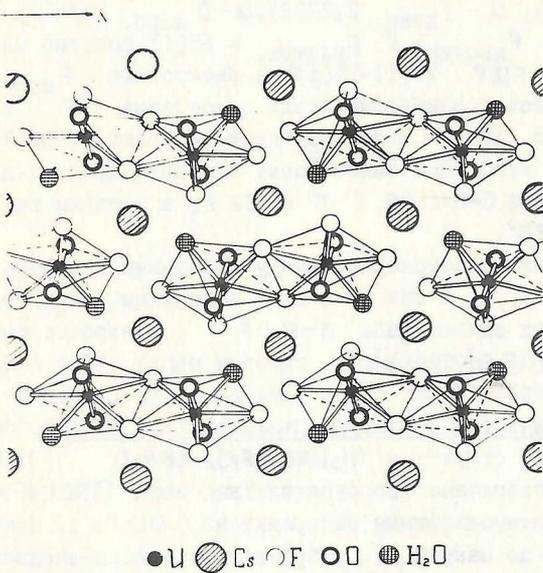


Рис.5. Проекция структуры $Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$ на плоскость (001)

$\text{FluO}_{(\text{вод})} 68,8(4) - 77,4(4)^\circ$.

Атом кислорода координированной молекулы H_2O судя по расстоянию $\text{O}-\text{F} = 2,99 \text{ \AA}$, вероятно, связан водородной связью с атомом F из соседнего димерного комплекса.

В ряду комплексных фтороуранилатов структура $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})]$ была первым примером, где молекулы H_2O непосредственно входят в координационную сферу атома $\text{U}(\text{VI})$.

Координационный полиэдр Cs представляет собой девятивершинник ($\text{Cs}-4\text{F} 2,98-3,70$; $\text{Cs}-3\text{O} 3,08-3,30$; $\text{Cs}-2\text{O}_{\text{вод}} 3,34-3,89 \text{ \AA}$).

Кристаллическая структура $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]_2$ имеет островной характер, основными структурными единицами являются центросимметричные димерные молекулярные комплексы $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]_2$, состоящие из двух пентагональных бипирамид, связанных общим ребром $\text{F}-\text{F}$ (рис. 6).

Уранильные группы имеют линейное и симметричное строение ($\text{U}-\text{O} 1,69(2) \text{ \AA}$, $\angle \text{O} \text{U} \text{O} 178(1)^\circ$) и ориентированы почти по нормали к экваториальным плоскостям бипирамид, в которых располагаются по два мостиковых и одному концевому атому F и по два атома O координированных молекул карбамида. Длины связей $\text{U}-\text{F}_{\text{мостик}}$ 2,36 и 2,38(2), $\text{U}-\text{F}_{\text{конц}}$ 2,22(2), $\text{U}-\text{O}_{\text{карб}}$ 2,34(2) \AA , валентный угол $\text{F}_{\text{мостик}}-\text{U}-\text{F}_{\text{мостик}} = 65(1)^\circ$ заметно меньше всех других углов $\text{F} \text{U} \text{F}$ $71(1) - 77(1)^\circ$, а расстояние $\text{F}_{\text{мостик}}-\text{F}_{\text{мостик}}$ 2,55(2) является минимальным среди расстояний $\text{F}-\text{F}$ в комплексе. Расстояние $\text{U}-\text{U}'$ в димере имеет величину 3,994(3) \AA .

Молекула карбамида имеет форму плоского треугольника, средние длины связей $\text{C}-\text{O}=1,26$, $\text{C}-\text{N}=1,32 \text{ \AA}$, а средняя величина $\angle \text{NCN}$ и $\angle \text{OCN} = 118^\circ$.

Кратчайшими расстояниями между соседними димерами являются расстояния $\text{N}-\text{F}$, а близость их к величинам, характерным для длин водородных связей типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$, позволяет считать, что молекулы $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]_2$ связаны между собой посредством водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ (в среднем длины связей $\text{N}-\text{F}$ 2,80 \AA).

Кристаллическая структура $\text{Ni}_3[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Основу кристаллической структуры $\text{Ni}_3[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{U}:\text{F}=1:3,5$) составляют бесконечные фтороуранилатные цепи $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]_n^{3n-}$, образованные пентагональными бипирамидами (UO_2F_5), связанными друг с другом по закону „... ребро-вершина-ребро-вершина..” Цепи вытянуты вдоль направления $[\text{O}1\text{O}]$, между ними располагаются ок-

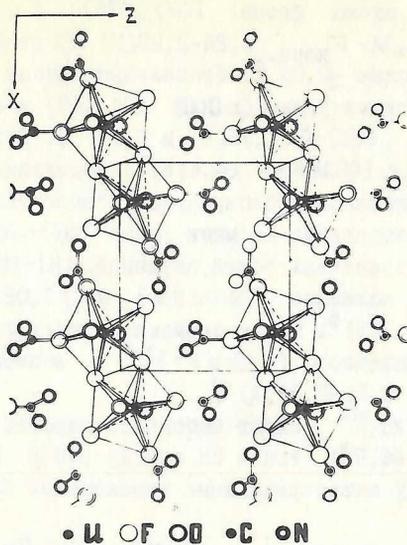


Рис. 6. Проекция структуры $[UO_2F_2(CO(NH_2)_2)_2]$ на плоскость (010).

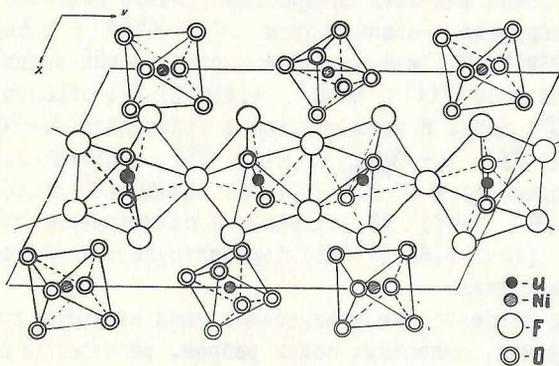


Рис. 7. Проекция структуры $Ni_3[(UO_2)_2F_7]_2 \cdot 18H_2O$ на плоскость (001).

таэдры $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (рис.7). Атомы $U(1)$ и $U(2)$ имеют в экваториальных плоскостях бипирамид по 3 мостиковых $F(1)$, $F(3)$, $F(4)$ и по два концевых атома фтора $F(2)$, $F(5)$ (U - $P_{\text{мостик}}$, 2,27(2)–2,39(3) Å, U - $F_{\text{конц.}}$ 2,24–2,28(2) Å); отклонения атомов от плоскости не более $\pm 0,03$ Å. Уранильные группы UO_2^{2+} приблизительно линейны и симметричны ($\angle O-U-O$ $177,1(7)$ и $179,1(6)^\circ$, $U(1)-O$ $1,77(2)$ и $1,79(3)$, $U(2)-O$ $1,76(8)$ и $1,75(3)$). Длина общего ребра $F(3)-F(4)$ 2,52 Å, $\angle F(3)U(1)F(4)$ $64,4(6)^\circ$, остальные углы $70,5(4)$ – $78,9(5)^\circ$. В пентагональных бипирамидах, связанных общим ребром, расстояния между соседними атомами урана $U(1)-U(2)$ 3,950(3) Å, а в бипирамидах, связанных общей вершиной, $U(1)-U(2)$ 4,532(3) Å. В координационном полиэдре $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $Ni-O$ 2,02–2,09(2) Å, $\angle ONiO$ 86,5–93,2(5) $^\circ$. Между атомами O октаэдров $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и атомами F комплексов $[(UO_2)_2F_7]_n^{3n-}$ возможны водородные связи $O-H\cdots F$ 2,61–2,82(3) Å.

Цепи $[(UO_2)_2F_7]_n^{3n-}$ имеют небольшой перегиб как в общей вершине ($\angle U(1)F(1)U(2)$ $166,5^\circ$), так и по общему ребру $F(3)-F(4)$ (двугранный угол между экваториальными плоскостями бипирамид равен $166,5^\circ$).

Кристаллическая структура $Os_2NH_4[(UO_2)_2F_7]$ также построена из бесконечных фтороуранилатных цепей $[(UO_2)_2F_7]_n^{3n-}$, вытянутых вдоль направления $[010]$ и образованных пентагональными бипирамидами (UO_2F_5), связанными между собой общими ребрами и вершинами (рис.8).

В цепи можно выделить centrosимметричные димерные фрагменты из двух бипирамид с общим ребром $F(2)-F'(2)$ (в таком димере $U-U'$ 3,939(1) Å), которые соединяются общими вершинами через мостиковый атом $F(1)$ ($U-U'$ 4,614(1) Å), образуя линейные ($\angle UF(1)U'$ 180°) цепи. В пентагональной бипирамиде $U-F(1)$ 2,307(1) Å, $U-F(2)$ 2,34(2) Å $\times 2$, $U-F(5)_{\text{конц.}}$ 2,27(3) Å $\times 2$, $F(2)-F'(2)$ 2,54(4), остальные расстояния $F-F'$ 2,74–2,76 Å, $\angle F(2)U(1)F'(2)$ $65,6(8)^\circ$ другие углы FUF' $74(1)^\circ \times 3$. Линейные и симметричные уранильные группы UO_2^{2+} ($U-O$ 1,85(3) Å $\times 2$) перпендикулярны экваториальным плоскостям бипирамид.

Основной особенностью описываемой цепи является то, что димеры из бипирамид, связанных общим ребром, развернуты друг относительно друга по оси $[010]$ таким образом, что экваториальные плоскости соседних димеров составляют друг с другом углы $78,5^\circ$ (по направлению $[100]$) и $101,5^\circ$ (по направлению $[001]$).

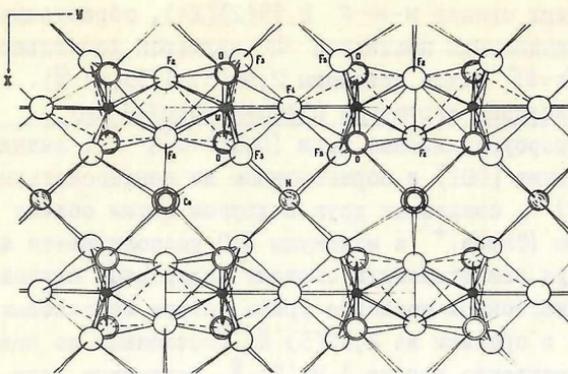


Рис.8. Проекция структуры $\text{Cs}_2\text{NH}_4[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]$ на плоскость (001).

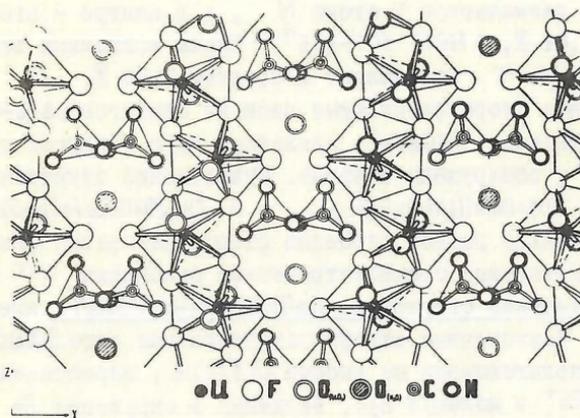


Рис.9. Проекция структуры $(\text{CN}_3\text{N}_6)_2[(\text{UO}_2)_2\text{F}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на плоскость (010).

Цепи связаны между собой катионами Cs^+ , а также посредством водородных связей $N-H \cdots F$ 2,75(2)(X4), образуемых катионом NH_4^+ . Координационным полиэдром Cs является десятивершинник ($Cs-4O$ и $Cs-6F$ имеет величины 2,94(3)-3,55(2) Å).

Кристаллическая структура $(CN_3N_6)_2[(UO_2)_2F_6] \cdot H_2O$ содержит бесконечные фтороуранилатные цепи $[(UO_2)_2F_6]_n^{2-}$, вытянутые вдоль направления $[001]$ и образованные из пентагональных бипирамид (UO_2F_5) , связанных друг с другом двумя общими ребрами $F-F$. Катионы $(CN_3N_6)^+$ и молекулы H_2O располагаются между цепями, образуя разветвленную систему водородных связей (рис. 9).

В координационном полиэдре урана четыре мостиковых атома F отстоят от U в среднем на 2,37(5) Å, расстояние до концевых атома F существенно короче 2,24(5) Å. Валентные углы FUF , опирающиеся на общие ребра ($\sim 66^\circ$), меньше углов FUF с участием концевых атома F ($73-79^\circ$). Уранильные группы ориентированы примерно по нормали к экваториальным плоскостям бипирамид ($\angle FUD$ 88-94°) и имеют линейное и симметричное строение ($\angle OUD$ 179(1)°, $U-O$ 1,86(6) и 1,82(5) Å). Расстояния $U-U'$ во фтороуранилатных цепях составляют 3,93(1) Å.

Катионы $(CN_3N_6)^+$ имеют форму плоских треугольников, в вершинах которых размещаются 3 атома N, а в центре - атом C ($C-N$ 1,33-1,41 Å, $\angle NCN$ 107-131°). Длины возможных водородных связей $N-H \cdots F$ составляют в среднем 2,76 Å.

Бесконечные фтороуранилатные цепи из пентагонально-бипирамидальных комплексов (UO_2F_5) , связанных друг с другом общими ребрами $F-F$, обнаружены впервые. Существенно отметить также, что структуры $(CN_3N_6)_2[(UO_2)_2F_6]H_2O$ и $Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$ имеют принципиально разное строение фтороуранилатных анионов, несмотря на одинаковые стехиометрические отношения $U:F = 1:3$.

Кристаллическая структура $Rb_2[(UO_2)_3F_6 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$ имеет слоистый характер; бесконечные аквафтороуранилатные слои $[(UO_2)_3F_6 \cdot H_2O]_n^{2-}$ (рис. 10), располагающиеся на высоте $O(1/2)Z$, переложены слоями из катионов Rb^+ и молекул H_2O , входящих в окружение Rb.

В слоях можно выделить трехядерные фрагменты из пентагональных бипирамид, связанных общими вершинами, в которых две бипирамиды являются координационными полиэдрами атомов U(1) и одна - полиэдром U(2) ($U(1)-U'(1)$ 4,416, $U(1)-U(2)$ 4,426, $U'(1)-U(2)$ 4,448 Å). В координационном полиэдре U(1) в экваториальной плоскости би-

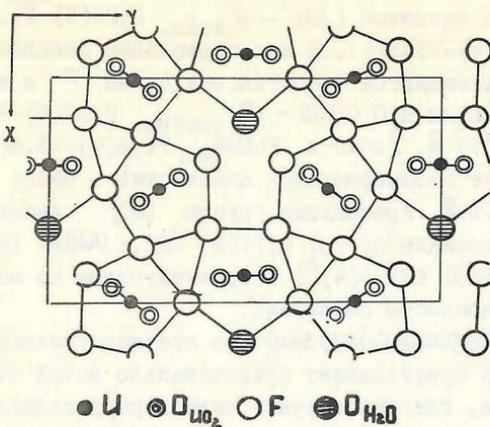


Рис. IО. Схема строения аквафтороуранилатного слоя $[(UO_2)_3F_8H_2O]_n^{2n-}$ и в структуре $Rb_2[(UO_2)_3F_8H_2O] \cdot 3H_2O$

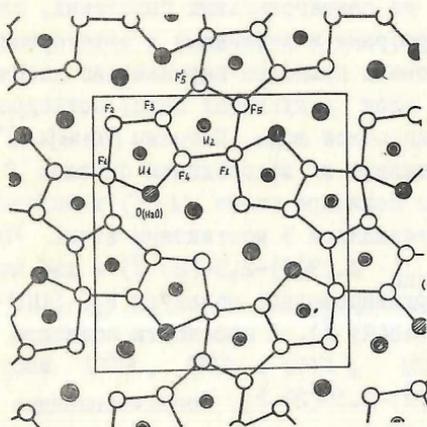


Рис. IІ. Схема строения аквафтороуранилатного слоя $[(UO_2)_2F_5(H_2O)]_n^{n-}$ в структуре $(C_2H_5)_4N[(UO_2)_2F_5(H_2O)] \cdot H_2O$.

пирамиды расположены 4 мостиковых атома F ($U(1)-F_{\text{мостик}}$, 2,34(4)-2,37(4) Å) и один концевой ($U(1)-F_{\text{конц}}$, 2,25(5) Å), валентные углы FUF 69,8(4)-73,5(4). В экваториальной плоскости полиэдра атома $U(2)$ размещаются 4 мостиковых атома F и атом O координированной молекулы H_2O ($U(2)-F_{\text{мостик}}$, 2,30(6)-2,37(6), $U-O(H_2O)$ 2,45(7) Å, $Fu(2)F$ и $Fu(2)O_{(H_2O)}$ 71,6(4)-73,6(4)°). Отклонения атомов от экваториальных плоскостей в обоих полиэдрах не превышают $\pm 0,05$ Å. Уранильные группы UO_2^{2+} имеют линейное и симметричное строение ($U(1)-O$ 1,71(5) Å $\times 2$, $\angle O(1)U(1)O$ 180(1), $U(2)-O$ 1,76(5) Å $\times 2$, $\angle O(1)U(2)O$ 178,3(4)°) и ориентированы по нормали к экваториальной плоскости бипирамид.

Структура $Rb_2[(UO_2)_2F_8H_2O] \cdot 3H_2O$ со стехиометрическим отношением $U:F=1:2,66$ представляет принципиально новый тип фтороуранилатного мотива, где бесконечные аквафтороуранилатные слои $[(UO_2)_2F_8H_2O]_n^{2n-}$ образуются за счет обобществления вершин в экваториальных плоскостях соседних полиэдров $U(VI)$ и где нельзя выделить какие-либо димерные фрагменты, как это было во всех ранее рассмотренных структурах.

Кристаллическая структура $(C_2H_5)_4N[(UO_2)_2F_5H_2O] \cdot H_2O$ также имеет слоистый характер, основу ее составляют бесконечные аквафтороуранилатные слои из пентагональных бипирамид, связанных друг с другом общими ребрами и вершинами в экваториальных плоскостях. Слои ориентированы примерно параллельно плоскости (010) (рис. 11). В плоскости слоя в пустотах между полиэдрами U располагаются молекулы гидратной воды. Катионы $[(C_2H_5)_4N]^+$ размещаются между слоями и связывают их водородными связями $C-H \cdots F$.

В координационном полиэдре атома $U(1)$ в экваториальной плоскости бипирамиды находятся 3 мостиковых атома $F(1)$, $F(3)$, $F(4)$ ($U(1)-F_{\text{мостик}}$, 2,29(2)-2,34(2) Å) и два концевых лиганда - $F(2)$ и O координированной молекулы H_2O ($U(1)-F_{\text{конц}}$, 2,18(2), $U(1)-O_{(H_2O)}$ 2,48(2) Å). В плоскости полиэдра атома $U(2)$ все 5 атомов $F(1)$, $F(3)$, $F(4)$, $F(5)$, $F'(5)$ мостиковые ($U-F_{\text{мостик}}$, 2,23(2)-2,35(2) Å). Координационные полиэдры атомов $U(1)$ связаны с координационными полиэдрами $U(2)$ с одной стороны общей вершиной $F(1)$ ($U(1)-U'(2)$ 4,535(2) Å), с другой - общим ребром $F(3)-F(4)$ ($U(1)-U(2)$ 3,864(2) Å) в свою очередь координационные полиэдры двух соседних атомов $U(2)$ связаны общим ребром $F(5)-F'(5)$ ($U(2)-U'(2)$ 3,943(2) Å). Минимальными среди расстояний "лиганд-лиганд" в экваториальных плоскостях бипирамид

являются расстояния F-F на общих ребрах (F(3)-F(4) 2,54(3) Å, F(5)-F(5) 2,54(2) Å); соответствующие им углы имеют величины 65,5-67,8(9)°, остальные углы 68,5(9)-82,2(9)°. Уранильные группы UO_2^{2+} почти линейны и симметричны (U(1)-O 1,75 и 1,77(3) Å, $\angle O(1)O 179(1)^\circ$, U(2)-O 1,76(3) Å, $\angle O(2)O 175(2)^\circ$ и ориентированы по нормали к экваториальным плоскостям бипирамид. В катионе $[(C_2H_5)_4N]^+$ атом азота находится в центре тетраэдра, образованного атомами C этильных групп (N-C 1,47-1,65(4) Å, $\angle CNC 103-118(2)^\circ$, C-C 1,49-1,57(4) Å, $\angle NCC 105-111^\circ$).

В структуре $(C_2H_5)_4N[(UO_2)_2F_5H_2O] \cdot H_2O$, где стехиометрическое отношение $U:F = 1:2,5$, происходит дальнейшее увеличение степени ассоциативного взаимодействия полиэдров U между собой. В слое происходит объединение не только вершин, но и ребер бипирамид, в результате чего у части координационных полиэдров U все атомы F становятся мостиковыми.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные структуры, в которых стехиометрическое отношение $U:F$ изменяется от 1:6 до 1:2, представляют полный генетический ряд фтороуранилатов (опущен лишь один тип соединений с отношением $U:F = 1:4,5$, для которого оба известных соединения были структурно исследованы ранее).

В работе впервые описываются структуры членов ряда с отношением $U:F = 1:6; 1:3; 1:2,66; 1:2,5$ и новые неизвестные ранее структурные мотивы. Для соединения $(C_2N_2H_4)_2 UO_2F_6$ установлена структура типа двойной соли (катионы $(C_2N_2H_4)^{2+}$ и анионы $(UO_2F_6)^{2-}$ и F^-); в $Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$ в координации U(VI) впервые были обнаружены молекулы воды (ранее считалось, что во всех гидратах фтороуранилатов вода не входит в координацию урана); для соединения $(C_6H_6)_2 [(UO_2)_2F_6] \cdot H_2O$ установлен новый тип полимерных цепей, в которых бипирамиды связаны общими ребрами F-F; в соединениях $Rb_2[(UO_2)_2F_8H_2O] \cdot 3H_2O$ и $(C_2H_5)_4N[(UO_2)_2F_5H_2O] \cdot H_2O$ получены слоистые структурные мотивы с различной организацией слоя.

Существенные результаты получены также и для некоторых типов соединений со стехиометрическими отношениями $U:F = 1:5; 1:4; 1:3,5; 1:2$, уже исследовавшихся ранее. Так соединение $(C_2N_2H_4) \cdot [(UO_2F_4H_2O)]$ представляет первую среди фтороуранилатов с отношением $U:F = 1:4$ структуру с островным анионом $(UO_2F_4H_2O)^{2-}$ (во всех ранее изученных фтороуранилатах при $U:F = 1:4$ образовывались димеры $[(UO_2)_2F_8]^{4-}$); в соединении $[UO_2F_2\{CO(NH_2)_2\}_2]_2$, в отличие от UO_2F_2 , обнаружены димерные анионы из двух бипирамид,

Таблица 2. Систематика структур комплексных фторурилатов.

$UO_2:L$ 1:5	1:4,5	1:4	1:3,5	1:3,33
$\frac{U:F=4:6}{(O_2N)_2M_2[UO_2F_5]F}$  $\frac{U:F=4:5}{(CN)_2H_2[UO_2F_5] \cdot H_2O}$  $\frac{U:F=4:4}{M_2[UO_2F_5]}$  $\frac{U:F=4:3}{Cs_2[(UO_2)2F_5(H_2O)]_2}$  $\frac{U:F=4:2}{[UO_2]_2[CO(NH_2)_2]_2}$ 	$\frac{U:F=4:4}{M_2[(UO_2)2F_5] \cdot 4H_2O}$  $\frac{U:F=4:3}{NiNH_4[(UO_2)2F_5] \cdot 6H_2O}$  $\frac{U:F=4:3}{Cs_2NH_4[(UO_2)2F_7]}$  $\frac{U:F=4:2}{K_2[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:3,5}{No_3[(UO_2)2F_7] \cdot 6H_2O}$  $\frac{U:F=4:3,5}{Ni_3[(UO_2)2F_7]_2 \cdot 18H_2O}$  $\frac{U:F=4:3}{K_3[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:3}{K_3[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$  $\frac{U:F=4:3}{K_3[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:2,66}{(C_2H_5)_4N_2[(UO_2)2F_6] \cdot H_2O}$  $\frac{U:F=4:2}{(C_2H_5)_4N_2[(UO_2)2F_6] \cdot H_2O}$  $\frac{U:F=4:2}{M_2[(UO_2)2F_6] \cdot 3H_2O}$  $\frac{U:F=4:2}{(C_2H_5)_4N_2[(UO_2)2F_5 \cdot H_2O] \cdot H_2O}$ 
$UO_2:L$	$1:3$	$1:4$	$1:3,5$	$1:3,33$
$\frac{U:F=4:3}{CaNaH_2O_4[UO_2F_4 \cdot H_2O]}$  $\frac{U:F=4:3}{M_2[(UO_2)2F_6] \cdot H_2O}$  $\frac{U:F=4:2}{K_3[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:2,66}{M_2[(UO_2)2F_6] \cdot 3H_2O}$  $\frac{U:F=4:2}{(C_2H_5)_4N_2[(UO_2)2F_5 \cdot H_2O] \cdot H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:2}{M_2[(UO_2)2F_6] \cdot 3H_2O}$  $\frac{U:F=4:2}{(C_2H_5)_4N_2[(UO_2)2F_5 \cdot H_2O] \cdot H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:2}{K_3[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$ 	$\frac{U:F=4:2}{K_3[(UO_2)2F_7] \cdot 2H_2O}$ 

содержащих в экваториальных плоскостях, кроме атомов F, еще и атомы O молекул карбамида; были обнаружены также достаточно своеобразные полимерные цепи $[(UO_2)_2F_7]_n^{3-}$, не строго линейные и симметричные и не зигзагообразные, как описанные ранее для соединений с составом $U:F = 1:3,5$, а лишь слегка изогнутые в

$Ni_3[(UO_2)_2F_7]_2 \cdot 18 H_2O$, и с развернутыми димерными фрагментами в $Cs_2[(UO_2)_2F_7] \cdot 2NH_4$; наконец, в соединении $(CN_5H_6)_2UO_2F_5 \cdot H_2O$, в отличие от других пентафтороуранилатов, обнаружены заметно удлиненные расстояния $U-F_{конц.} = 2,29 \text{ \AA}$.

В большинстве соединений уранильная группа координирует 5 атомов F, а при стехиометрическом дефиците фтора либо возникают фторидные мостики, либо координация уранила дополняется атомами O нейтральных лигандов (вода, карбамид, диметилсульфоксид). В настоящее время известны пять соединений, где образуются аквафтороуранилатные комплексы, и еще два соединения, где в координацию U (VI) входят атомы кислорода карбамида и диметилсульфоксида. Для всех этих соединений средняя длина связи $U-O_u$ 2,40 \text{ \AA} значительно больше длин связей $U-F_{конц.}$ 2,26 \text{ \AA}.

Изучение строения комплексов различной стехиометрии позволило установить закономерную связь между составом соединения и его строением. Так, установлено, что строение соединений определяется в первую очередь отношением $UO_2:L$, а при одинаковом отношении $UO_2:L$ различие структурных мотивов зависит от отношения $U:F$ и далее при одинаковом отношении $U:F$ - от природы внешнесферного катиона (табл.2).

При отношении $UO_2:L = 1:6$ и $1:5$ реализуются островные структуры на основе пентагонально-бипирамидальных комплексов UO_2L_5 . При отношениях $1:4,5$ и $1:4$ возникают димерные анионы с одним или двумя мостиковыми атомами F в экваториальных плоскостях бипирамид. При отношении $1:3,5$ фтороуранилатные анионы имеют вид линейных или изогнутых полимерных цепей, в которых полиэдры U связаны в экваториальных плоскостях по закону "...ребро-вершина-ребро-вершина...", и на каждый атом U приходится три мостиковых атома F. При отношении $1:3,33$ образуются полимерные слои из бипирамид, связанных общими вершинами в экваториальных плоскостях, в составе которых по 3 и по 4 мостиковых атома F. При отношениях $1:3,0$ возникают либо бесконечные цепи из бипирамид, связанных по закону "...ребро-ребро-ребро..." и имеющих по 4 мостиковых атома F в экваториальных плоскостях, либо - по-

лимерные слои, где в зависимости от отношения $U:F$ бипирамиды связаны только общими вершинами и имеют по 4 мостиковых атома F , или связаны и вершинами и ребрами, и где в предельном случае мостиковыми становятся все 5 атомов F в экваториальных плоскостях полиэдров U . Наконец, при отношении 1:2 происходит переход от к.ч. $U(VI)$ 7 к к.ч. 8 и образуются бесконечные слои их гексагональных бипирамид, связанных друг с другом общими ребрами так что все 6 атомов F являются мостиками, и каждый F , связан с 3 U . Таким образом, с изменением отношения $U:F$ от 1:6 до 1:2 число мостиковых атомов и степень взаимодействия между соседними координационными полиэдрами $U(VI)$ возрастают, что приводит к переходу от островных структур к димерным и полимерным.

Для большинства фтороуранилатов характерно взаимодействие координационных полиэдров $U(VI)$ между собой, приводящее к образованию различных структурных мотивов, но при этом реализуются только два способа взаимодействия полиэдров: во-первых, образование пентагональными бипирамидами общих вершин, во-вторых — общих ребер. Существует два вида простейших структурных фрагментов, из которых построены все описываемые полимерные упаковки — это димеры из бипирамид с общим ребром и трехчленные звенья из трех бипирамид, связанных тремя общими вершинами таким образом, что два атома F на ребре одной из бипирамид являются одновременно вершинами двух других. Все многообразие структурных мотивов обеспечивается различными сочетаниями этих "элементарных" фрагментов.

Основные геометрические характеристики пентагонально-бипирамидальных координационных полиэдров $U(VI)$ при переходе от структуры к структуре в общем, сохраняются, за исключением тех изменений, которые возникают вследствие влияния катионов, взаимодействия полиэдров между собой и вовлечения в координацию U нейтральных лигандов.

В островных структурах пентафтороуранилатов K , Rb , Cs , NH_4 характерно примерное равенство всех расстояний $U-F_{\text{конц}}$ 2,24 Å, и углы FUF близки к 72° ; для изолированных пентагонально-бипирамидальных комплексов в структурах $(C_2N_2H_{10})_2[UO_2F_5]F$, $(CN_2H_6)_2[UO_2F_5]H_2O$ и $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4H_2O]$, где существенно влияние водородных связей, расстояния $U-F_{\text{конц}}$ несколько больше — 2,29 Å.

При взаимодействии координационных полиэдров происходит четко выраженное удлинение расстояний $U-F_{\text{мостик}}$, равных в среднем $2,35 \text{ \AA}$ ($U-F_{\text{конц.}} = 2,26 \text{ \AA}$). При связывании бипирамид общим ребром $F_{\text{мостик}}-F_{\text{мостик}}$ имеет место заметное его укорочение в среднем до $2,52 \text{ \AA}$, в сравнении с другими расстояниями $F-F$; соответственно уменьшены опирающиеся на общие ребра углы $F_{\text{мостик}}-U-U-F_{\text{мостик}}$, составляющие в среднем $64,5^\circ$; в таких димерах расстояния $U-U$ меняются лишь в небольших пределах $3,864-4,070 \text{ \AA}$. При взаимодействии полиэдров U общей вершиной расстояния $U-U$ $4,270-4,614$ в зависимости от величины угла $U-F_{\text{мостик}}-U'$, имеющего значения от 131 до 180° . Для уранильных групп UO_2^{2+} длины связей $U-O$ лежат в пределах $1,61-1,94 \text{ \AA}$. Углы OUO имеют величины от 173 до 180° . Атомы O молекул H_2O , $CO(NH_2)_2$, $OS(CH_3)_2$ входят в координацию U в качестве концевых лигандов, длины связей $U-O(H_2O)$ равны в среднем $2,45 \text{ \AA}$, а $U-O_{CO(NH_2)_2, OS(CH_3)_2}$ $2,36 \text{ \AA}$, значительно превышая величины связей $U-F_{\text{конц.}}$, вносят добавочные искажения в координационные полиэдры урана.

В заключение следует отметить, что выявленные закономерности в образовании димерных и полимерных анионных комплексов имеют место не только среди фторидов уранила, но проявляются также для комплексов $U(VI)$ с гидроксо- и оксо-мостиками, для смешанных фторо- и хлороуранилатов. Таким образом, отмеченные закономерности существенны для стереохимии комплексов уранила в целом.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеноструктурного анализа впервые определены кристаллические структуры одиннадцати комплексных фтороуранилатов, представляющие собой практически полный генетический ряд, в котором стехиометрическое отношение $U:F$ изменяется от $1:6$ до $1:2$ $(C_2N_2H_{10})_2[UO_2F_5]F$, $(C_2N_2H_6)_3[UO_2F_5]H_2O$, $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4H_2O]$, $Ni_2[(UO_2)_2F_8] \cdot 14 H_2O$, $Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$, $[UO_2F_2[CO(NH_2)_2]_2]_2$, $Ni_3[(UO_2)_2F_7]_2 \cdot 18 H_2O$, $Cs_2NH_4[(UO_2)_2F_7]$, $(C_2N_2H_6)_2[(UO_2)_2F_6]H_2O$, $Rb_2[(UO_2)_3F_8H_2O] \cdot 3H_2O$, $(C_2H_5)_4N[(UO_2)_2F_5H_2O] \cdot H_2O$.

2. Обнаружены новые структурные мотивы: структура типа двойной соли с анионами $(UO_2F_5)^{3-}$ и F^- в $(C_2N_2H_{10})_2[UO_2F_5]F$; полимерная цепь, построенная из бипирамид, объединенных по закону "...ребро-ребро...", два вида полимерных слоев, образованных из пентагональных бипирамид, связанных по закону "вершина-вершина" и "ребро-вершина".

3. Установлено, что во всех фтороуранилатах, кроме UO_2F_2 , координационным полиэдром $U(VI)$ является пентагональная бипирамида (UO_2L_5), в вершинах которой расположены атомы кислорода уранильной группы UO_2^{2+} , ориентированной по нормали к экваториальной плоскости, содержащей пять атомов лигандов. В зависимости от отношения $U:F$ и природы внешнесферного катиона, в координацию $U(VI)$ в качестве лигандов входят, кроме атомов F , атомы O нейтральных лигандов H_2O , карбамида и диметилсульфоксида.

4. Показано, что для фторидов уранила во всех структурных мотивах реализуется только два способа взаимодействия координационных полиэдров U друг с другом: а) - с образованием общей вершины, б) - общего ребра в экваториальных плоскостях бипирамид.

5. Расширены представления о корреляции между кратчайшими расстояниями $U-U$ в комплексах и типом взаимодействия координационных полиэдров друг с другом: расстояния $U-U$ 3,864-4,070 характерны при образовании димеров с общим ребром $F-F$; $U-U$ 4,614-4,270 Å - при осуществлении связи через общую вершину.

6. Показано, что все полимерные упаковки образованы различными сочетаниями всего двух типов простейших структурных фрагментов: димеров с общим ребром и трехчленных звеньев из 3-х бипирамид, связанных 3-мя общими вершинами.

7. Установлено, что основные геометрические характеристики пентагонально-бипирамидальных координационных полиэдров $U(VI)$ при переходе от структуры к структуре, в общем, сохраняются, за исключением: а) вызванного взаимодействием полиэдров четкого выраженного удлинения расстояний $U-F_{\text{мостик}}$ по сравнению с длинами связей $U-F_{\text{конц.}}$ и укорочения общего ребра $F_{\text{мостик}}-F_{\text{мостик}}$ и, соответственно, уменьшения угла $F_{\text{мост.}}-U-F_{\text{мостик}}$, опирающегося на это ребро, в сравнении с другими расстояниями $F-F$ и углами FUF ; б) заметного больших, чем для любого типа связи $U-F$, расстояний $U-O_L$; в) удлинения расстояний $U-F$ под действием водородных связей. Проведено сравнение геометрических параметров бипирамид (UO_2F_5), где все F -концевые и бипирамиды (UO_2F_5), где все F -мостиковые.

8. Установлена закономерная связь между стехиометрией и стереохимией фтороуранилатов, показывающая как в зависимости от отношения UO_2 :лиганд и $U:F$ происходит переход от островных комплексов к димерным и полимерным.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А., Сергиенко, В.И., Иванов С.Б., Пешков В.В., Михайлов Ю.Н. О трифтордиоксоуранатах рубидия и цезия. Докл.АН СССР, 1974, т.214, № 2, с 332-335.
2. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Кузнецов В.Г., Пешков В.В. О структуре кристаллов $Cs_2[(UO_2)_2Fe(H_2O)_2]$. Ж.структ.химии, 1974, т.ХУ, в.5, с.943.
3. Давидович Р.Л., Пешков В.В., Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Синтез и исследование фтороуранилатов гуанидиния. Коорд.химия, 1975, т.1, в.6, с.771-778.
4. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Удовенко А.А., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л., Пешков В.В. Структура кристаллов $(CN_2H_6)_2[(UO_2)_2Fe] \cdot H_2O$. Коорд.химия, 1975, т.1, в.11, с.1574-1575.
5. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л. Рентгеноструктурное исследование тригидрата моноаквооктафторотриуранилата рубидия $Rb_2[(UO_2)_3FeH_2O] \cdot 3H_2O$. Коорд.химия, 1976, т.2, в.1, с.95-98.
6. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Орлова И.М., Поднебеснова Г.В., Кузнецов В.Г., Щелоков Р.Н. Синтез и кристаллическая структура тетракарбамидотетрафтородиуранила $[UO_2F_2\{CO(NH_2)_2\}_2]_2$. Коорд.химия, 1976, т.2, в.11, с.1570-1573.
7. Давидович Р.Л., Земскова Л.А., Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н. О пентафтородиуранилате тетраэтиламмония. Коорд.химия, 1979, т.5, в.1, с.91-94.
8. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура $(C_2H_5)_4N[(UO_2)_2F_5H_2O] \cdot H_2O$. Коорд.химия, 1979, т.5, в.10, с.1545-1548.
9. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Садиков Г.Г. Повторное определение структуры кристаллов $Cs_2[(UO_2)_2Fe(H_2O)_2]$. Коорд.химия, 1979, т.5, в.11, с.1702-1705.
10. Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л. О структуре кристаллов гептафтородиуранилата цезия и аммония $Cs_2NH_4[(UO_2)_2F_7]$. Коорд.химия, 1980, т.6, в.11, с.1746-1750.
11. Михайлов Ю.Н., Удовенко А.А., Иванов С.Б., Кузнецов В.Г. Особенности стереохимии комплексных фтороуранилатов. I Всесоюзная конференция по химии урана. Тез.докл. Москва, 1974, с.24.

12. Михайлов Ю.Н., Кузнецов В.Г., Удовенко А.А., Иванов С.Б. Особенности стереохимии комплексных фтороуранилатов. X International Congress of Crystallography. Collected Abstracts 1975, p.63.
13. Михайлов Ю.Н., Удовенко А.А., Кузнецов В.Г., Иванов С.Б. Димерные и полимерные фрагменты в комплексных фтороуранилатах. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Алма-Ата, 1975, с.26.
14. Давидович Р.Л., Земскова Л.А., Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Синтез и строение комплексных фторидов уранила с катионами тетраэтиламмония и этилендиамина. II Всесоюзная конференция по химии урана. Тезисы докладов. Москва, 1978, с.52.
15. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б. Структурнохимические исследования фтороуранилатов на основе дифрактометрии монокристаллов. XII Всесоюзное совещание по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. Тез. докл. Звенигород, 1979, II-36.

Подписано к печати 04.03.81. Т - 01900.
Объем 1,5 п.л. Тир. 150 экз. Зак. 73.

Офсетное производство типографии №3
издательства "Наука"
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.