

ОЖК
ВХ

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

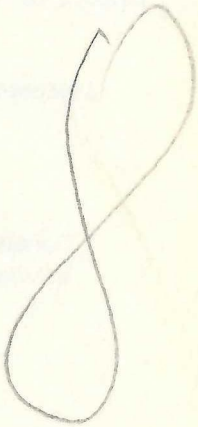
На правах рукописи

ЗЕМСКОВА ЛАРИСА АЛЕКСЕЕВНА

СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА И УРАНА (IV) С ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ
КЛОЗО-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ $B_nX_n^{2-}$ ($n = 10, 12; X = N, Cl$)

(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 1982

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Н.Т.КУЗНЕЦОВ

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Л.М.КОВБА,
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник Б.В.ЛЕВИН

Ведущая организация - Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

Защита состоится "19" мая 1982 г.
в 10 часов на заседании Специализированного Совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова по адресу: 117071, г.Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "15" апреля 1982 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук *Аленчикова* И.Ф.Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие координационной химии урана в последние годы характеризуется успехами в синтезе комплексных соединений с нейтральными лигандами. В подавляющем большинстве ураниловых комплексов координационная сфера урана содержит также и ацидолиганды, которые оказывают влияние на процесс формирования комплексов.

По мере уменьшения донорной силы ацидолиганда закономерности образования координационной сферы урана будут определяться характером нейтральных лигандов, что представляет интерес с технологической точки зрения.

Имеющиеся в литературе сведения о соединениях уранила и урана (IV) со слабо координированными и большими анионами ограничиваются соединениями с перхлорат-, нитрат- и иодид-ионами. В ряд таких ацидолигандов могут быть поставлены полиэдрические криво-обратные анионы большого размера, к характерным особенностям которых относится необычная для бороводородных соединений устойчивость.

До недавнего времени соединения с полиэдрическими бороводородными анионами были представлены лишь солями со щелочными, щелочно-земельными металлами и большими однозарядными катионами. Между тем, получение соединений криво-обратных анионов с ураном как типичным комплексообразователем открывает возможности для синтеза ранее неизвестных комплексных соединений с полиэдрическими анионами.

Новый класс соединений урана представляет существенный научный интерес, связанный с решением ряда теоретических проблем по установлению строения, связи между стехиометрией и стереохимией комплекса; кроме того, такие соединения могут найти практическое применение в качестве люминофоров, исходных веществ для получения боридов и др. важных в прикладном отношении продуктов.

Цель работы заключалась в получении нового класса соединений уранила и урана (IV) и систематическом изучении их для выявления новых практически важных свойств. В связи с этим были поставлены задачи: разработка методов синтеза комплексных соединений уранила и урана (IV) с полиэдрическими криво-обратными анионами большого размера, отличительными особенностями химической связи в которых является кластерный ароматический характер, наличие высоких координационных чисел и др.; исследование синтезированных комплексных соединений методами химического, рентгенофазового, ИК спектроско-

пического, люминесцентного и термогравиметрического анализов, изучение структурных особенностей строения; определение влияния клосо-боратных анионов на состав и строение координационной сферы уранила и урана (IV).

Научная новизна работы. Впервые получены клосо-боратные соединения с типичными комплексообразователями, в качестве которых выступают уранил и уран (IV).

Синтезировано и исследовано более двадцати новых комплексов уранила и урана (IV) с анионами B_nX_n ($n = 10, 12$; $X = H, CR$) и с различными нейтральными кислородсодержащими лигандами во внутренней сфере.

В присутствии больших полиэдрических анионов установлена зависимость между стехиометрией и стереохимией, состоящая в том, что в кристаллах, наряду с координированными, существуют и некоординированные молекулы нейтральных лигандов; и соединение в целом может быть представлено, видимо, как соединение включения.

Показано, что пентагонально-бипирамидальная координация является наиболее характерной для данного типа соединений уранила с нейтральными лигандами.

Практическое значение работы. Разработанные в данном исследовании методы синтеза соединений уранила и урана (IV) с полиэдрическими клосо-боратными анионами могут служить основой для получения стабильных комплексов урана с большими и слабокоординированными анионами. Синтезированные комплексы уранила, обладающие люминесцентными свойствами, могут быть использованы в качестве люминофоров.

Полученные сведения о новом классе соединений уранила и урана (IV) расширяют представления координационной химии урана.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Баку, 1981 г.). По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Объем работы. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы; изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 21 таблицу, 36 рисунков и приложение. Библиографический список включает 156 литературных источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит обзор литературных данных по синтезу и химическим свойствам солей с клозо-боратными анионами, полученных по реакциям, не связанным с разрушением борного остова. В обзор включен раздел, посвященный характеристике и особенностям строения комплексных соединений уранила и урана (IV) со слабо координированными анионами и ацидוליгандами большого размера в присутствии нейтральных лигандов.

Во второй главе обсуждаются результаты синтеза и исследования физико-химических свойств комплексных соединений уранила и урана (IV) с клозо-боратными анионами.

Третья глава посвящена сравнению синтезированных клозо-боратов уранила и урана (IV) с соединениями уранила, координационная сфера которых целиком заполнена нейтральными лигандами.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В качестве исходных веществ при синтезе комплексных соединений уранила и урана (IV) с полиэдрическими клозо-боратными анионами использовали сульфат и нитрат уранила и клозо-бораты цезия $Cs_2B_nX_n$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$), которые получали по следующей схеме.

Додекагидро-клозо-додекаборат триэтиламиния $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12}$ синтезировали из декаборана и триэтиламинборана, а декагидро-клозо-декаборат триэтиламиния $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10}$ - из декаборана и триэтиламина по известным в литературе методикам.

Ионным обменом с гидроксидом натрия из триэтиламиниевых солей были получены клозо-бораты натрия.

Хлорированием водных растворов $Na_2B_nH_n$ ($n = 10, 12$) получали хлорзамещенные производные $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ и $B_{12}Cl_{12}^{2-}$.

Гидро-клозо-бораты цезия и их хлорзамещенные производные осаждали из водных растворов натриевых солей сульфатом цезия. Клозо-бораты цезия подвергали дополнительной очистке многократной перекристаллизацией из воды.

Для исследования и идентификации исходных и полученных соединений уранила и урана (IV) с клозо-боратными анионами использовали методы химического, ИК спектроскопического, люминесцентного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и термотравиметрии.

СИНТЕЗ КЛОЗО-БОРАТОВ УРАНИЛА И УРАНА (IV)

Кристаллогидраты $UO_2B_nX_n \cdot m H_2O$ ($n = IO, I2; X = H, Cl$; $m = 6, 7, II$). Раствор $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $Cs_2B_{12}H_{12}$ или хлорзамещенных производных (приблизительно 3%) пропускали через катионообменную колонку в H^+ -форме (катионит КУ-2). Полученные растворы кислот подвергали изотермическому упариванию на роторном вакуумном испарителе и нейтрализовали раствором $Ba(OH)_2$ до pH = 6-7. Раствор клозо-боратов бария оттитровывали сульфатом уранила, выпавший осадок $BaSO_4$ отфильтровывали, а растворы клозо-боратов уранила концентрировали на роторном вакуумном испарителе при комнатной температуре. Кристаллогидраты $UO_2B_nX_n \cdot m H_2O$ ($n = IO, I2; X = H, Cl$; $m = 6, 7, II$) выделяли при упаривании концентрированных растворов в вакуум-эксплаторе над P_2O_5 .

Составы полученных соединений (I-IV) приведены в табл. I.

Карбамидные и диметилсульфоксидные комплексы клозо-боратов уранила. Карбамидные комплексы уранила были получены как из растворов солей клозо-боратов уранила и мочевины, так и при взаимодействии этих компонентов в твердом состоянии.

Карбамидные комплексы уранила (Y-X) образуются при добавлении твердого карбамида в соответствующем мольном отношении в раствор кристаллогидратов $UO_2B_nX_n \cdot m H_2O$ ($n = IO, I2; X = H, Cl$; $m = 6, 7, II$).

В системе $UO_2B_{10}H_{10} - CO(NH_2)_2 - H_2O$ состав выделенных комплексов зависит от температуры. Так, из раствора, содержащего 6-7 молей $CO(NH_2)_2$ на I г-атом урана, при комнатной температуре кристаллизуется $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 7CO(NH_2)_2$ (VIII), в то время как при температуре 2-8°C выделяется комплекс $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 6CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ (IX). Соединение IX образуется также и при перекристаллизации гейткарбамидного комплекса VIII из воды; комплекс IX при высушивании над H_2SO_4 необратимо теряет воду с образованием комплекса $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 6CO(NH_2)_2$ (X).

Вода в кристаллогидратах легко может быть замещена на карбамид при взаимодействии в твердом состоянии подобно тому, как это наблюдается в системе $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - CO(NH_2)_2$. Существенным отличием системы $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 4H_2O - CO(NH_2)_2$, изученной нами, от указанной выше является отсутствие необходимости в длительном нагревании для получения комплексов.

Твердофазный синтез в системе $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 4H_2O - CO(NH_2)_2$ проводили

Таблица I

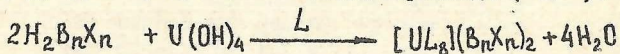
Составы полученных клого-боратов уранила и урана (IV) с нейтральными лигандами

Катионные комплексы уранила с клого-боратными анионами	Выделены из растворов	Выделены твердотом фазным методом	Катионные комплексы урана (IV) с клого-боратными анионами
I - IV	У - XII	XIII - XVII	XVIII - XXI
$[UO_2 \cdot H_2O] \cdot B_{12}H_{12} \cdot 6H_2O$	I $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot CO(NH_2)_2$	Y $[UO_2 \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O] \cdot B_{12}H_{12} \cdot H_2O$	XIII $[U_8CO(NH_2)_{22}] \cdot (B_{10}H_{10})_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$
$[UO_2 \cdot 5H_2O] \cdot B_{12}Cl_{12} \cdot 6H_2O$	II $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}Cl_{12}$	VI $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12}$	XIV $[U_8CO(NH_2)_{22}] \cdot (B_{12}H_{12})_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$
$[UO_2 \cdot 5H_2O] \cdot B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$	III $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{10}Cl_{10} \cdot 3CO(NH_2)_2$	VII $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot CO(NH_2)_2$	XV $[U_8CO(NH_2)_{22}] \cdot (B_{10}Cl_{10})_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$
$[UO_2 \cdot 5H_2O] \cdot B_{10}Cl_{10} \cdot H_2O$	IV $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{10}H_{10} \cdot 2CO(NH_2)_2$	VIII $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot 3CO(NH_2)_2$	XVI $[U_8CO(NH_2)_{22}] \cdot (B_{12}Cl_{12})_2 \cdot 2H_2O$
	V $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{10}H_{10} \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	IX $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot 3CO(NH_2)_2$	
	VI $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{10}H_{10} \cdot CO(NH_2)_2$	X $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot CO(NH_2)_2$	
	VII $[UO_2 \cdot 5SO(CH_3)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot SO(CH_3)_2$	XI $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot SO(CH_3)_2$	
	VIII $[UO_2 \cdot 5SO(CH_3)_2] \cdot B_{10}Cl_{10} \cdot SO(CH_3)_2$	XII $[UO_2 \cdot 5CO(NH_2)_2] \cdot B_{12}H_{12} \cdot SO(CH_3)_2$	

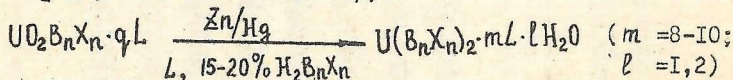
в интервале молярных отношений от 1:1 до 1:20. В результате выделены соединения XIII-XVII (табл. I). При молярном отношении 1:3 образуется $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ (XIII) со смешанными нейтральными лигандами во внутренней сфере уранила. При молярном отношении 1:5, 1:6 и 1:7 образуются, вероятно, изоструктурные, комплексы $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 5CO(NH_2)_2$ (XIV), $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 6CO(NH_2)_2$ (XV) и $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 7CO(NH_2)_2$ (XVI). При отношении $UO_2B_{12}H_{12} \cdot nH_2O : CO(NH_2)_2 \geq 1:8$ комплекс $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 8CO(NH_2)_2$ (XVII) находится в смеси с непрореагировавшим карбамидом. Полнота протекания реакции контролировалась методом ИК спектроскопии.

Диметилсульфоксидные комплексы $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 6SO(CH_3)_2$ (XI) и $UO_2B_{10}Cl_{10} \cdot 6SO(CH_3)_2$ (XII) были получены при длительной перекристаллизации клозо-боратов уранила I-IV из диметилсульфоксида.

Комплексные клозо-боратные соединения урана (IV) (табл. I). При выделении комплексных соединений урана (IV) с полиэдрическими борводородными анионами в твердом виде была предложена их стабилизация карбамидом. Для получения карбамидных клозо-боратных соединений урана (IV) разработано два метода синтеза. Первый метод основан на взаимодействии со свежесажженной гидроокисью урана концентрированного раствора соответствующей клозо-боратной кислоты, полученной ионнообменным путем из солей $Cs_2B_nX_n$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$), в присутствии избытка карбамида (L):



Второй метод основан на восстановлении амальгамой цинка карбамидных комплексов уранила с анионами $B_nX_n^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$) (V-X; XIII-XVIII) в присутствии избытка карбамида в водном растворе соответствующей клозо-боратной кислоты (концентрация $H_2B_nX_n$ составляла 15-20%):



Соединения урана (IV) с клозо-боратными анионами хорошо растворимы в воде и при этом не гидролизуются. В твердом состоянии эти комплексы устойчивы к окислению и не теряют воду при длительном хранении.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ряд вопросов строения синтезированных комплексных клосо-боратов уранила и урана (IV) (способ координации нейтральных лигандов, искажение борного остова, строение координационной сферы) решался с помощью спектральных методов исследования.

Анализ ИК спектров свидетельствует о преимущественно ионном характере связи между анионами $B_n X_n^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$) и катионами $[UO_2 L_n]^{2+}$ и $[UL_m]^{4+}$, поскольку положение и профиль полос, отвечающих колебаниям борного остова такие же, как в типично ионных солях $Cs_2 B_n X_n$.

Тонкая структура полос, отвечающих валентным колебаниям связей В-Н, указывает на искажение борного остова в комплексах

$UO_2 B_{12} H_{12} \cdot 11 H_2 O$ (I), $UO_2 B_{10} H_{10} \cdot 6 CO(NH_2)_2 \cdot 2 H_2 O$ (IX) и $UO_2 B_{10} H_{10} \cdot 6 CO(NH_2)_2$ (X). Так для соединения $UO_2 B_{12} H_{12} \cdot 11 H_2 O$ (I) наблюдается дублетное расщепление полос поглощения в области валентных связей В-Н (2480 и 2525 cm^{-1}) и валентно-деформационных колебаний борного остова (1065 и 1085 cm^{-1} , полоса при 720 cm^{-1} остается нерасщепленной).

В ИК спектре $UO_2 B_{10} H_{10} \cdot 6 CO(NH_2)_2 \cdot 2 H_2 O$ (IX) наблюдается дублетное расщепление полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям вершинных связей В-Н при 2530 cm^{-1} на 2525 cm^{-1} и 2540 cm^{-1} . Для $UO_2 B_{10} H_{10} \cdot 6 CO(NH_2)_2$ (X) - экваториальных В-Н связей при 2480 cm^{-1} на 2435, 2460 и 2490 cm^{-1} . Полосы, отвечающие валентно-деформационным колебаниям борного остова, остаются нерасщепленными.

Данные ИК спектров позволяют сделать заключение, что нейтральные лиганды (вода, карбамид, диметилсульфоксид) координированы к уранил-иону или урану (IV) через атом кислорода.

Анализ ИК спектров в области частот колебаний лигандов показывает наличие как координированных, так и некоординированных молекул лигандов и в соединениях уранила с нейтральными лигандами (водой, карбамидом, диметилсульфоксидом), и в карбамидных клосо-боратах урана (IV) (за исключением комплексов VI, XIV и XXI). В случае $UO_2 B_{12} H_{12} \cdot 11 H_2 O$ (I), $UO_2 B_{12} H_{12} \cdot 6 SO(CH_3)_2$ (XI) и $UO_2 B_{10} Cl_{10} \cdot 6 SO(CH_3)_2$ (XII) эта неравноценность подтверждается количественно данными термогравиметрии.

В комплексе $UO_2 B_{10} H_{10} \cdot 6 CO(NH_2)_2 \cdot 2 H_2 O$ (IX) и соединениях четырех-

валентного урана с косо-обратными анионами $U(B_nX_n)_2 \cdot mCO(NH_2)_2 \cdot lH_2O$ ($n = 10, 12$; $X = N, Cl$; $m = 8-10$; $l = 1, 2$) молекулы воды не входят в координационную сферу комплексов.

Значительное уширение полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям OH-группы молекул воды в кристаллогидратах (I-IV), вероятно, является результатом наличия сильных водородных связей в структуре этих веществ.

В ряду карбамидных комплексов сильные водородные связи имеются, по-видимому, только в $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ (XIII). Об этом свидетельствует широкая полоса валентных колебаний воды при $3240-3540 \text{ см}^{-1}$.

Молекулы воды вытесняются из координационной сферы уранила более электронодонорными лигандами и дополняют координационную сферу в комплексе $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ (XIII), когда число молекул карбамида недостаточно для ее заполнения.

Принято считать, что пентагонально-бипирамидальная координация уранила является наиболее характерным типом координации. В данной работе синтезирован ряд новых комплексов с числом нейтральных лигандов, превышающем координационное число, равное пяти. Эти комплексы представляют интерес с точки зрения присоединения избыточных лигандов.

На основании корреляции между геометрией и природой координационной сферы уранила и значением частоты чисто электронного перехода ν_0 , синтезированные косо-обратные соединения уранила можно отнести к пентакоординированным комплексам. Значения частот чисто электронного перехода и колебаний иона уранила в синтезированных комплексах уранила, полученные из данных ИК спектров и спектров люминесценции, приведены в табл. 2.

Следует отметить, что значение ν_0 для $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$ (I) лежит несколько выше минимального значения ν_0 , равного 20588 см^{-1} для соединений с гексакоординацией ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Это превышение можно объяснить тем, что координационная сфера уранила в случае $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$ (I) образована из лигандов одной химической природы, в отличие от гексагидрата нитрата уранила.

Таблица 2

Значения частот чисто электронного перехода и колебаний иона уранила в клозо-боратах уранила с нейтральными кислородсодержащими лигандами, см⁻¹

Соединение	Частоты колебаний UO_2^{2+} , полученные из спектров люминесценции (Л.) и ИК спектров (ИК)			
	ν_0	ν_1	ν_3	ν_2
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$	20672	878	955 Л., ИК	243
$UO_2B_{12}Cl_{12} \cdot 5CO(NH_2)_2$	19965	833	909 Л., ИК	222
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$	20270	841	930 ИК	266
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 5CO(NH_2)_2$	20285	829	915 ИК	219
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 6CO(NH_2)_2$	20281	821	915 ИК	287
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 8CO(NH_2)_2$	19899	823	928 ИК	229
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 6CO(NH_2)_2$	20282	823	915 ИК	290
$UO_2B_{12}H_{12} \cdot 6SO(CH_3)_2$	19787	855	925 ИК	
$UO_2B_{10}Cl_{10} \cdot 6SO(CH_3)_2$	19784	851	930 ИК	

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом рентгеноструктурного анализа изучены структуры двух соединений: одиннадцативодного додекагидро-клозо-додекабората уранила (I) и гептакарбамида декагидро-клозо-декабората уранила (УШ).

На основании полученных данных рентгеноструктурного анализа однозначно установлено, что в этих соединениях осуществляется пентакоординационное окружение уранила. Кристаллические структуры этих клозо-боратных соединений уранила имеют островной характер. Кристаллическая структура $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$ (I) построена из островных комплексных катионов $[UO_25H_2O]^{2+}$, анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и молекул воды (рис.1). Основными структурными единицами в $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 7CO(NH_2)_2$ (УШ) являются пентагонально-бипирамидальные катионы $[UO_25CO(NH_2)_2]^{2+}$, анионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ и молекулы карбамида (рис.2).

Значения длин связей $U-O_I$ в ураниле и $U-O_{II}$ для лигандов (табл. 3) в комплексе $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 7CO(NH_2)_2$ (УШ) очень близки к соответствующим значениям в аналогичных соединениях, где уранилом координированы нейтральные лиганды (вода, карбамид), или же ацидо-

лиганды в сочетании с нейтральными.

Таблица 3

Кристаллографические характеристики, основные межатомные расстояния и валентные углы в структурах

$[UO_2 5CO(NH_2)_2] \cdot 6H_2O$ и $[UO_2 5H_2O] \cdot 6H_2O$

Соединение	Параметры решетки, про- странственная группа	Длина связей	Длина связей	Валентный угол в ураниль- ной группе
		ураниль- ной группе, А	(- кислород: лиганда) А	град
$[UO_2 5CO(NH_2)_2] \cdot 6H_2O$	$a = 13,675(5) \text{ \AA}$	1,781(8)	2,356(6)	177,58(29)
	$b = 19,792(8) \text{ \AA}$	1,782(8)	2,356(6)	
	$c = 20,490(4) \text{ \AA}$		2,371(8)	
	$V = 5546(3) \text{ \AA}^3$		2,446(5)	
	$Z = 8$		2,446(5)	
	$\rho_{\text{кк}} = 1,86 \text{ г/см}^3$ $\rho_{\text{вм}} = 1,94 \text{ г/см}^3$ в таб			
$[UO_2 5H_2O] \cdot 6H_2O$	$a = 15,513(7) \text{ \AA}$	1,81(1)	2,45(1)	164,8(5)
	$b = 9,641(3) \text{ \AA}$	1,84(2)	2,45(1)	
	$c = 9,705(4) \text{ \AA}$		2,47(1)	
	$\beta = 117,76(3)^\circ$		2,47(1)	
	$V = 1201,5(8) \text{ \AA}^3$		2,66(1)	
	$Z = 2$ $\rho_{\text{кк}} = 1,81 \text{ г/см}^3$ $\rho_{\text{вм}} = 1,71 \text{ г/см}^3$ См			

В комплексе $UO_2 \cdot 6H_2O$ (I) длина связей U-O₁ в ионе уранила несколько превышает эти значения для аналогичных комплексов уранила. Величина угла O-U-O, равная 164,8(5)⁰, обнаруженная в $UO_2 \cdot 6H_2O$ (I), встречается в комплексах уранила довольно

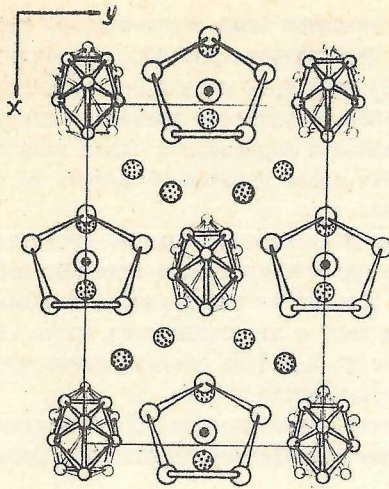


Рис. 1. Кристаллическая структура $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$.

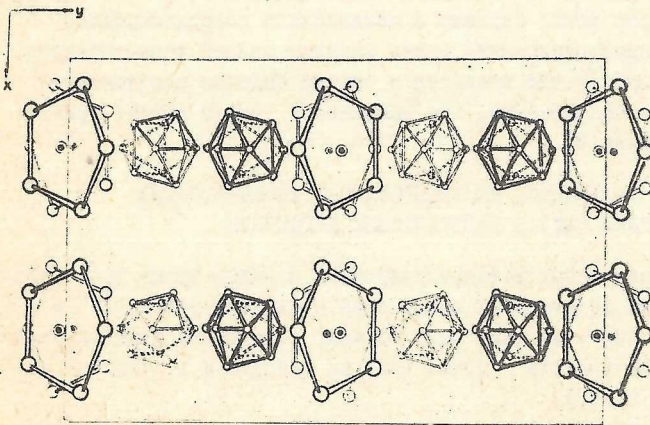


Рис. 2. Мотив кристаллической структуры $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 7CO(NH_2)_2$.

рядко.

Структуры двух синтезированных нами клосо-боратов уранила и известная ранее структура гептагидрата перхлората уранила являются структурами одного типа. Во всех трех структурах осуществляется пентагонально-бипирамидальная координация уранила, которую, по-видимому, следует считать наиболее характерным типом координации для комплексов, когда внутренняя сфера целиком построена из нейтральных кислородсодержащих лигандов.

Проведенные структурные и спектроскопические исследования дают основание считать, что все синтезированные комплексы, координационная сфера которых целиком состоит из нейтральных лигандов, являются пентагонально координированными и что соединения урана (IV) имеют октакоординацию. Это позволяет записать составы синтезированных соединений так, как они представлены в табл. I.

В результате проведенного рентгеноструктурного исследования некоторые спектроскопические характеристики получили дополнительное обоснование.

На примере комплекса $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$ (I) подтверждено, что дублетное расщепление валентных колебаний B-H связи и валентно-деформационных колебаний связи B-B в ИК спектрах связано с существенным искажением борного остова в структуре кристалла.

Отчетливое проявление в спектре люминесценции полос колебаний $\nu_3(UO_2^{2+})$, скорее всего связано с отклонением координационной сферы от правильной бипирамиды (одна из длин связей уран-кислород лиганда равна 2,66 Å, что является существенно большим расстоянием для данного типа координации, или искажением угла в группе уранила $(164,8(5)^\circ)$ (табл.3).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КЛОЗО-БОРАТОВ УРАНИЛА И УРАНА (IV) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

С целью поиска новых методов получения боридов урана при термическом разложении комплексных соединений уранила и урана (IV) с полиэдрическими анионами нами было изучено разложение синтезированных клосо-боратов уранила и урана (IV) на воздухе и в инертной атмосфере (гелий, аргон).

Термическое разложение соединений I-XXI протекает в несколько стадий. Первой стадией является удаление молекул лигандов с эндо-

термическим эффектом, Этот процесс носит сложный характер и зависит от скорости и степени нагрева образца и др. Вторая стадия связана с частичным окислением борного остова; третья - с полным его окислением. Две последние стадии сопровождаются экзотермическими эффектами, которые отсутствуют при нагревании соединений в инертной атмосфере.

Температуры экзотермических эффектов при разложении клозо-боратов уранила и урана (IV) лежат значительно ниже температур начала разложения борного остова в солях щелочных и щелочноземельных металлов с полиэдрическими бороводородными анионами.

Повышенная термическая устойчивость хлорзамещенных аналогов сохраняется только в ряде кристаллогидратов I-IV.

Разложение катионной части комплексов $[UO_2L_5]^{2+}$ (L - вода, карбамид, диметилсульфоксид) и $[UL_3]^{4+}$ (L - карбамид) вызывает распад борного остова. Температуры начала разложения лежат в пределах 260-390°C независимо от лиганда, степени окисления урана и от типа аниона.

По температурам начала разложения борного остова можно проследить стабилизирующее действие карбамида на термическую устойчивость карбамидных комплексов уранила с одинаковыми анионами.

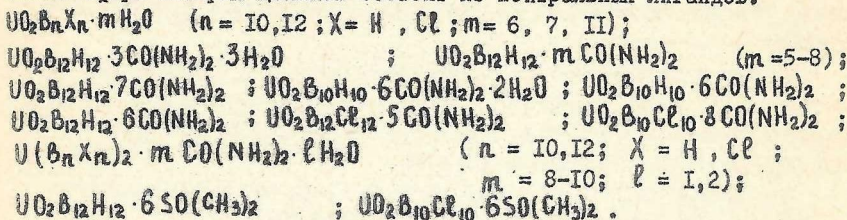
Анализ кривых термического разложения карбамидных комплексов позволяет отнести некоторые из синтезированных клозо-боратных комплексов уранила к группе координационных соединений карбамида с неорганическими солями, обладающих высокими температурами разложения ($> 200^\circ C$) - например, комплекс $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 5CO(NH_2)_2$ (XIV), полученный при твердофазном синтезе.

Другие комплексы, например, $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 6CO(NH_2)_2$ (XV), $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 7CO(NH_2)_2$ (XVI) и $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 8CO(NH_2)_2$ (XVII) можно отнести к соединениям, подобным соединениям включения, обладающим температурами плавления, лежащими в пределах плавления чистой мочевины.

Конечными продуктами термического разложения клозо-боратов уранила и урана (IV) в инертной атмосфере при температуре 850°C в течение 0,5 часа независимо от степени окисления урана, типа лиганда и аниона являются двуокись урана (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) и аморфный бор (по данным химического анализа). Боридов в продуктах термического разложения в исследованных условиях не обнаружено.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые комплексные соединения уранила и урана (IV) с анионами $B_nX_n^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Ce$), координационная сфера которых целиком состоит из нейтральных лигандов:



2. На основании данных ИК спектров выявлено наличие в составе соединений координированных и некоординированных молекул карбамида и воды; ионный характер связи катион-анион и искажение последнего в комплексах $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$; $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 6CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ и $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 6CO(NH_2)_2$.

3. Методом рентгеноструктурного анализа впервые определены кристаллические структуры $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$ и $UO_2B_{10}H_{10} \cdot 7CO(NH_2)_2$.

Установлено, что в этих клозо-боратах уранила координационным полиэдром U (VI) является пентагональная бипирамида $[UO_2L_5]^{2+}$ (L - вода, карбамид).

Обнаружено заметно большее расстояние $U-O_{H_2O}$ для данного типа координации и существенное искажение угла $O-U-O$ в группе UO_2^{2+} в комплексе $UO_2B_{12}H_{12} \cdot 11H_2O$.

Зафиксирована деформация аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ по сравнению с идеальным икосаэдром, проявляющаяся в тонкой структуре ИК спектров.

4. Совокупностью методов установлено, что во всех синтезированных клозо-боратах уранила осуществляется устойчивая пентакоординация уранила, которую следует считать наиболее характерной для данного типа соединений.

В клозо-боратах урана (IV) осуществляется восьмикоординационное окружение металла.

5. Показано, что процесс термодеструкции борного остова начинается на стадии десольватации, что делает невозможным получение несольватированных солей. Термостабильность клозо-боратных анионов в комплексных соединениях уранила и урана (IV) значительно ниже их стабильности в клозо-боратах щелочных и щелочноземельных металлов.

и определяется разложением катионной части независимо от вида лиганда и от степени окисления урана.

6. Высказано предположение, что карбамидные клозо-бораты уранила, в которых число молекул мочевины превышает характерное для данных комплексных соединений координационное число, могут быть отнесены к соединениям включения.

7. Конечными продуктами термического разложения синтезированных соединений в инертной атмосфере независимо от степени окисления урана и от аниона являются, в основном, двуокись урана и аморфный бор.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ
ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Гоёва Л.В. Соединения уранила с анионами $B_nX_n^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = N, Cl$). Координац. химия, 1981, т.7, № 2, с. 232-235.
2. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Алиханова Э.М., Ипполитов Е.Г. Карбамидные комплексы уранила с клозо-боратными анионами. Ж. неорганической химии, 1981, т.26, вып. 5, с. 1331-1337.
3. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. Комплексы додекагидро-клозо-бората уранила с мочевиной. Ж. неорганической химии, 1981, т.26, вып. 9, с. 2501-2505.
4. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. Клозо-боратные соединения урана (IV) с карбамидом. Ж. неорганической химии, 1981, т.26, вып. 7, с. 1862-1866.
5. Земскова Л.А., Кузнецов Н.Т., Ипполитов Е.Г. Клозо-боратные соединения уранила. - В кн.: Тезисы докладов XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, т. I - М.: Наука, 1981, с. 162.
6. Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. Клозо-боратные комплексы уранила с диметилсульфоксидом. Ж. неорганической химии, 1982, т.27, вып. 5, с. 1320-1322.

Л.А.ЗЕМСКОВА

СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА И УРАНА (IV) С ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ
КЛОВО-БОРАТЫМИ АНИОНАМИ. $B_nX_n^{2-}$ ($n=10,12; X=H,Cl$)
(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т

ВД 07113. Подписано 31.03.1982 г. Формат 60x84/16.
Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд.л. 0,7. Тираж 100 экз.
Заказ 67

Дальневосточный научный центр АН СССР
Владивосток, Ленинская, 50