

*Может
быть
использована*

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

На правах рукописи

Для служебного пользования

экз. N

~~00024~~

СЕВАСТЬЯНОВ
Владимир Георгиевич

"ЛЕТУЧИЕ КООРДИНАЦИОННО-НАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА"
(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1991

от автора В. Селу

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР, г. Москва

Официальные оппоненты:

1. Член-корреспондент АН СССР, доктор химических наук, профессор Г. А. Крестов
2. Доктор химических наук, профессор В. С. Первов
3. Доктор химических наук, профессор Р. Н. Щелоков

Ведущая организация:

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

Защита состоится "23" октября 1991 года в 10 часов на заседании Специализированного совета Д 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря Специализированного совета

Автореферат разослан "20" сентября 1991 года.

УЧЕНЫМ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
кандидат химических наук

М. А. Глумшкова

М. А. ГЛУМШКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работ

Характеристики парообразования летучих соединений считаются базовыми при выборе методов и условий синтеза, выделения, глубокой очистки веществ, а также получения новых материалов на их основе. Задача изучения особенностей парообразования соединений урана актуальна с точки зрения получения надежных экспериментальных данных в максимально возможном интервале температур, теоретического осмысления зависимостей "состав-строение-свойство", разработки априорных методов расчета такой важнейшей характеристики летучего вещества как энтальпия испарения (сублимации). В этом аспекте существенный интерес представляет задача получения веществ особых по отношению к изучаемым свойствам. Известно, что более летучими, как правило (при достаточной термической стабильности), оказываются соединения, имеющие молекулярное строение, соответствующее полному, но не избыточному экранированию центрального атома фрагментами с преимущественно Ван-дер-ваальсовым типом межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Расчетные методы оценки координационной емкости лигандов, позволяющие прогнозировать тип строения — мономер (димер, полимер) развиты недостаточно. Для координационно-насыщенных мономерных структур отсутствуют количественные характеристики, отражающие роль в процессах парообразования как центрального атома (в нашем случае уран), так и лигандов. Химия урана представлена практически всеми типами летучих органических производных, в связи с чем его соединения — удобные модельные объекты для изучения и разработки концепций парообразования. На наш взгляд актуальна и задача выявления летучих соединений, перспективных для получения высокочистых урансодержащих препаратов и собственно урана.

Цель работ

Направленный синтез летучих соединений урана, исследование взаимосвязи их строения с летучестью, разработка на основе найденных закономерностей и теоретических представлений концепции парообразования органических и квазиорганических соединений металлов с молекулярной кристаллической решеткой. В рамках

разработки модели молекулярное строение-энтальпия испарения были поставлены следующие задачи: а) синтез тензиметрически чистых уранорганических соединений, β -дикетонатов, алкоксидов, галогенидов урана как гомо- так и гетеролептических, синтез при необходимости их структурных аналогов; б) развитие методов оценки координационной емкости лигандов и "конструирование" на этой основе соединений урана с молекулярным строением; в) выявление структурных особенностей исследуемых веществ в конденсированном и паробразном состоянии, в том числе определение строения молекул в газовой фазе для ключевых соединений; г) выявление особенностей паробразования соединений урана различных классов; д) развитие инструментальных методов измерения концентрации насыщенных паров (давление пара, спектроскопия газовой фазы), получение и анализ энергетических характеристик перехода вещества в газовую фазу. Кроме того, целью работы является теоретическая и практическая оценка возможности получения высокочистых урансодержащих препаратов.

Научная новизна

Результаты, полученные в работе, составляют основу конформационно-термохимического подхода в поиске, конструировании и исследовании летучих соединений элементов с молекулярным строением.

С точки зрения межмолекулярного взаимодействия ураноцены - [Оис(циклооктатетраен)уран]- и циклопентадильные π -комплексы урана можно рассматривать как чисто органические структуры и достаточно надежно анализировать и прогнозировать соответствующие значения энтальпий испарения на основе параметров, определенных из массива экспериментальных данных для органических соединений, в частности, алкилбензолов. Изучение газофазного строения молекулы ураноцена подтверждает вывод о сохранении внутримолекулярных характеристик соединения, сделанный на основании термохимических данных.

Определяющим фактором термической деструкции изученных ураноценов является средняя энергия связи (D) углерод-водород.

Оптимизированы и разработаны новые методики синтеза известных и получения ранее не описанных соединений урана требуемого качества. Выявлены особенности химического поведения ураноцена.

Выявлены фрагменты молекул, ответственные за ММВ в β -дикетонатах урана(IV); полиэдр UO_3 экранирован от ММВ. В алкоксидах координационно-насыщен лишь атом урана;

Исследовано парообразование гексахлорида урана и термохимические свойства, характеризующие межмолекулярное взаимодействие в системах UCl_4-UF_4 ; UCl_4-UBr_4 , парообразование UBr_4 . Определено строение молекул $UBr_4, UI_4, UI_3, UFCl_3$, что позволяет, в частности, рассчитывать свободную от координации область в галогенидах урана (IV).

Разработаны оригинальные высокочувствительные разделители давления для измерения давления паров веществ в интервале 10^2-10^5 Па (100-1000К); создана установка для бесконтактного измерения давления насыщенных паров веществ при помощи манометра с чувствительным элементом - волоконным световодом; $10^{-2}-10$ Па (200-900К).

Показаны возможность и пути глубокой очистки урансодержащих веществ, оценено загрязняющее действие продуктами радиоактивного распада, выявлена перспективность ураноцена для целей глубокой очистки.

Практическая ценность работы

Разработанный метод может быть использован для анализа и прогноза энтальпий испарения (в некоторых случаях сублимации) координационно-насыщенных соединений с молекулярной решеткой, ограниченных преимущественно органической периферией, по данным об их строении (в том числе для соединений, сконструированных методом молекулярной механики); возможно получение информации о структуре жидкости и твердых веществ, исходя из термохимических параметров; методы расчета координационной емкости лигандов, возможного числа и типов межмолекулярных контактов полезны при оценке свойств и выборе практически важных материалов.

Экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенного пара, энтальпий испарения, сублимации, плавления, энергии связи металл-лиганд, могут рассматриваться в качестве опорных при расчетах и критической оценке этих величин в рядах гомологов;

Путь получения высокочистых урансодержащих препаратов через ураноцену может быть использован при синтезе, например, стандартных образцов.

Оригинальный комплекс аппаратуры для тензиметрических исследований в широком диапазоне температур и давлений, в агрессивных средах применяется в ИОНХ АН СССР, НПО "ИРГА", других организациях.

Положения, выносимые на защиту

Метод аддитивных схем для расчета энтальпий испарения металлоорганических соединений, имеющих центральный атом (группу атомов) и органическую периферию, атомы которой вносят основной вклад в энтальпии фазовых переходов; применение параметров парообразования, определенных для органических соединений;

метод расчета экранирования центрального атома как функции степени заполнения координационной сферы в зависимости от ее радиуса; алгоритм и программа расчета типов вероятных межмолекулярных контактов для молекул, сконструированных методами молекулярной механики;

использование для оценки числа и типов межмолекулярных контактов в жидкости результатов рентгеноструктурных исследований кристаллов; возможность конструирования летучих комплексов металлов с нужными характеристиками парообразования, анализа экспериментальных данных с позиций структурно-термохимического подхода;

выбор соединений урана (металлоорганические соединения-МОС, β -дикетонаты, алкоксиды, галиды) как модельных и практически важных объектов для изучения взаимосвязи состав-структура-парообразование;

экспериментальные результаты по синтезу, исследованию свойств летучих координационно-насыщенных соединений урана, других элементов; оборудование для исследования температурной зависимости концентрации паров веществ.

Публикации и апробация работы

По теме работы опубликовано сорок статей в отечественных журналах, двадцать шесть тезисов докладов на всесоюзных и международных конференциях, симпозиумах, съездах; новизна аппаратуры защищена пятью авторскими свидетельствами на изобретения.

Основные результаты работы докладывались на XI Международной конференции по металлоорганической химии (Франция, 1979г.); Международной конференции по ядерной и радиохимии (ФРГ, 1984г.); Международной конференции "Актиниды 89" (СССР, 1989 г.); XII и XIV Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Баку, 1982г., Ташкент, 1989 г.); II конференции ИЮПАК по химической термодинамике (Италия, 1989 г.); Всесоюзных совещаниях по применению

наиме (Италия, 1989 г.); Всесоюзных совещаниях по применению металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов (Нижний-Новгород (Горький), 1979, 1983, 1987г.г.); VI Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань, 1988г.), Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Днепропетровск, 1978г.); Всесоюзных конференциях по химии урана (Москва, 1981, 1986г.г.); Всесоюзных конференциях по методам получения (химии) высокочистых веществ (Нижний-Новгород (Горький), 1981, 1985, 1988г. г.); Всесоюзных совещаниях по перспективам развития научно-исследовательских работ и производства особочистых веществ и химических реактивов (Ереван, 1982г., Ашхабад, 1989г.); I Всесоюзной конференции по анализу неорганических газов (Ленинград, 1983г.); I Всесоюзном совещании по химическим реактивам (Уфа, 1985г.); VI Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1987г.); I Украинской конференции: "Газофазное получение новых функциональных материалов и пленок" (Ужгород, 1989г.); Всесоюзном совещании: "Физические методы в координационной химии" (Кишинев, 1990г.); VI Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений (Минск, 1990г.).

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, содержащего 467 наименований, 81 рисунка, 92 таблиц. Материал изложен на 393 страницах текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

(названия разделов автореферата идентичны главам диссертации)

I. Парообразование координационно-насыщенных соединений.

Количественный подход к процессам парообразования координационно-насыщенных соединений включает рассмотрение вопросов экранирования центрального атома (ц.а.), выявление роли ц.а. в процессах парообразования при выполнении условия достаточного экранирования, определение роли лигандов и их фрагментов для основных классов летучих соединений. В главе I рассмотрены также общие вопросы перехода в газовую фазу металлоорганических соединений, β -дикетонатов металлов, алкоксидов, галогенидов, иных соединений со связью металл-элемент с точки зрения предлагаемого подхода, описаны разработанные методы исследования процессов парообразования.

Для оценки степени пространственного экранирования атома использован как известный метод определения телесных углов лигандов с вершиной на атоме металла так и введенное нами представление о степени заполнения координационной сферы у центрального атома, $p(\%)$: отношение части площади сферы (с центром, совпадающим с ц.а.), пересекающей лиганд, к общей площади данной сферы в зависимости от ее радиуса R (рис.1). Сумма $p(\%)$ при наличии нескольких лигандов для данного значения R не может быть более 100%. При этом наглядно видно какие группы атомов потенциально не экранированы, видна и возможность модификации лиганда в рамках данного соединения, например, развитием его углеводородной периферии. Предложен алгоритм расчета числа и типов возможных межмолекулярных контактов для изолированных идентичных молекул по которому производится вычисление "точек контакта" после произвольного вращения по трем осям координат двух модельных молекул. Расчетные методы реализованы в виде единой программы применительно к "PC" типа "HP-86B" (Hewlett-Packard).

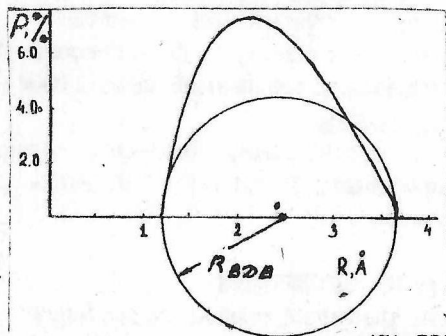


Рис.1. Зависимость степени заполнения координационной сферы $p(\%)$ вокруг ц.а. (начало координат) от расстояния до лиганда; для случая сферического лиганда:

$$p(\%) = 100(r - (r^2 + R_{M-L}^2 - R_{ВДВ}^2) / (2 \cdot R_{M-L})) / (2 \cdot r)$$

Установлено, что ряд параметров парообразования, вычисленных для органических соединений, совпадает с таковыми для атомов, групп атомов, связей второго и, в общем случае, 1-го окружения органометаллических соединений. В координационно-насыщенных соединениях элементов выделены специфические фрагменты, участвующие в парообразовании (например, "второе окружение" ц.а. в β -дикетонатах металлов); определены значения вкладов таких фрагментов для некоторых гомологических рядов.

Алкилы обладают относительно невысокой экранирующей способностью и в случае гомолептических соединений координационное насыщение

достигается редко, т.е. в наиболее благоприятных случаях - наименьший ионный радиус ц.а., наибольшее число валентных связей. Термодинамическим индексом такого насыщения может служить равенство экспериментальных значений энтальпий испарения соединений и таковых, полученных суммированием вкладов алкильных фрагментов. Основной вклад в экранирование в приведенных примерах -рис.2.-вносят атомы первого окружения (углерод). Имеющиеся данные

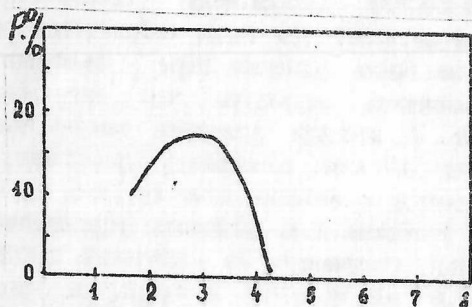


Рис.2. Зависимость степени заполнения координационной сферы $p(\%)$ от расстояния

$R(\text{Å})$ для : а) $U-CH_3$.

б) $U-n-C_4H_9$

1,2,3, - CH_2 -группы,

4 - CH_3 -группа

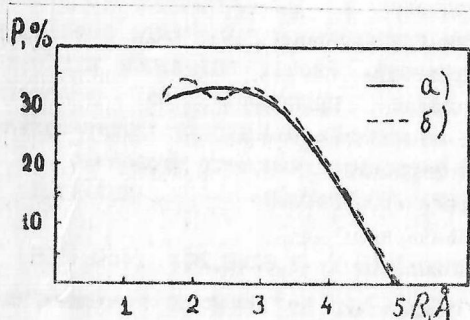
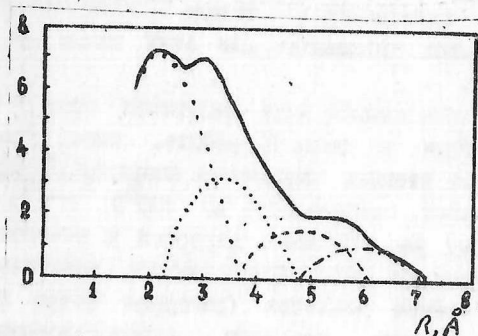


Рис.3. Зависимость степени заполнения координационной сферы $p(\%)$ от $R(\text{Å})$ для $U-C_5H_5$ -групп

в $U(C_5H_5)_4$:

а) терминальные-1,2,3гр.

б)искаж. терминальная-4^ягр.

для соединений с ароматическими π- и δ - связанными лигандами указывают, что для соединений одного класса - циклопентадиенилы, фенилы, бисбензолы -энтальпии парообразования лежат в относительно узких интервалах. Это позволяет сделать вывод о преимущественно координационно-насыщенном характере строения соединений с такими лигандами, близких коэффициентах упаковки в твердой фазе, высокой экранирующей способности ароматических лигандов (рис.3). Теплоты растворения трициклопентадиенилов РЗЭ - 21 кДж.моль⁻¹ практически не зависят от атомного номера металла, что также согласуется со сделанным заключением. В то же время давление пара - величина, более чувствительная к изменению структуры чем энтальпия парообразования - возрастает с атомным номером; температуры тройных точек (либо близких к ним температур плавления), обсуждаемых соединений уменьшаются с атомным номером, что может говорить о некотором ММВ с участием ц.а. Близость усредненных инкрементов СН-фрагментов групп, полученных из значений Δ_сН(Т) для (C₅H₅)₂М, (C₅H₅)₃М (7,0 кДж.моль⁻¹) и (C₆H₆)₂М (6,9 кДж.моль⁻¹) указывает на аддитивность вклада органических фрагментов в значение энтальпии сублимации для этих типов МОС, сходный характер ММВ СН-групп.

(C₅H₅)₂Fe. По характеру парообразования это соединение сходно с ураноценом, подробно изучаемым в данной работе, имеет ряд уникальных признаков - высокая степень заполнения координационной сферы (более 90%), термическая стабильность (до 400°С) и др.-совокупность которых позволяет рассматривать ферроцен в качестве эталона при исследовании процессов парообразования и, полагаем, эффектов, связанных с плавлением вещества (реперная точка по температуре плавления). Изучены процессы парообразования ферроцена, монотретбутилферроцена и 1,3-дитретбутилферроцена. Соединения содержали по данным газохроматографического анализа не более 0,05% моль летучих примесей. Расчет энтальпий испарения (сублимации) здесь и далее проводили по уравнению Клайперона-Клаузиуса методом наименьших квадратов (доверительная вероятность 0,95). Сублимация ферроцена (манометр Бурдона):

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = -(3930 \pm 280) / T + (10,79 \pm 0,66) \quad (370-440\text{K})$$

$$\Delta_{\text{с}}\text{H}(T) = 74,9 \pm 5,3 \text{ кДж.моль}^{-1}$$

Испарение: $\lg P(\text{мм.рт.ст.}) = -(2500 \pm 120) / T + (7,62 \pm 0,26) \quad (446-493\text{K})$

$\Delta_{\text{в}}\text{H}(T) = 47,7 \pm 2,3 \text{ кДж.моль}^{-1}$. Отклонение от линейной зависимости в

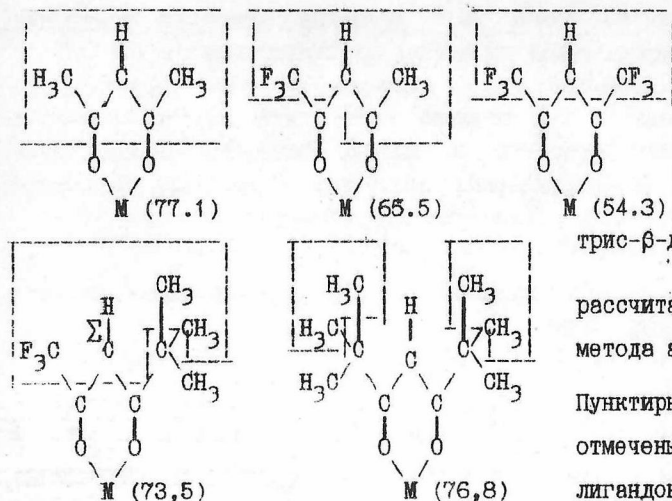


Рис. 4.
Величины
энтальпий
испарения

трис-β-дикетонатов,

рассчитанные с помощью
метода аддитивных схем

Пунктирной линией
отмечены фрагменты
лигандов, вклады которых
оказываются значимыми
при сопоставлении с
экспериментом.

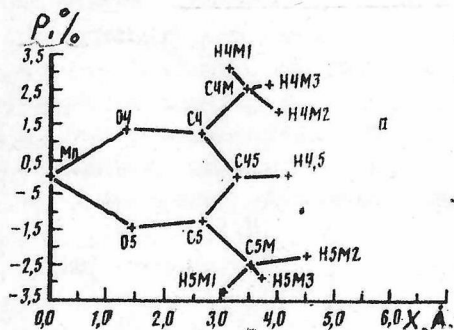
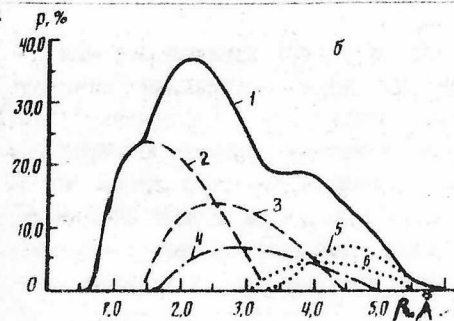


Рис. 5. а - проекция фрагмента Mn-AA молекулы трис-β-ацетилацетоната марганца на плоскость XOY (атомы Mn, O4, O5, C4, C5, C45, C4M находятся в плоскости чертежа).



б - зависимость степени заполнения координационной сферы, р(%), от расстояния до геометрического центра лиганда, R(Å), для трисацетилацетоната марганца: 1 - лиганд; 2 - фрагмент O4, O5; 3 - фрагмент C4, O5; 4 - фрагмент C45; 5 - фрагмент C4M, C5M; 6 - фрагмент H4M1, H4M2, H4M3, H5M1, H5M2, H5M3, H4,5.

комплексных соединений в межмолекулярных взаимодействиях основную роль играют углеводородные фрагменты лигандов, поскольку они экранируют MO_6 -остов молекулы, а при объемных R_1, R_2 также внутренние $C(O)_2(O)$ - и $C(O)_2(H)$ группы.

В качестве модельных трис- β -дикетонатных комплексов выбраны ацетилацетонаты двухвалентного (координационно-ненасыщенного) и трехвалентного (координационно-насыщенного) марганца; экспериментальные данные получили на масс-спектрометре МС1303 при сублимации образцов из молибденовых эффузионных ячеек:

$$lgP_{Mn(AA)_2} (Pa) = -(7277 \pm 131)/T + (16,5 \pm 0,2) \quad 390 \leq T \leq 440 \text{ К}, \quad (3)$$

откуда: $\Delta_S H^\circ (298,15K) = 139,3 \pm 2,5 \text{ кДж.моль}^{-1}$

$$lgP_{Mn(AA)_3} (Pa) = -(6512 \pm 198)/T + (16,9 \pm 0,2) \quad 320 \leq T \leq 380 \text{ К}, \quad (4)$$

откуда: $\Delta_S H^\circ (298,15K) = 124,7 \pm 3,8 \text{ кДж.моль}^{-1}$

$\Delta_S H^\circ [Mn_2(AA)_4] = 167,4 \pm 3,4 \text{ кДж.моль}^{-1}$.

Энтальпии сублимации ацетилацетоната $Mn(III)$ и димерных молекул $[Mn(AA)_2]_2$ пропорциональны числу лигандов, что свидетельствует о сходном характере ММБ и координационной насыщенности узла Mn_2O_8 в димере. Получены наиболее достоверные значения энтальпий сублимации трис-ацетилацетонатов элементов $124-129 \text{ кДж.моль}^{-1}$.

Результаты рентгеноструктурных исследований кристаллов показали, что в твердом теле реализуются те типы межмолекулярных контактов, что значимы при анализе энтальпий испарения по методу аддитивных схем: этот факт свидетельствует о сохранении ближнего порядка в расплаве, позволяет оценивать энтальпии испарения по данным о строении кристаллов и решать обратную задачу.

Прослежен эффект пространственного экранирования мостиковых связей в алкоксидах бора, алюминия, других элементов. Увеличение экранирующей способности углеводородной части молекулы, вносящей приблизительно постоянный вклад в энтальпию парообразования, уменьшает, в предельном случае, до нуля значение энергии связи $M...O'$, степень полимеризации - до единицы (мономер). В дальнейшем происходит ослабление взаимодействия с участием оксогрупп и энтальпия парообразования в этом случае определяется межмолекулярным взаимодействием углеводородных фрагментов.

Координационно-насыщенные галогениды наиболее индивидуальны по отношению к процессам парообразования. Энергетическое состояние молекул, соответствующее за ММБ, заметно зависит от вида ц.а., как следствие, очевидно, широкого диапазона типов связи металл-лиганд.

В силу этого энергетические характеристики парообразования и, в частности, энтальпии испарения заметно отличаются между собой даже у неполярных, высокосимметричных молекул с однотипными лигандами и высокой степенью координационного насыщения (энтальпия испарения гексафторида урана превышает таковую для гексафторидов молибдена и вольфрама приблизительно на 40%).

Разработаны автоматизированные методы исследования процессов парообразования. Реализовано измерение давления нагретых газов и паров в интервале 10^2 - 10^5 Па (100-10000) в отсутствие теплового воздействия на преобразователь на основе мембранных разделителей. На рис.6 показана схема сконструированного преобразователя с кварцевым манометром. Автоматизированная тензиметрическая установка позволяет измерять давление паров веществ с воспроизводимостью 1 Па. Экспериментальные исследования р-Т-зависимости для воды показали, что случайная погрешность отдельного измерения находится в интервале $\pm 0,08\%$, систематическая ошибка не более (378 ± 65) Па. и может быть уменьшена при использовании высокочистых веществ в качестве эталонов давления. Сконструирован металлический дифференциальный манометр с электроемкостным датчиком давления (рис.7) Средняя случайная погрешность измерения давления - $\pm 0,7\%$, случайная погрешность отдельного измерения - в пределах $\pm 1\%$, систематическая ошибка - не более 943 ± 214 Па. Подчеркнем, что конструкция разделителей практически исключает дрейф "нуля" с температурой, могущий возникнуть из-за изменения расстояния между обкладками конденсатора и диэлектрической проницаемости среды.

Давление в интервале 10^{-2} - 10 Па. измерено на основе манометра с волоконным световодом (отрезок кварцевого волокна: диаметр $0,06 \pm 0,007$ мм., длина 50-70 мм.) по затуханию колебаний кварцевой нити, жестко закрепленной одним концом; усовершенствован способ генерации, измерения амплитуды колебаний нити, способ расчета давления пара, автоматизирован процесс измерений; среднестатистическая погрешность измерения давления до 70%.

С целью определения погрешностей, вносимых системой, изучаемое вещество-прибор при определении поглощения соединения в газовой фазе проведены спектрофотометрические исследования растворов окрашенных солей в нескольких точках спектрального диапазона от 340 до 680 нм в интервале оптических плотностей от 0,1 до 2,0 единиц оптической плотности (А). Исследованы как водные растворы

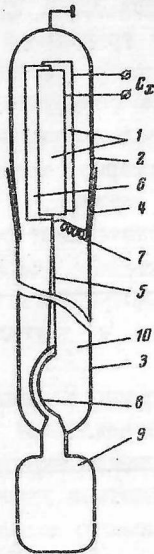


Рис.6. Кварцевый

манометр-

-разделитель давления-
с преобразователем давления
в электроемкость

- 1 - пластины конденсатора;
- 2 - корпус преобразователя;
- 3 - манометр;
- 6 - подвижная пластина (экран);
- 9 - рабочая камера манометра;

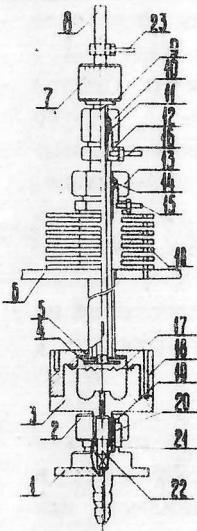


Рис.7. Металлический манометр-

-разделитель давления-
с преобразователем давления
в электроемкость

- 1- корпус вентиля со штуцером;
- 3 - измерительная ячейка;
- 4 - диск (обкладка конденсатора);
- 5 - кольцо (экран);
- 15, 16 - клеммы;
- 17 - мембрана (обкладка конденсатора);
- 23 - клемма.

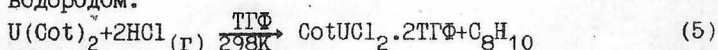
бихромата калия, алюминий-кобальта сульфата, алюминий-никеля сульфата, так и спиртовые и водно-спиртовые растворы I, I' - диэтилферроцена. Погрешность в "А" за счет приготовления растворов не превышала 0,01%. Стандартные ошибки измерений при обработке результатов по уравнениям $y=ax+b$ (регрессия 1) и $y=ax+bx^2+c$ (регрессия 2) составили соответственно 0,1+0,6% и 0,1+0,2% .

2. Органические соединения урана (IV)

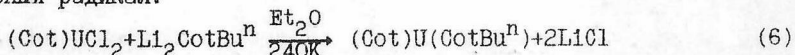
Проведен анализ химических свойств ураноценов с точки зрения селективности синтеза. Так, например, хотя близкие по свойству к урану актиноиды Np, Pu и лантаноид Ce образуют изоструктурные с ураноценом комплексы $M(C_8H_8)_2$, однако, получение ураноцена по реакции UX_3 ($X=Br, I$) с $K_2C_8H_8$ характерно только для урана. Производные ураноцена, кроме бис—(циклобутенциклооктатетраен)урана, представляют собой $U(RC_8H_7)_2$ и $U(1,3,5,7-R_4C_8H_7)_2$ комплексы. Большое число публикаций, посвященных получению ураноцена, демонстрируют, главным образом, успехи в изучении свойств ураноценов и других Cot-содержащих соединений.

Ураноцен был нами приготовлен из урана и циклооктатетраена, а также по обменным реакциям тетрахлорида (тетрабромид, тетрайодида, трийодида) урана с дикалийциклооктатетраеном; при отработке бескаталитического прямого синтеза ураноцена из металла и лиганда выявлена необходимость тщательного дегидрирования урана.

Апробирован вариант безэкстракционного катализируемого (ртуть) синтеза и вариант с использованием экстракции. Синтез I, I'-дизамещенных ураноценов с различными заместителями в кольце вели по реакции галогенида урана с соответствующей солью калия, причем реакцию, выделение, очистку и фасовку продукта осуществляли в одной системе. Определенный интерес с точки зрения получения комплексов урана, производных ураноцена, представляют полусэндвичевые соединения состава $CotUX_2$, до наших исследований не синтезированные. $CotUCl_2 \cdot 2TTF$ получали взаимодействием ураноцена с хлористым водородом:

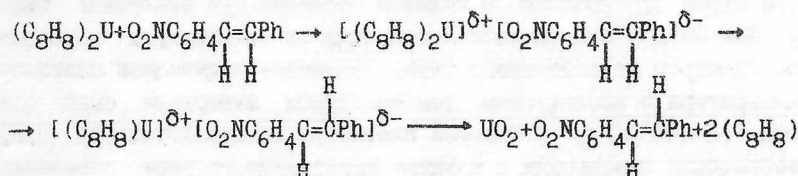


Предлагаемый в данной работе метод синтеза моно-н-бутил-ураноцена — пока единственный способ получения замещенных ураноценов, в которых один атом водорода в кольце замещен на алкильный или арильный радикал.



С целью выявления особенностей химического поведения ураноцена, определения условий получения тетраиодида урана, изучено взаимодействие кристаллического ураноцена и газообразного иода с использованием тензиметрической методики. ИК-спектроскопии, качественного и количественного анализа продуктов реакции.

сохраняется сэндвичевая ураноценовая структура -ИИ, электронные спектры, термическое поведение (сублимирует без разложения при 860-880К) при 800-830К взаимодействие $UO_2NC_6H_4C_6H_5$ с иодом приводит к образованию тетраиодида урана. Исследовано и взаимодействие ураноценов с 4-нитростильбенсом (4-НС), который рассматривается как нитробензол, имеющий в положении 4 стирильный (винилфенильный) заместитель. Цис-транс-конверсия достигает 25%. Восстановления нитрогруппы (как в нитробензоле) не наблюдается. Сходным образом реагируют также цис- α -нитростильбен и цис- α,β -ди-нитростильбен; превращение можно представить следующей схемой:



Степень конверсии нитростильбена падает при переходе от ураноцена к дибутилураноцену, достигая нулевого значения в предельном случае дидецилураноцена, что свидетельствует о повышении степени экранирования ц.а.

Парообразование ураноценов. Тензиметрический эксперимент:

Уравнение, связывающее логарифм давления насыщенного пара $\log P$ с температурой, позволяет анализировать результаты тензиметрического эксперимента по парообразованию ураноценов и тороценов и имеет вид: $\lg P(\text{Па}) = (10,01 \pm 0,03) - (2070 \pm 10)/T$, (95-390К) (8).

Откуда $\Delta H(295-390\text{К}) = 39,7 \pm 0,2 \text{ кДж.моль}^{-1}$.

Ураноцен: $\lg P(\text{Па}) = (13,55 \pm 0,34) - (6580 \pm 210)/T$ (570-680К) (9)

Характер процесса парообразования позволяет полагать, что в газовой фазе ураноцена нет свободного лиганда, в насыщенных парах присутствуют только мономерные молекулы $U(C_8H_8)_2$; максимально достижимое давление насыщенного пара 7.3 кПа.

Тороцен: $\lg P(\text{Па}) = (11,52 \pm 0,18) - (5260 \pm 130)/T$ (600-685К) (10)

Давления насыщенного пара тороцена от 0,5 до 3 Па в интервале 445-470К, определенные манометром с кварцевой нитью, со среднестатистической погрешностью до 70% хорошо согласуются при соответствующих температурах с величинами давлений, получающимися при экстраполяции уравнения (10) до 445К.

I, I' ди-*n*-метилураноцен: $\lg P(\text{Па}) = (11 \pm 0,07) - (4470 \pm 40)/T$ (545-620K) (II)

I, I' ди-*n*-бутилураноцен: $\lg P(\text{Па}) = (13,4 \pm 0,1) - (6040 \pm 50)/T$ (490-610K) (12)

Моно-*n*-бутилураноцен: $\lg P(\text{Па}) = (9,87 \pm 0,24) - (3770 \pm 120)/T$ (370-610K) (13)

В масс-спектрометрическом эксперименте постоянство интенсивностей всех ионных токов вплоть до полного выгорания навески при изотермическом парообразовании ураноценов и тороцена свидетельствует о конгруэнтном характере перехода в газовую фазу комплексов в исследованном интервале температур без заметного термического разложения.

Высокие коэффициенты экстинкции позволили получать отчетливые спектры паров ураноценов в видимой области при давлениях свыше 4 Па. Для оценки зависимости экстинкции от температуры проводили съемку спектров ненасыщенного пара. Изменение оптической плотности от температуры в исследуемом температурном интервале было ниже погрешности измерения оптической плотности спектрофотометра (2%). По необратимым изменениям в спектре ненасыщенного пара определены температуры разложения ураноцена, тороцена (680K) I, I' -ди-*n*-бутилураноцена (620K). В случае термолиза I, I' -ди-*n*-бутилураноцена образуются соединения, устойчивые при температуре распада исходного вещества, спектры которых содержат характерную для ураноценов группу линий, но смещенных в коротковолновую область по сравнению с I, I' -дибутилураноценом: т.е. термораспад начинается с боковой цепи с образованием производных ураноцена. Энтальпии парообразования, полученные по температурной зависимости поглощения, для ураноцена, тороцена, I, I' -диэтилураноцена, моно-*n*-бутилураноцена приведены в табл. I. В качестве примера на рис. 8 приведен спектр газовой фазы моно-*n*-бутилураноцена

При анализе полученных данных по летучести R-замещенных ураноценов мы - как и в случае ферроценов - сделали допущение о примерном равенстве численных значений постоянных для расчета $\Delta_v H(T)$ алкилбензолов и аниона $C_8H_7-R^{-2}$. Таблица I демонстрирует хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений энтальпий испарения для производных $(C_8H_7R)_2U$, где R - алкильный радикал. Как видно из таблицы с увеличением углеводородной части молекулы ураноценов энтальпия парообразования повышается, что обусловлено соответствующим ростом числа межмолекулярных контактов $R...R'$. Инкремент энтальпии сублимации CN -группы в ураноценах $-7,0 \pm 0,2$ кДж.моль⁻¹ - близок к таковым для циклопентаденильных.

Экспериментальные и расчетные значения энтальпий парообразования некоторых ураноценов, кДж.моль⁻¹ Таблица I

Соединение	$\Delta_{SV} H^\circ (T)$ эксп.		$\Delta_V H^\circ (T)$ расч.		
	$\Delta_S H^\circ (T)$	$\Delta_V H^\circ (T)$	1	2	3
U(C ₈ H ₈) ₂	а) 126,6±4,0 б) 118,7±2,5 в) 120,3±3,0		83,6	84,9	76,4
Th(C ₈ H ₈) ₂	а) 100,6±2,5 б) 121,8±3,3 в) 119,3±3,1				
U(C ₈ H ₇ CH ₃) ₂		а) 86,5±0,7	85,6	91,2	87,0
U(C ₈ H ₇ C ₂ H ₅) ₂		в) 90,7±3,0	104,0		96,5
U(C ₈ H ₇ C ₄ H ₉ ⁿ) ₂	145,5±1,5 б) 133,6±4,0	а) 115,6±1,5 б) 110,9±4,0	124,1	113,4	
U(C ₈ H ₈)(C ₄ H ₇ C ₄ H ₉)	115,6±6,1	а) 72,1±2,3 в) 92,9±4,6	103,6		100,6

- а - манометр Бурдоца; б - масс-спектрометрия;
 в - спектрофотометрия;
 1 - расчет по атомам с учетом первого окружения;
 2 - расчет по связям с учетом первого окружения;
 3 - как опорные использовали значения энтальпий испарения для I, I' -ди-н-бутилураноцена.

бисареновых, фенильных соединений, а также бензола и дифенила. Это еще раз указывает на сходство в характере ММВ для этих соединений и является дополнительным аргументом, подтверждающим тот факт, что циклооктатетраеновый дианон является бензолподобной π-системой, вносящей определяющий вклад в ММВ.

Энергии связи металл-лиганд в ураноцене, тороцене, I, I' -ди-н-бутилураноцене определены путем сжигания веществ в парафине в стационарной калориметрической бомбе. Для измерения энтальпии сгорания использован калориметр В-08 конструкции ВНИИ метрологии им. Д.И.Менделеева с некоторыми усовершенствованиями, которые обеспечивали воспроизводимость результатов не хуже 0.01%.

Полученные значения стандартной энтальпии сгорания исследованных соединений относятся к реакции сгорания тороцена и ураноценов до

Рис.8. Спектр газовой фазы
моно-н-бутилураноцена
(T=600K)

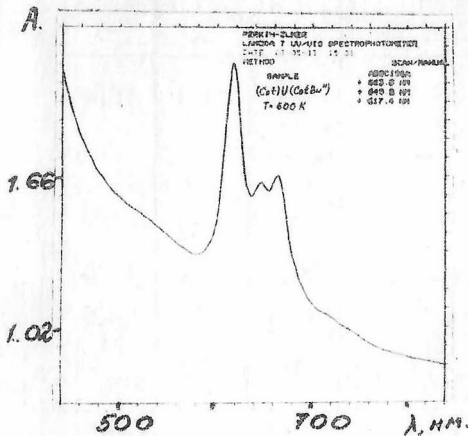
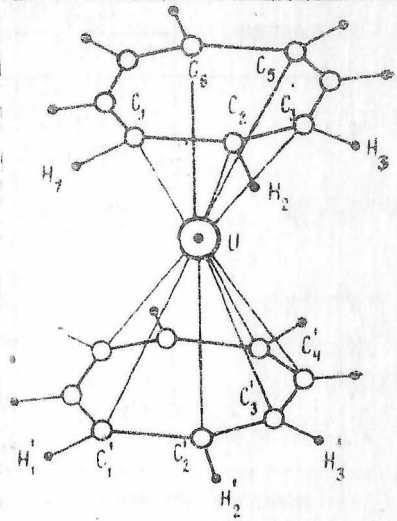


Рис.9. Модель молекулы ураноцена.
Расстояние между
плоскостями колец-3,84Å.



CO_2 (г), H_2O (ж) и ThO_2 (к) или U_3O_8 (к) соответственно. Как видно из табл.2, средняя энергия диссоциации связи $\text{Th}-\text{C}_8\text{H}_8$ на 63кДж больше чем $D(\text{U}-\text{C}_8\text{H}_8)$. (отметим, что энтальпия атомизации $\Delta H_f^\circ(\text{Th}, \text{г})$ на ~58 кДж. больше таковой для урана). ; связь металл-лиганд в тороцене и ураноцене самая прочная среди всех известных сэндвичевых комплексов. Однако она слабее средней энергии диссоциации связи углерод-углерод в циклооктатетраене, (наша оценка- 557кДж.моль⁻¹), и близка к энергии диссоциации связи углерод-водород (457 кДж.моль⁻¹ - в предположении равенства энергии диссоциации связей $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$ и $\text{C}_8\text{H}_7^2--\text{H}$). Таким образом, результаты определения внутримолекулярных термодинамических характеристик ураноцена и тороцена согласуются с выводом, сделанным на основании сопоставления приблизительно равных (680-683К) температур начала термического разложения соединений, а именно: определяющим фактором термической дестабилизации молекул служит энергия связи углерод-водород; ферроцен также разлагается при T= 680К, что позволяет сделать аналогичный вывод. Влияние алкильного заместителя в циклооктатетраеновом кольце на $D(\text{U}-\text{лиганд})$ находится в пределах ошибки ее экспериментального определения.

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$,
образования $\Delta_f H^\circ$ и средняя энергия
диссоциации связи актиноидциклооктатетраен D; 298,15K

Таблица 2.

Соединение	$-\Delta_c H^\circ$ (к), кДж.моль	$\Delta_f H^\circ$ (к), кДж.моль	$\Delta_f H^\circ$ (г), кДж.моль	$D(M-CeN_8)$, кДж.моль
$Th(C_8H_8)_2$	9898±17	89±17	201±8	494±9
$U(C_8H_8)_2$	9906±19	131±15	273±17	431±11
$U(C_8H_7O_4N_9)_2$	15177±	-32±21	115±21	417±13

Строение молекулы ураноцена (рис.9, табл.3).

Упаковка по типу молекулярного кристалла, плоскопараллельность слоев предполагают реализацию максимально возможного при плотной упаковке числа контактов. Энергетические характеристики перехода ураноцена и его аналогов в газовую фазу позволяют также предполагать, что конформационные изменения соединений в рассматриваемом ряду при этом незначительны. Для подтверждения упомянутых выводов проведено исследование строения молекулы $U(C_8H_8)_2$, которое выполнено на установке ЭЛПРИМ в Институте высоких температур АН СССР. Полученные значения междядерных расстояний (в пределах погрешностей, совпадающих со средним и равновесными значениями) и среднеквадратичных амплитуд позволяют надежно установить некоторые существенные особенности строения молекулы ураноцена. Во-первых, дополнить совокупность доказательств об ароматичности восьмичленного кольца, о чем свидетельствуют значения $R(C_1C_1)$ и $l(C_1C_2)$ (таблица 3). Внутреннее самосогласование значений $R(C_1C_2)$, $R(C_1C_3)$, $R(C_1C_4)$ и $R(C_1C_5)$ идентифицирует плоское строение кольца C_8H_8 ; валентный угол $\alpha_q(C_1C_2C_3)=135(2)^\circ$. Во-вторых, значения величин $R(C_1C_1)$, $R(C_1C_2)$, $R(C_1C_4)$ и $R(C_1C_5)$ свидетельствуют о параллельном и симметричном расположении колец C_8H_8 относительно друг друга (точечная группа симметрии молекулы D_{2h}). В-третьих, структурные облики по величине: в кристалле $R(Uc)=2.647(4) \text{ \AA}$, $R(C_1C_1)=1.392(3) \text{ \AA}$, $R(C_1C_4)=3.847(10) \text{ \AA}$ и $\alpha(CCC)_{\text{уср}}=135.0(7)^\circ$. Степень заполнения координационной сферы атома урана, исходя из полученных экспериментальных данных, составляет 90,4% при $n=2,74$.

Таблица 3.

Параметры геометрической конфигурации (\AA)
и величины среднеквадратических амплитуд (\AA)
ураноцена ($T_{\text{эксн}}=570\text{K}$)

Тип рас- стояния	UC	UH	C_1C_2	C_1C_3	C_1C_4	C_1C_5
га	2,665(5)	3,49(5)	1,385(3)	2,56(1)	3,32(3)	3,61(3)
1	0,20(1)	0,17(3)	0,101(8)	0,12(3)	0,14(3)	0,15(3)
Тип рас- стояния	$C_1C'_1$	$C_1C'_2$	$C_1C'_3$	$C_1C'_4$	$C_1C'_5$	CH
га	3,91(1)	4,15(5) ^x	4,68(5)	5,15(5)	5,32(5) ^x	1,09(1) ^x
1	0,16(2)	0,15(5) ^x	0,17(4)	0,20(5) ^x	0,20(5) ^x	0,10(2) ^x

^x/Принятые значения в процессе МНК-анализа не варьировались

Парообразование UCr_3 , UCr_4 , UCr_3Cl , $UCrCl_3$, UCr_3OvU^n : давление паров в равновесии с твердой фазой изучали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. Анализ масс-спектра показал, что насыщенный пар над исследованными соединениями состоит из мономерных молекул (незначительного количества димерных $(UCr_3)_2$ - молекул при сублимации UCr_3). UCr_3 сублимирует конгруэнтно. Абсолютная величина давления при $T=427\text{K}$ составила $3,81 \cdot 10^{-3}\text{Па}$. $\Delta_s H^\circ(UCr_3) = 114,6 \pm 4,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\lg P_{UCr_3}(\text{Па}) = -5990 \pm 220/T + (11,62 \pm 0,11) \quad (397 \leq T \leq 459\text{K}). \quad (14).$$

Наличие в газовой фазе над UCr_4 молекул UCr_3 , Cr' указывает на его частичное разложение в процессе сублимации. С целью доказательства наличия в паре радикала Cr' был проведен независимый эксперимент по испарению UCr_4 в присутствии карбонильного железа. При $T=380\text{K}$ в масс-спектре газовой фазы зафиксировано присутствие молекул $FeCr_2$. При $T=427\text{K}$: $P_{UCr_4} = 2,3 \cdot 10^{-3}\text{Па}$, $P_{UCr_3} = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{Па}$, $P_{Cr'} = 2,3 \cdot 10^{-3}\text{Па}$. Величина энтальпии сублимации UCr_4 , рассчитанная по 2-му закону термодинамики, составила $119,2 \pm 11,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтальпия реакции диспропорционирования UCr_4 равна $138,5 \pm 11,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

UCr_3Cl сублимирует конгруэнтно; абсолютное давление пара при

$T=425\text{K}$ равно $2,35 \cdot 10^{-3}$ Па. $\Delta_S H^\circ (\text{UCr}_3\text{Cl}) = 110,0 \pm 10,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\lg P_{\text{UCr}_3\text{Cl}} (\text{Па}) = -5798 + 550/T + (12,03 \pm 0,12) \quad (360 \leq T \leq 407\text{K}) \quad (15)$$

UCrCl_3 разлагается с выделением в газовую фазу набора летучих углеводородов. Конечным продуктом разложения является твердый UCl_3 , который, в свою очередь, при температурах выше 700K сублимирует и диспропорционирует с образованием газообразных UCl_3 , UCl_4 и урана. Таким образом, замена одного лиганда Cr на хлор в UCr_4 повышает летучесть и термостабильность замещенного комплекса. Дальнейший ввод атомов хлора приводит к понижению летучести и термической устойчивости соединений.

UCr_3OBU^n : над трис(циклопентадиенил)бутоксидом урана присутствуют только молекулы UCr_3OBU^n . Давление пара $4,53 \cdot 10^{-3}$ Па ($T=368\text{K}$). $\Delta_S H^\circ (353\text{K}) = 95,9 \pm 3,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\lg P_{\text{UCr}_3\text{OBU}^n} (\text{Па}) = -(5010 \pm 199)/T + (11,28 \pm 0,3); \quad (313 \leq T \leq 380\text{K}). \quad (16)$$

Энтальпия плавления UCr_3OBU^n ($396, \pm 0,5\text{K}$) равна $18,4 \pm 1,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Анализ энтальпий парообразования, в том числе примерное равенство экспериментальных величин и таковых, полученных в предположении реализации ММВ всех СН-групп, свидетельствует, что основной (определяющий) вклад в энтальпию испарения комплексов трис(циклопентадиенил)урана(IV) вносят Cr-фрагменты молекул. В Cr_3UOBU^n наблюдается частичное экранирование СН-фрагментов и участие в ММВ BU^n -группы, то есть потенциально возможное значение энтальпии парообразования ниже наблюдаемого; скорее всего атом кислорода OBU^n -группы не принимает участия в межмолекулярных взаимодействиях, занимая внутреннюю область координационной сферы.

3. β -дикетонаты урана (IV)

Выбор объектов для экспериментальных исследований обоснован следующим образом: целесообразностью исследования ацетилацетоната (2,4-пентандионата) урана (IV) - $\text{U}(\text{AA})_4$, по непонятным причинам обойденного вниманием; трифтор (I,I,I,-трифтор-2,4-пентандионат)- и гексафтор (I,I,I,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионат) ацетилацетонатов урана - $\text{U}(\text{TFA})_4$ и $\text{U}(\text{GFA})_4$, как соединений с потенциально минимальными значениями $\Delta_S H(T)$; β -дикетонатов урана с перспективными в научном и практическом плане лигандами Н-ОДПМ (2,6,6-триметил-2-метокси-3,5-гептандион) и Н-ОПМ (2,6-диметил-2-метокси-3,5-гептандион).

В главе обсуждены методы синтеза хелатов урана (IV), основная

внимание при получении которых уделено отработке методов синтеза с приемлемым выходом с обязательным использованием в качестве финишной стадии препаративной сублимации (дистилляции). Метод получения β -дикетонатов урана (IV) обменной реакцией тетрахлорида или тетраацетата урана с соответствующим β -дикетонатом калия в водной среде с последующей экстракцией и сублимацией позволяет получать качественные образцы с выходом не хуже 65%. Спектрофотометрическим методом исследована стабильность насыщенных растворов $U(AA)_4$ в эфире, изо-пропиловом спирте (нестабильны), воде (стабильны) от времени ($\tau_{\text{макс}}=150\text{мин.}$); по спектральным данным растворимость в воде и изо-пропиловом спирте приблизительно одинакова, в эфире в 3-4 раза выше. Кинетическая устойчивость β -дикетонатов урана (IV) к кислороду и влаге воздуха, вероятно, связана с высокой степенью заполнения координационной сферы атома урана.

Парообразование β -дикетонатов урана (IV)

Попытки измерить равновесное давление пара $U(AA)_4$ над расплавом с применением мембранного нуль-манометра оказались безуспешными, т.к. образец разлагается уже при 433К. Все это можно отнести и к другим β -дикетонатам урана (IV). Поэтому исследование их процессов парообразования в настоящей работе проводилось только эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным контролем состава газовой фазы. Анализ масс-спектров показал, что в насыщенном паре над β -дикетонатами урана присутствуют только мономерные молекулы соединения, сублимация в изученных интервалах температур протекает конгруэнтно и без заметного разложения.

Полученные значения $\Delta_S H^\circ(T)$ приблизительно соответствуют 298,15К.

$U(AA)_4$. Абсолютная величина давления пара молекул, рассчитанная по уравнению Герца-Кнудсена, составила $2,83 \cdot 10^{-1} \text{Па}$ при $T=390\text{К}$.

$$\Delta_S H^\circ(T) = 148,1 \pm 4,6 \text{ кДж.моль}^{-1}.$$

$$\lg P U(AA)_4 (\text{Па}) = (19,8 \pm 0,3) - (7740 \pm 240)/T \quad (312-375\text{К}) \quad (17)$$

$U(AA)_4$ плавится при $452, \pm 1,0 \text{ К}$ без заметного разложения

$$\Delta_m H^\circ [U(AA)_4, 298,15\text{К}] \approx \Delta_m H^\circ [U(AA)_4, 452,15\text{К}] = 31,1 \pm 1,2 \text{ кДж.моль}^{-1}.$$

Исследование $Hf(AA)_4$, проведенное нами в аналогичных условиях дало:

$$\lg P Hf(AA)_4 (\text{Па}) = 18,35 \pm 0,05 - (7290 \pm 570)/T \quad (340-410\text{К}) \quad (18)$$

$$\Delta_S H^\circ(T) = 139,6 \pm 11 \text{ кДж.моль}^{-1}.$$

$U(OДПМ)_4$. Среднее значение энтальпии сублимации $\Delta_S H^\circ [U(OДПМ)_4, 387-428 \text{ К}] = 160,7 \pm 6,3 \text{ кДж.моль}^{-1}$.

Энтальпия плавления равна $24,3 \pm 0,3$ кДж.моль⁻¹ (445,15 ± 1,5К.).

$U(\text{ОПМ})_4$: Абсолютное значение давления пара $U(\text{ОПМ})_4$ составило $0,99 \cdot 10^{-3}$ Па при 399К.

$\Delta_S H^\circ [U(\text{ОПМ})_4, 344-377\text{К}] = 121,7 \pm 18,4$ кДж.моль⁻¹. $U(\text{ОПМ})_4$ плавится при 379,15К; энтальпия плавления равна $12,7 \pm 0,2$ кДж.моль⁻¹.

$U(\text{ТФА})_4$: Абсолютное значение давления пара $U(\text{ТФА})_4$ при $T=360\text{К}$ равно $2,75 \cdot 10^{-2}$ Па. $\Delta_S H^\circ [U(\text{ТФА})_4, 324-370\text{К}] = 136,8 \pm 5,3$ кДж.моль⁻¹.

$$\lg P(\text{Па}) = -7150 \pm 280/T + 18,33 \pm 0,77 \quad (320 \leq T \leq 370\text{К}) \quad (19)$$

$$U(\text{ТФА})_4 \cdot \lg(P, \text{Па}) = -(4760 \pm 720)/T + 14,7 \pm 0,1 \quad (286-320\text{К}). \quad (20)$$

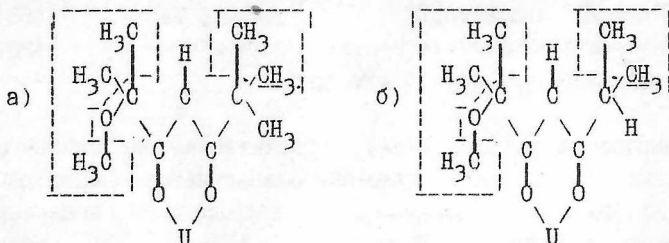
$$\Delta_S H^\circ [U(\text{ТФА})_4, 286-320\text{К}] = 91,5 \pm 13,5 \text{ кДж.моль}^{-1}.$$

Величина энтальпии испарения $U(\text{АА})_4$, рассчитанная на основании экспериментальных данных для трис-ацетилацетонатов переходных металлов (усредненный инкремент энтальпии испарения ацетилацетонатной группы - $27,5 \pm 2,0$ кДж.моль⁻¹), и равная $110,0 \pm 8,0$ кДж.моль⁻¹ - согласуется в пределах погрешности эксперимента с полученной нами экспериментальным путем ($117,5 \pm 5,8$ кДж.моль⁻¹). Следовательно, для $U(\text{АА})_4$ в жидкой фазе характерны те же типы межмолекулярных взаимодействий, что и для трис-ацетилацетонатных производных переходных металлов, сохраняющиеся при переходе из твердого состояния в жидкое. Экспериментальные значения энтальпии сублимации

вида $M(\text{АА})_4$, где $M = \text{U, Np, Ce, Zr, Hf, Th}$, скорректированы к усредненному значению $149, \pm 5,0$ кДж.моль⁻¹, полученному для ацетилацетонатов циркония, урана и гафния. Энтальпия испарения $U(\text{ДПМ})_4$ (Н-ДПМ - 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион) и его структурных аналогов может быть оценена величиной $102,0 \pm 10$ кДж.моль⁻¹. По энтальпиям испарения $M(\text{ФОД})_3$ (Н-ФОД - 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандион) и $M(\text{ФОД})_4$ рассчитан усредненный инкремент испарения для ФОД-группы ($19,5 \pm 0,3$ кДж.моль⁻¹) и оценена энтальпия испарения $M(\text{ФОД})_4$ - $78,1 \pm 1,4$ кДж.моль⁻¹. Значение энтальпии сублимации $U(\text{ТФА})_4$ ($136,8 \pm 5,3$ кДж.моль⁻¹) близко к таковым для $Zr(\text{ТФА})_4$ ($126,3 \pm 1,8$ кДж.моль⁻¹) и $Hf(\text{ТФА})_4$ ($129,6 \pm 3,7$ кДж.моль⁻¹). В рамках этого класса соединений энтальпия сублимации очевидно минимальна для гексафторацетилацетоната урана (IV) - $91,5$ кДж.моль⁻¹. Дальнейшее развитие углеводородной (фторуглеводородной) периферии должно приводить к увеличению числа межмолекулярных контактов и, следовательно, росту энтальпии парообразования. газделение

изоструктурных ацетилацетонатов церия, циркония, гафния, тория, урана, нептуния и плутония через переходы "конденсированная фаза - пар" неэффективно, ввиду близости параметров парообразования указанных соединений.

На основании анализа энтальпий испарения $U(OДПМ)_4$ (а) и $U(ОПМ)_4$ (б) выделены фрагменты молекул, участие которых в ММВ наиболее вероятно (соединения синтезированы и исследованы впервые):



Проанализированы имеющиеся экспериментальные данные для одного из наиболее летучих урансодержащих β -дикетонатов - $UO_2(ГФА)_2ТГФ$. Величина энтальпии испарения ($55,4 \text{ кДж.моль}^{-1}$) соответствует вкладом фторуглеродной периферии и CH_2 -фрагментов ТГФ. Расчет степени экранирования координационной сферы ц.а. иллюстрирован

энтальпий $\approx 2A$ от ц.а. реализуется плотная упаковка лигандов вокруг атома урана, $R \approx 95\%$, т.е. соединение координационно-насыщено; подобный анализ проведен и для ряда других β -дикетонатов урана.

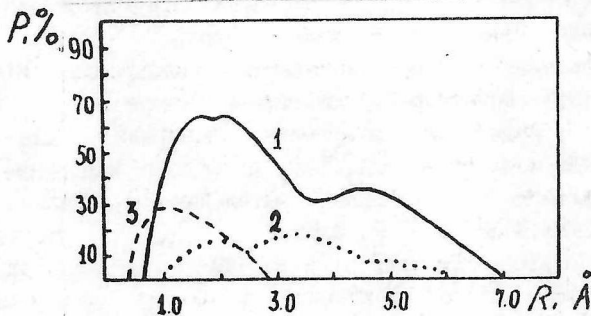


Рис.10. Зависимость степени заполнения координационной сферы $P(\%)$ от расстояния до ц.а. для $[UO_2(ГФА)_2ТГФ]$: 1 - ГФА₂; 2 - ТГФ; 3 - атомы кислорода уранильной группы.

Таблица 4.

Расчетные значения энтальпий плавления для некоторых ацетилацетонатов металлов

Соединение	$V_m, \text{Å}^3$	$T_{пл}, \text{K}$	$\Delta_m H^\circ (T), \text{кДж. моль}^{-1}$
Zr(AA) ₄	570,0	467	31,2(33,7±2,5, эксп.)
Hf(AA) ₄	569,5	466	31,1
U(AA) ₄	602,8	449	31,1±1,2(опорные данные)
Th(AA) ₄	611,3	444	31,5
Np(AA) ₄		448	31,3
Pu(AA) ₄		443-446	31,3

Для чисто органической системы, позиционное разупорядочение вносит вклад (12,5 Дж/моль.град) в энтропию плавления, а вклад ориентационного разупорядочения пропорционален объему молекул:

$\Delta_m H^\circ = (12,5 + \alpha V_m) \cdot T_m (2I)$, где $\Delta_m H^\circ$ - энтальпия плавления, Дж.моль⁻¹;

V_m - объем молекулы, Å³; α - коэффициент пропорциональности.

Для U(AA)₄ α оказывается равным 0,0954. Принимая α постоянным для изоструктурных β -дикетонатов Zr, Hf, Th, U получаем, что энтальпии плавления, рассчитанные по уравнению 2I не отличаются более, чем на 0,4 кДж.моль⁻¹ (Таблица 4). Увеличение V_m сказывается только на уменьшении температуры плавления, т.е. применение этой зависимости для β -дикетонатов позволяет как получить более надежные значения энтальпий плавления, так и рассчитывать или корректировать значения температур плавления.

По энтальпиям образования газообразных веществ $\Delta_m H^\circ (г)$, рассчитаны средние энтальпии разрыва соответствующих связей металл-лиганд (D) в ацетилацетонатах урана, циркония и гафния. Полученные значения суммированы в таблице 5.

Как D(Hf-O), так и D(Zr-O) в ацетилацетонатных комплексах гафния и циркония приблизительно в два раза меньше значений энтальпий разрыва тех же связей в соединениях Hf(OC₃H₇)₄ и Zr(OC₃H₇)₄ соответственно, для которых D(Hf-O) = 130±2 и D(Zr-O) = 126±2 ккал/моль. Это означает, что координация атомом гафния

Таблица 5
Энтальпии разрыва связей металл-лиганд в изученных соединениях

Соединение	Связь	D	
		ккал/моль	кДж/моль
$Zr(C_5H_7O_2)_4$	Zr-O	60±2	251±8
$Hf(C_5H_7O_2)_4$	Hf-O	60±1	251±4
$U(C_5H_7C_2)_4$	U-O	56±1	234±4

или циркония двух атомов кислорода ацетилацетона не приводит к существенному увеличению суммарной энергии взаимодействия металла с кислородом по сравнению с энергией связи Hf-O и Zr-O при отсутствии координации со вторым атомом кислорода. Этот вывод можно распространить и на соответствующие координационно-насыщенные соединения урана. Исходя из того, что $U(AA)_4$ имеет сходство в строении лигандов с ацетилацетонатами циркония, гафния и тория, учитывая данные по термической стабильности $Zr(AA)_4$ и $Hf(AA)_4$, спектральные данные, значения средней энергии связи металл-лиганд $Zr(AA)_4$, $Hf(AA)_4$, $U(AA)_4$, полученные в данной работе, можно полагать, что $U(AA)_4$ наименее термостабилен в указанном ряду.

4. Алкоксиды урана

Летучие алкоксиды известны для соединений четырех, пяти и шестивалентного урана, т.е. спектр летучих соединений урана достаточно широк, причем способность пентаалкоксидов дистиллироваться и сублимироваться без разложения - уникальное свойство для соединений пятивалентного урана. Гомолептические алкоксиды четырехвалентного урана - координационно-ненасыщенные соединения. Соединения $U(V)$ имеют мономерное строение лишь с сильно разветвленными органическими радикалами. Алкоксиды урана(VI) - мономеры и являются удобными модельными объектами для исследования процессов парообразования с участием алкоксигрупп. Способы получения алкоксидов урана мало отличаются от таковых для алкоксидов элементов I-VI групп. В работе использован вариант синтеза $U(OMe)_6$ и $U(OEt)_6$ через гексафторид урана и

тетраалкоксисилан по модифицированной методике; $U(OCH_2CF_3)_6$ и $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$ получены обменной реакцией между UCl_6 и $NaOCH_2CF_3$ в хлористом метиле (аргон, 290К) и разделены фракционной дистилляцией; $U(OCH_2CF_3)_6$ выделено при 298К/1Па, $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$ - при 450К/1Па. Используемые методики селективны по отношению к летучим примесям, способным внести погрешность в тензиметрический эксперимент.

Парообразование алкоксидов урана.

В разделе обсуждены известные из литературы сведения о летучести, которые для большинства алкоксидов сводятся лишь к приведению температуры вакуумной сублимации. Параметры парообразования определены для $U(OEt)_6$, $U(OMe)_6$, $U(OCH_2CF_3)_6$, $U(OCH_2CF_2CF_2H)_6$, $U(OCH_2(CF_2)_3CF_2H)_6$; состав газовой фазы во всех случаях не контролировался.

Испарение $U(OMe)_6$ и $U(OEt)_6$ изучали спектрофотометрически в термостатируемой кювете на UV-VIS спектрофотометре Lambda-7. Коэффициенты экстинкции гексаметоксида и гексаэтоксида урана оказались близки: $\epsilon = (83 \pm 4) \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$U(OMe)_6: \lg P(\text{Па}) = (13,74 \pm 0,94) - (4150 \pm 330)/T \quad (330-360\text{К}) \quad (22)$$

$$U(OEt)_6: \lg P(\text{Па}) = (18,8 \pm 3,9) - (6300 \pm 1390)/T \quad (330-360\text{К}) \quad (23)$$

Расчетное давление гексаметоксида и гексаэтоксида урана при 363К составляет 200 и 27 Па, соответственно. Величина давления пара $U(OMe)_6$ коррелирует с давлением, оцененным при тензиметрических исследованиях ($\geq 160\text{Па}$).

$U(OCH_2CF_3)_6$, $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$.

Исследование процессов парообразования проводили эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения. Установлено, что в интервале 290-300К происходит испарение $U(OCH_2CF_3)_6$, а $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$ испаряется от 350 до 400К; масс-спектры комплексных молекул характеризуются большим количеством перегруппировочных ионов с образованием связей U-F, причем данное явление наиболее характерно для молекул $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$. Величины парциальных давлений молекул $U(OCH_2CF_3)_6$ и $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$: $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Па}/290\text{К}$ и $8,6 \cdot 10^{-2} \text{ Па}/390\text{К}$.

Для $[U(OCH_2CF_3)_5]_2$ (испарение):

$$\lg P(\text{Па}) = (17,8 \pm 0,5) - (7470 \pm 760)/T \quad (350-400\text{К}) \quad (24)$$

$$\Delta_{\text{в}} H [U(OCH_2CF_3)_5]_2 = 143,1 \pm 14,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Экспериментальные значения температуры плавления и энтальпий плавления и испарения (кДж.моль⁻¹)

$U(OCH_3)_6$ и $U(OC_2H_5)_6$

Соединение	T_m, K	$\Delta_m H(T)$	$\Delta_v H(T_1 - T_2)$
$U(OCH_3)_6$	346,9±1,0	23,9±1,8	79,1±6,3 (340-360K)
$U(OC_2H_5)_6$	211,4±1,0	46,7±4,2	119,7±26,4 (340-360K)

Интерпретация полученных результатов проведена с позиции структурно-термохимического подхода. Для $U(OMe)_6$ и $U(OEt)_6$ термохимически значимы все межмолекулярные контакты за исключением атома урана: расчетное значение энтальпии испарения $U(OMe)_6$ равно 85,3 кДж.моль⁻¹ (эксперимент 79,1±6,3 кДж.моль⁻¹); для $U(OEt)_6$ - 105,6 кДж.моль⁻¹ (119,7±26,4 кДж.моль⁻¹).

Проведен расчет геометрического строения $U(OCH_3)_6$, $U(OCH_2CH_3)_6$ и $U(OCH_2CF_3)_6$. В качестве исходных данных для расчета использовано, в частности, описание структуры $U(OCH_3)_6$. Рисунки иллюстрируют результаты расчетов степени заполнения координационной сферы вокруг атома урана. Для случая $U(OCH_3)_6$ при выбранных значениях радиусов Ван-дер-Ваальса (рис.11.) шесть атомов кислорода заполняют около 60% координационной сферы (плотная упаковка атомов кислорода достигается при $R_{ВДВ}=1,45\text{Å}$), CH_3 -группы - до 30%. Ситуация принципиально не меняется и для $U(OCH_2CH_3)_6$, т.е. атомы кислорода лиганда не экранированы R-группами. Эти результаты соответствуют итогам расчета числа и типов межмолекулярных контактов $U(OCH_3)_6$ и $U(OC_2H_5)_6$: возможна реализация контактов всех атомов, за исключением атома урана, что подтверждает результаты анализа величин энтальпий испарения, в том числе наблюдаемое уменьшение летучести гексаалкоксидов урана в последовательности $R=CH_3 > C_2H_5 > n-C_3H_7 > n-C_4H_9$. Расчет степени заполнения координационной сферы для $U(OCH_2CF_3)_6$ (рис.12) не исключает возможности межмолекулярного взаимодействия с участием атомов фтора, кислорода и групп CH_2 , что подтверждается вычислением типов межмолекулярных

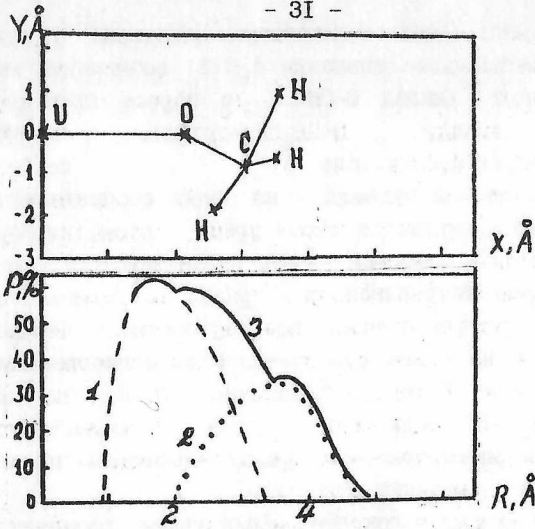


Рис.11. Зависимость степени заполнения координационной сферы ц.а.(U), $p(\%)$ от расстояния (Å): $U(OCH_3)_6$.
1 - кислород; 2 - CH_3 -группы; 3 - $(OCH_3)_6$

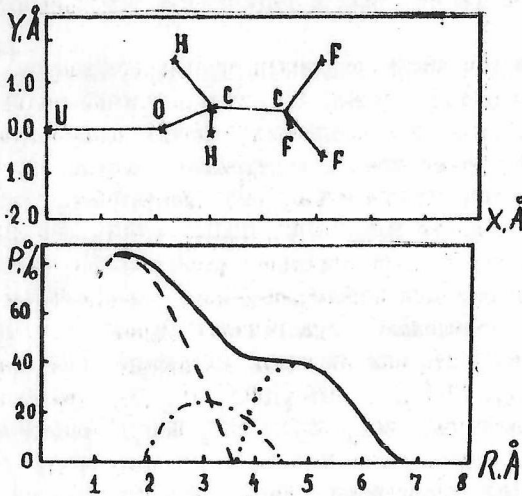


Рис.12. Зависимость степени заполнения координационной сферы ц.а.(U), $p(\%)$ от расстояния (Å): $U(OCH_2CF_3)_6$.

контактов между атомами двух идентичных модельных структур $U(OCH_2CF_3)_6$. Тогда максимальное значение $\Delta_v H(T)$ соединения может достигать $105,6 \text{ кДж.моль}^{-1}$ (вклад $O-CH_2CF_3$ в первом приближении принят равным вкладу $O-CH_2CH_3$ -группы). Значение $\Delta_v H(T) [U(OC_2CF_3)_5]_2 (I43, I \pm I4, 6 \text{ кДж.моль}^{-1})$ позволяет предположить, что часть атомов лиганда - из общих соображений это должны быть атомы первого окружения атома урана - атомы кислорода - экранированы от участия в межмолекулярном взаимодействии.

Летучесть гомолептических тетраалкоксидов урана, как и можно было ожидать, возрастает с ростом степени координационного насыщения центрального атома. Тем не менее существенной деполимеризации не наблюдается даже для $OC(CF_3)_3$ -радикалов. Тогда энтальпия испарения $U[OC(CF_3)_3]_4 \gg 75 \text{ кДж.моль}^{-1}$, т.е. гомолептические тетраалкоксиды урана в рассматриваемых рядах несомненно наименее летучи, хотя и наиболее термически стабильны.

Энергия связи металл-лиганд в гексаметоксиде урана, рассчитана по данным определения $\Delta_n^{\circ} = -4202,8 \pm 21,3 \text{ кДж/моль}$, с учетом $\Delta_n^{\circ} = 102,9 \pm 8,4 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_n^{\circ} = -1819,2 \pm 22,2 \text{ кДж/моль}$.: $D(U-OCH_3) = 95,8 \pm 1,7 \text{ кДж/моль}$. Величины энтальпии сублимации соединения и средней энергии связи металл-лиганд близки между собой и согласуются с фактом его низкой термической устойчивости.

5. Галогениды урана (в том числе координационно-ненасыщенные).

В гомолептических галогенидах урана, за явным исключением UF_6 и UCl_6 , на процессы паробразования соединений значительное влияние оказывает ММВ с участием атома урана, понижающее летучесть. Тем не менее для большинства галогенидов она достаточна, чтобы проводить очистку через газовую фазу: $[UCl_5(U_2Cl_{10}), UCl_4, UBr_4, UI_4]$. Несомненный теоретический, а при наличии достаточного массива данных о химическом и физико-химическом поведении - и практический интерес представляют смешанные галогениды урана. Нами синтезированы и в разной степени изучены следующие галогениды урана: $UCl_6, UCl_5, UCl_4, ThCl_4, UBr_4, UBr_3, UI_4, UI_3$, смешанные галогениды урана в системах UCl_4-UF_4, UCl_4-UBr_4 ; определены термодинамические характеристики перехода в газовую фазу ряда соединений. Для некоторых соединений ($UBr_4, UBr_3, UI_4, UI_3, UOCl_3$) изучено строение молекул (в газовой фазе). В главе последовательно описывается синтез соединений, изучение их термодинамических и структурных характеристик.

UCl_6 UCl_5 получены по реакции закиси-окиси урана с хлором и четыреххлористым углеродом в присутствии активированного угля; тетрахлорид урана - по реакции газообразного четыреххлористого углерода с диоксидом урана; синтез UF_4 , UF_3 , UCl_4 , UCl_3 проводили путем прямого взаимодействия урана и галогена; масс-спектрометрическое исследование (камера Кнудсена) нестожденных образцов при получении иодида урана (III) показало наличие в них, наряду с ожидаемыми UCl_3 и UCl_4 , продукта брутто формулы UCl_5 (содержание UCl_3 более 95 мас.%). Отжиг образцов после синтеза (840К, 24ч) давал UCl_3 (>99%). Таким образом, не исключено образование как термически нестабильного аддукта $UCl_3 \cdot I_2$, так и высшего галогенида урана UCl_5 ; UF_2Cl_2 и UF_3Cl синтезировали по реакциям между уранилфторидом и четыреххлористым углеродом; синтез $UFCl_3$ проводили сплавлением тетрагалогенидов урана UF_4-UCl_4 в соотношении 1:3 в вакуированной кварцевой ампуле; хлорбромиды урана получены сплавлением тетрабромидом и тетрахлоридом урана в стехиометрических соотношениях.

Парообразование галогенидов урана исследовано диффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным контролем состава газовой фазы. Гексахлорид урана. Процесс парообразования гексахлорида урана протекает конгруэнтно без заметного термического разложения. При $T=285K, 320K, 353K$ парциальные давления UCl_6 равны $1,66 \cdot 10^{-2} Pa, 6,21 \cdot 10^{-1} Pa, 5,71 Pa$. В качестве рекомендованной величины энтальпии сублимации предложена средняя арифметическая из данных по 2-му и 3-му законам термодинамики $\Delta_S H^\circ(T) = 78,2 \pm 5,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\lg P_{Pa} = (4090,4 \pm 260)/T + (12,5 \pm 0,2) \quad (285 \leq T \leq 255 \text{ K}) \quad (25).$$

Гексахлорид урана в интервале температур 285-353К (350К - температура препаративной сублимации) термически устойчив.

UCl_4 . Давление пара UCl_4 , рассчитанное по уравнению Герца-Кнудсена, составило $2,1 \cdot 10^{-1} Pa$. $\Delta_S H^\circ(UCl_4, k, 550-670K) = 198,7 \pm 5,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Бинарную систему UCl_4-UF_4 начального состава *5,25,50 и 70 мол.% UF_4 исследовали в температурном интервале 550-1045К. Преобладание тетрахлорида урана в парах говорит о нестационарном составе конденсированной фазы в процессе сублимации, смещающемся к тетрафториду урана через составы $UCl_3F, UCl_2F_2, UClF_3$. Различные условия сублимации в сочетании с данными по масс-спектрометрическому исследованию UCl_4 и UF_4 позволили расшифровать суммарный масс-спектр газовой фазы над изучаемой системой и получить энтальпии сублимации хлорфторидов урана.

Таблица 6.

Парциальные давления компонентов насыщенного пара над двухкомпонентной системой UCl_4-UF_4 (Па)

Состав	P_{UCl_4}	$P_{UCl_3F} \cdot 10^3$	$P_{UCl_2F_2} \cdot 10^4$	P_{UClF_3}	P_{UF_4}	T, K
$[UCl_4+UCl_3F]$	1,04	7,7	-	-	-	668
$[UF_3Cl+UCl_2F_2]$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	7,7	2,4	-	-	668
$[UCl_2F_2+UClF_3]$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	22	13	-	-	720
$[UClF_3+UF_4]$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	6,2	8,1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	741

Энтальпии гетерогенных реакций (кДж.моль⁻¹)

Номер реакции	Реакция	$\Delta_S H^\circ$ (298,15K)	$\lg P$ (Па) = -A/T+B	
			A	B
(28)	$UCl_4(т) = UCl_4(г)$	211,7±6,0	10,38	15,55
(29)	$UCl_3F(т) = UCl_3F(г)$	231,2±13,7	11,78	16,10
(30)	$UCl_2F_2(т) = UCl_2F_2(г)$	256,1±23,6	13,07	15,32
(31)	$UClF_3(т) = UClF_3(г)$	283,7±23,6	14,42	14,51
(32)	$UF_4(т) = UF_4(г)$	313,0±4,1	15,69	14,90

В табл. 6 приведены энтальпии гетерогенных реакций парообразования соединений в системе UCl_4-UF_4 . Для нахождения энтальпии сублимации по 3-му закону термодинамики использовали значения величин парциальных давлений $UCl_4, UCl_3F, UCl_2F_2, UClF_3, UF_4$ над областью $UClF_3(т)+UF_4(т)$ при T=800K:

$$UBr_4 \cdot \Delta_S H^\circ(UBr_4, 538-660K) = 184,9 \pm 1,7 \text{ кДж.моль}^{-1}$$

$$\lg P_{UBr_4} = -(9660)/T + (15,09 \pm 0,20)(538-660K) \quad (29); P_{UBr_4} = 6,04 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$$

при T=594K. Сублимация протекает конгруэнтно. Результаты исследования свидетельствуют о диспропорционировании UBr_3 в процессе парообразования. $P_{UBr_3} = 0,29$; $P_{UBr_4} = 0,13 \text{ Па}$ (1000K).

$$\Delta_S H^\circ(UBr_3, 940-1100K) = 259,4 \pm 6,7 \text{ кДж.моль}^{-1}$$

Температурные зависимости давления компонентов газовой фазы над

трибромидом урана (Па) имеют вид:

$$\lg^p \text{UBr}_3 = -(13550 \pm 350)/T + (13,01 \pm 0,2) \quad (9'0-1100\text{K}) \quad (33)$$

$$\lg^p \text{UBr}_4 = -(11280 \pm 500)/T + (10,40 \pm 0,1) \quad \text{---} \quad (34)$$

Изучен состав газовой фазы над системой $\text{UCl}_4\text{-UBr}_4$, начального состава 76 моль.% UCl_4 (615-731K). В масс-спектре, определяемом UCl_3Br , UCl_2Br_2 , UClBr_3 (за вычетом ионов, соответствующих UCl_4 и UBr_4) отсутствуют ионы UBr_3^+ , что указывает на отсутствие диссоциации UClBr_3 с отрывом атома хлора при ионизации молекул. Та же картина наблюдается и для UCl_2Br_2 , UCl_3Br . Давления паров компонентов над системой $\text{UCl}_4\text{-UBr}_4$ (табл.7) найдены по результатам калибровки эффузионной ячейки по UBr_4 , с использованием значений атомных сечений ионизации и правила аддитивности.

Таблица 7
Хлорбромиды урана.

Молекула	$P \cdot 10^4$ Па	Молекула	$P \cdot 10^4$ Па
UCl_4	6,7	UBr_3Cl	2,6
UCl_3Br	8,7	UBr_4	0,3
UCl_2Br_2	10,2		

Существенная разница в энергиях химической связи и высокая летучесть соединений позволяет считать их перспективными для синтеза разнолигандных соединений урана (IV), включающих заданное число атомов галогена.

Строение молекул UBr_4 , UCl_4 , UCl_3 , UFCl_3 , UCl_6 .

Синтез, изучение процессов парообразования галогенидов урана, позволили найти условия определения структур соответствующих молекул, так как расчет степени экранирования молекулярных гетеролептических комплексов невозможен без знания их геометрических параметров. Следует отметить, что анализ экспериментальной дифракционной картины UCl_3 показал наличие в рассеивающем объеме большого количества молекул иода. Результаты исследования свидетельствуют о пирамидальной конфигурации UCl_3 , C_{2v} геометрической конфигурации молекул тетрабромида и тетрахлорида урана, расщеплении расстояния уран-галоген в молекулах UBr_4 и UCl_4 .

Таблица 8.

Структурные параметры молекул \underline{UBr}_4 , \underline{UI}_4 , \underline{UI}_3 , \underline{UFCl}_3 , \underline{UCl}_6 .			
Соединение	среднее расстояние -уран-галоген, Å.	расстояния галоген-галоген, Å.	валентные углы, °.
\underline{UBr}_4	2.68(1)	Br...Br:3,5 Br...Br':4,11 Br...Br'':5,2	$\alpha_g(\text{BrUBr})=81$ $\beta_g(\text{Br'UBr})=100(1)$ $\gamma_g(\text{Br'UBr'})=150$
\underline{UI}_4	2.973(5)	I...I:3,96(12) I...I':4,79(1) I'...I'':5,38(20)	$\alpha_g(\text{IUI})=90(10)$ $\beta_g(\text{I'UI})=105(5)$
\underline{UI}_3	2,88(1)	I...I:3,98(3)	$\alpha_g=88,0(3)$ $\alpha_o(\text{IUI})=89(3)$
\underline{UFCl}_3	U-F, 1,88(10) U-Cl, 2,45(3)	F...Cl:2,99(10) Cl...Cl:4,36(10)	$\beta_g(\text{FUCl})=95(5)$ $\alpha_g(\text{ClUCl})=118(3)$

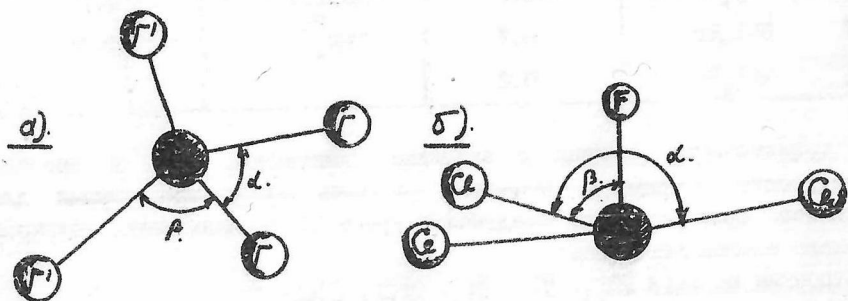


Рис.13.. Модели молекул : а) \underline{UBr}_4 , \underline{UI}_4 ; б) \underline{UFCl}_3 .

Молекула фторидтрихлорида урана имеет геометрическую конфигурацию треугольной пирамиды (точечная группа симметрии - C_{3v}), рис.16.

Значение межъядерного расстояния $r_g(\text{UF})$ в \underline{UFCl}_3 оказывается меньше среднего значения межъядерного расстояния $r_g(\text{UF})$ в молекуле \underline{UF}_4 , что подтверждает расщепление величин $r(\text{UF})$ в тетрафториде урана и его величину 0,06 Å. Значение межъядерного расстояния $r_g(\text{UCl})$ в \underline{UFCl}_3 достаточно близко к значению межъядерного расстояния $r_g(\text{UCl})$, в молекуле \underline{UCl}_4 , что

свидетельствует о сохранении свойств MO , ориентированных в экваториальной плоскости при переходе $UCl_4 \rightarrow UFCl_3$.

Определены частоты колебательного спектра изученных соединений. Расчет степени заполнения координационной сферы $\rho(\%)$ от расстояния, $R(\text{Å})$ для молекул галогенидов урана ($R_{\text{ВДВ}}$: F-1,33; Cl-1,7; Br-1,9; I-2,05Å.) показал, что экранирование координационной сферы достигается при расстоянии ц.а. -галоген 2А; степень координационного насыщения, реализуемая за счет атомов брома и иода, приблизительно одинакова; в этом случае полнота заполнения координационной сферы может составлять 60%, т.е. возможны ММВ вида уран-бром(иод), по крайней мере, с участием двух атомов галогена каждой из молекул. Знание свободной от координации области позволяет подобрать лиганд, экранирующий указанные взаимодействия, что при умеренном вкладе в энтальпию парообразования последнего делает возможным синтез координационно-насыщенных галогенидов урана с заданной летучестью.

6. Глубокая очистка урана и его соединений.

Высокочистые урансодержащие препараты.

В главе рассмотрены известные из литературы данные по анализу очищенных соединений урана и собственно урана на содержание основного компонента и микропримесей.

Радиоактивный распад приводит к накоплению примесей в высокочистом веществе: в идеально чистом природном уране с естественным составом изотопов накопление примесей будет обусловлено распадом изотопов ^{235}U и ^{234}U ; уже через месяц (к моменту анализа или применения) в таком уране накопится около $2 \cdot 10^{-9}$ мас.% примесей, т.е. можно полагать, что содержание примесей $\approx 10^{-10}$ мас.% в уране является предельным значением.

В работе рассмотрены пути глубокой очистки урансодержащих препаратов и сравнительная ценность для этой цели различных классов соединений урана. В частности, при очистке галогенидов урана необходимо учитывать существенное загрязняющее действие материала аппаратуры. Соединения урана с β -дикетонами безусловно представляют интерес для разделения координационно-насыщенных молекул, имеющих число лигандов отличное от такового для целевого элемента, причем для разделения, в том числе и препаративного.

может быть с успехом использована газовая хроматография. Разделение изовалентных по металлу примесей через газовую фазу без применения реагентов, селективно взаимодействующих с ц.а. или его первым окружением, представляется малоперспективной задачей. Гексаалкоксиды более эффективны при отделении от алкоксидов-примесей элементов, в степенях окисления, отличных от шести. В то же время, координационно-ненасыщенные пента- и тетраалкоксиды урана могут быть использованы для очистки от координационно-насыщенных алкоксидов - примесей (напр. циркония, гафния).

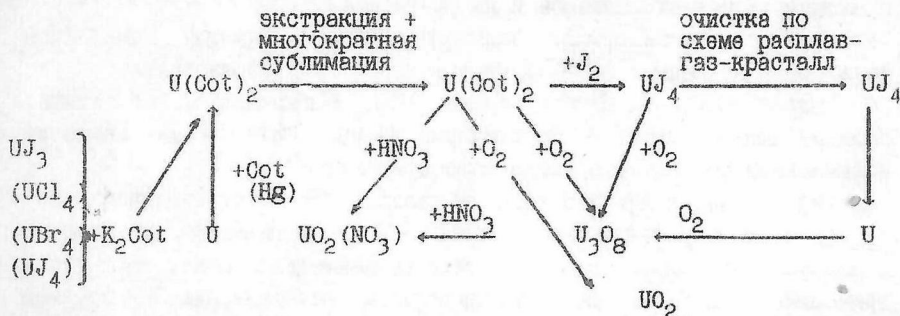
Сопоставление свойств летучих соединений урана показывает, что с точки зрения селективности синтеза, термостабильности, летучести и химической индивидуальности приоритет для целей глубокой очистки следует отдать ураноценам и среди них - собственно бисциклооктатетраурану.

Апробирована возможность получения высокочистых урансодержащих веществ через стадии синтеза ураноцена, экстракции соединения, его многократной возгонки и перевода в уранилнитрат (при растворении ураноцена в концентрированной HNO_3 наблюдали образование комплекса с переносом заряда с характерным для ураноцена набором полос в электронном спектре). Анализ уранилнитрата на примесный состав проводили на приборе ЭМАЛ-2 (ИХВВ АН СССР, г.Н.Новгород). По результатам анализа $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ на 22 элемента-примеси: образец, полученный из ураноцена, содержит $1,11 \cdot 10^{-2}$ ат.% примесей; дополнительная очистка экстракцией в бензоле уменьшила их содержание до $8,08 \cdot 10^{-3}$ ат.%; очистка экстракцией в бензоле и многократная сублимация в вакууме - до $2,02 \cdot 10^{-3}$ ат.% (причем содержание железа сохраняется постоянным, $1 \cdot 10^{-3}$ ат.%), что соответствует содержанию основного компонента $99,997 \pm 0,003$ мол.%. Содержание примесей в исходном веществе (уран) - более 0,7 ат.%

Наиболее высокочистый стандартный образец металлического урана (японский эталон урана JAERI-U₄): содержание металла превышает 99,995 мас.%. Другим, многократно проверенным, высокочистым препаратом является образец металла, полученный в США в New Brunswick Laboratory-, проанализирован кулонометрическим титрованием - $99,997 \pm 0,048$ мас.% основного вещества. Из высокочистых соединений урана в первую очередь надо отметить препарат тетрафторида урана Merck - 99,982 мас.%, закиси-окиси

урана U_3O_8 -НЕС(США), -99,94±0,02мас. %.

Используя стадии синтеза и очистки ураноценов, можно получить основные исходные высокочистые препараты урана: двуокись, закись-окись, уранилнитрат, иодид урана (IV) и металлический уран по апробированной нами схеме:



Вестигельная зонная перекристаллизация урана представляется на первый взгляд возможным и простым методом очистки металла от примесей, в связи с чем была использована методика зонного рафинирования урана с применением "продажных" урановых стержней и промышленных установок. По окончании зонной перекристаллизации на установке 0-701 содержание урана в образце увеличилось с 99,2 ат. % до 99,6 ат. %, как разность между 100 ат. % и суммой всех определяемых примесей. Наиболее эффективно удаляются микропримеси свинца, в меньшей степени - микропримеси кремния и меди. Вероятной причиной плохой устойчивости расплавленной зоны в случае урана является образование слоя соединений-примесей на поверхности.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

I. Исследование процессов паробразования летучих координационно-насыщенных соединений урана показало, что метод аддитивных схем и параметры паробразования, определенные для органических соединений, могут быть использованы для расчета энтальпий испарения координационно-насыщенных соединений. Доказано, что в тех соединениях, где координационное насыщение достигается за счет полиатомных лигандов, вклад центрального атома в значение $\Delta_v H(T)$ и $\Delta_{gs} H(T)$, как правило, пренебрежимо мал.

Развит метод расчета экранирования центрального атома как функции степени заполнения координационной сферы в зависимости от ее радиуса. Предложен алгоритм и программа расчета типов вероятных межмолекулярных контактов для молекул, сконструированных методами молекулярной механики; определены координационные возможности ряда практически важных лигандов и их фрагментов.

Установлена возможность конструирования летучих комплексов металлов с заданными значениями энтальпий парообразования.

Обоснован выбор соединений урана (МОС, β -дикетонаты, алкоксиды, галиды) как модельных и практически важных объектов для изучения взаимосвязи состав-структура-парообразование.

Анализ особенностей перехода в газовую фазу координационно-насыщенных металлорганических соединений, β -дикетонатов, алкоксидов и других соединений со связью металл-элемент, показал, что к ним применимы механизмы фазовых переходов молекулярных кристаллов с глобулярными и квазисферическими молекулами как с жесткими связями, так и с длинными гибкими углеводородными цепочками. Определено строение молекул $U(C_8H_8)_2$, UBr_4 , UI_4 , UI_3 , $UFCl_3$ в газовой фазе, средние энергии разрыва связей металл-лиганд в ураноценах тороцене, ацетилацетонате и алкоксидах урана. Результаты скоррелированы с особенностями химического и физикохимического поведения соединений.

Оптимизированы и разработаны новые методики синтеза известных и получения ранее не описанных соединений урана требуемого качества: ураноорганические соединения, β -дикетонаты урана, алкоксиды, галогениды. Разработано необходимое экспериментальное оборудование для исследования температурной зависимости концентрации насыщенных паров.

2. Определено, что ураноцены можно рассматривать как чисто органические структуры и вследствие этого достаточно надежно анализировать и прогнозировать соответствующие значения энтальпий испарения на основе параметров, определенных из массива экспериментальных данных для органических соединений. Анализ данных по переходу ураноценов в газовую фазу подтверждает ароматичность аниона $(C_8H_7R)^{2-}$ и полноту заполнения координационной сферы атома урана, вклад которого в суммарное значение энтальпии парообразования незначителен. Изучение строения молекулы ураноцена подтверждает вывод о сохранении внутримолекулярных характеристик соединения, сделанный на

основании термохимических данных. Средняя энергия связи (D) углерод-водород не превышает таковых для связей углерод-углерод и уран(торий)-циклооктатетраен, что согласуется с равными температурами термораспада ураноцена, тороцена (Ферроцена) - 400°C. Влияние алкильного заместителя в циклооктатетраеновом кольце комплексов урана на D(U-лиганд) находится в пределах ошибки ее экспериментального определения.

3. Установлено, что определяющий вклад в значение энтальпии парообразования трисциклопентаденилов урана(IV) типа UCr_3X вносят C_5H_5 -фрагменты молекул.

4. Выявлены особенности химического поведения ураноцена; получен иодированный ураноцен состава $U_{16}H_{12}I_4$, тетраиодид урана. Установлено, что ураноцен, его ди-н-бутил- и ди-н-децилпроизводные образуют с 4-нитро, α -нитро и α, β -динитростильбенами комплексы с переносом заряда, в которых происходит цис-транс изомеризация нитростильбенов: степень координационного насыщения ураноценов с точки зрения возможности образования КПЗ возрастает с ростом числа углеводородных фрагментов. Синтез моно-н-бутилураноцена через полусэндвичевый комплекс -дихлоро-циклооктатетраенуран - путь получения ряда производных ураноцена.

5. Экспериментальные значения энтальпии испарения β -дикетонатов урана(IV) совпадают с спрогнозированными величинами, полученными на основании структурно-термохимического анализа соответствующих β -дикетонатов иных металлов. Межмолекулярное взаимодействие в них минимизировано за счет жесткости молекулы, что, в частности, приводит к экранированию полиэдра UO_8 . Анализ полученных экспериментальных величин энтальпии разрыва связей металл-лиганд в ацетилацетонатах урана, циркония и гафния позволяет считать, что координация двух атомов кислорода ацетилацетона приводит к суммарной энергии взаимодействия лиганда с металлом(IV), сравнимой с таковой для одного атома кислорода алкоксигруппы в алкоксидах циркония, гафния и, вероятно, урана.

6. Установлено, что в координационно-насыщенных гекса и пентаалкоксидах урана, в отличие от β -дикетонатов, полиэдры UO_x не экранированы от ММВ; вследствие этого, увеличение углеводородной (фторуглеводородной) периферии молекул приводит к увеличению энтальпий парообразования. Показано, что гексаалкоксиды урана являются наименее термически стабильными из изученных координационно-насыщенных соединений, что соответствует меньшему значению D(U-O).

7. Определены параметры сублимации гексахлорида урана и реализованы условия его получения в тензиметрически чистом состоянии. Исследование термодимических свойств, характеризующих межмолекулярное взаимодействие в системах UCl_4-UF_4 ; UCl_4-UBr_4 , и трибромиде урана показало, в частности, высокую летучесть UCl_3F , UCl_3Br , UCl_2Br_2 , $UClBr_3$, что позволяет считать их перспективными для синтеза гетеролептических летучих координационно-насыщенных соединений урана(IV).

8. Сконструированы высокочувствительные разделители давления и создана автоматизированная тензиметрическая установка для измерения давления паров веществ (10^2-10^5 Па/100-1000К); автоматизированная тензиметрическая установка для бесконтактного измерения паров веществ на основе манометра с волоконным световодом ($10^{-3}-10$ Па/200-900К).

9. Исходя из современных требований к высокочистым веществам показаны возможность и пути глубокой очистки урансодержащих веществ, оценено загрязняющее действие продуктами радиоактивного распада. Сопоставление свойств летучих соединений урана показывает, что с точки зрения селективности синтеза, термостабильности, летучести и химической индивидуальности приоритет для целей глубокой очистки следует отдать ураноценам и среди них - собственно бис- циклооктатетраурану. Доказано, что содержание примесей падает на стадиях синтеза ураноцена, экстракции соединения, сублимации в вакууме. Чистота полученного образца уранилнитрата соответствует уровню содержания примесей в высокочистых веществах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Севастьянов В.Г., Копьева М.А. О взаимодействии гексафторида урана в ацетонитриле с серусодержащими реагентами // Ж.неорган. химии.-1977.- 12, N10.- С.2793- 2795
2. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Возможность глубокой очистки некоторых радиоактивных веществ. // Радиохимия.-1979.- 21, вып.3.- С. 451-453.
3. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Давление пара циклооктатетраена // Ж.физической химии.-1979.- 53, N 7.- С.1660-1662
4. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Преобразователь давления и тензиметрическая установка на его основе // Журн.физ.химии.-1980.- 54, N 6.- с.1615-1618.

5. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Суглобов Д.Н., Волков В.А. Синтез, некоторые свойства, сублимация и термораспад ураноцена. // Радиохимия. - 1981. - 23, N 23. - С.66-72.
6. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Суглобов Д.Н., Волков В.А. Взаимодействие ураноцена с иодом. // Радиохимия. - 1981. - 23, N1. - С.73-77.
7. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Леонов М.Р., Ильин энков В.А. I, I'-диметилураноцен: синтез, летучесть и термическая стабильность. // Радиохимия. - 1981. - 23, N 1. - С.78-81.
8. В.Г.Севастьянов, В.П.Соловьев, Д.Н.Суглобов, В.А.Волков, Синтез, давление насыщенного пара и термическая стабильность ураноцена и тороцена. Химия урана. Сб. статей. - М.; Наука. - 1981г.
9. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Леонов М.Р., Ильин энков В.А. Синтез, давление насыщенного пара и термостабильность тороцена // Радиохимия. - 1983. - N 6. - С.763-766.
- 10 В.Г.Севастьянов, В.П.Бабаева, В.Я.Росоловский Синтез и свойства перхлоратуранилата нитрония и перхлората уранила. // Ж.неорганической химии. - 1983. - 28, N 11. - С.2881-2885.
11. Севастьянов В.Г., Бочкарев Л.Н., Камышина Г.С., Разуваев Г.А. Гермилртутный комплекс урана. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1983. - N 9. - с.2173.
12. Тодрес Э.В., Дюсенгалиев Л.И., Севастьянов В.Г. Взаимодействие нитростильбенов с ураноценом и его производными. // Изв.АН СССР, серия химическая. - 1985. - N 6, С.1416-1417.
13. Севастьянов В.Г., Митин В.А. Синтез I, I'-ди-н-бутилураноцена через иодиды урана (III) и (IV). // Ж.неорганической химии. - 1985. - 30, N 12. - С.3161-3164.
14. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Рюриков В.Ф. Исследование процессов парообразования I, I'-ди-н-бутилураноцена. // Ж.неорганической химии. - 1986. - 31, N 1. - с.152.
15. Кирьянов К.В., Митин В.А., Севастьянов В.Г., Фогданов В.А., Кузнецов Н.Т. Термохимия бис[μ⁸-циклооктатетраен тория] и бис[μ⁸-циклооктатетраен] урана. // Радиохимия. - 1986. - N 6. - С.709-711.
16. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Соловьев В.П. Новое в химии ураноценов. // В сб.: Применение металлорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. 1986. - С.104-111.
17. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Севастьянов В.Г., Юлдашев Ф., Горгорски В.И. Газовая фаза над двухкомпонентной системой UCl₄-UF₄. // Высокочистые вещества. - 1987. - N1. - С.99-102.

18. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Севастьянов В.Г., Юлдашев Ф., Широков С.Р., Горгораки В.И. Энтальпии образования смешанных хлорфторидов урана UCl_3F , UCl_2F_2 , $UClF_3$. //Высокочистые вещества.-1987.- N 4.-С.95-100.
19. Севастьянов В.Г., Афанасьев С.Н., Степанов А.Ю., Супрунжк В.В., Чукуров П.М. Автоматизированная тензиметрическая установка для измерения давления насыщенных паров высокочистых веществ // Высокочистые вещества.-1987.- N 6.-с.184-187.
20. Домрачев Г.А., Севастьянов В.Г., Захаров Л.Н., Краснодарская С.В. Строение β -дикетонатов металлов и энтальпии их парообразования //Высокочистые вещества.-1987,N 2.-с.129-141.
21. Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Краснодарская С.В., Рюриков В.Ф., Непорезов В.С. Парообразование металлорганических соединений. Гексаметоксид и гексаэтоксид урана // Высокочистые вещества.-1987, N 3.-с.105-III.
22. Кузнецов Н.Т.,Севастьянов В.Г.,Митин В.А.,Краснодубская С.В., Захаров Л.Н.,Домрачев Г.А. Энтальпии парообразования металл органических соединений.I. π - комплексы урана. Высокочистые вещества.-1987. N 1.-С.94-102.
23. Севастьянов В.Г.,Малкерова И.П.,Алиханян А.С.,Краснодубская С.В.,Кузнецов Н.Т. Синтез и парообразование тетракис (ацетил-ацетонато) урана(IV), $U(AA)_4$. //Высокочистые вещества. -1987.- -N 6. -С.67-72.
24. Кузнецов Н.Т.,Митин В.А.,Кириянов К.В.,Севастьянов В.Г.,Богданов В.А. Термохимия I,I'-ди-н-бутилураноцена.// Радиохимия.- 1987.-29,-N 1.-С.109-111.
25. Алиханян А.С., Малкерова И.Н., Севастьянов В.Г., Горгораки В.И., Кордыкевич Н.Г. Термодинамические исследования ацетилацетонатов марганца // Высокочистые вещества.-1987.-N 3.-с.112-117.
26. Аллахвердов Г.Р.,Севастьянов В.Г.,Галунин Л.А. Разработка аттестованных растворов для проверки микрофотометров и микро-спектрофотометров.// Отчет по теме индекс Гос.регистрации NO1850069538.1988г.
27. Захаров Л.Н.,Домрачев Г.А.,Севастьянов В.Г.,Краснодубская С.В. Структура металлорганических соединений и их летучесть.// Металлорган.химия.-1988.-I,N3.-С.627-633.
28. Севастьянов В.Г.,Краснодубская С.В.,Захаров Л.Н.,Кузнецов Н.Т. Особенности термохимии парообразования координационных соединений урана с молекулярной кристаллической решеткой.//В сб.Химия

- урана.-М.:Наука.-1989.-С.136-143.
29. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Севастьянов В.П., Кудашев Ф., Горгоропки В.И. Термодинамические свойства низших бромидов и хлорбромидов урана: $UBr_3, UBr_4, UCl_3Br, UCl_2Br_2, UClBr_3$. // Высококачественные вещества.-1988.- №1.-С.85-83.
30. Ежов Ю.С., Бажанов В.И., Комаров С.А., Попик М.С., Севастьянов В.Г., Кудашев Ф. Строение молекулы тетрабромид урана. // Ж.Физической химии.-1989.-63, N 11,С.3094- 3097.
31. Бажанов В.И., Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г., Кудашев Ф. Электронографическое определение строения молекулы тетраиодида урана. //Высококачественные вещества.-1989.-№5.-С.197-200.
32. Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Филатов И.Ю., Захаров Л.Н., Домрачев Г.А. Парообразование координационных соединений металлов с органическими лигандами. Экранирование центрального атома, типы межмолекулярных контактов. // Высококачественные вещества.-1989.-N 6.- С.42-46.
33. Севастьянов В.Г., Алиханян А.С., Красовская Т.И., Кузнецов Н.Т. Синтез и парообразование гексахлорида урана. // Высококачественные вещества.-1990.-N 6-С.103-105.
34. Бажанов В.И., Комаров С.А., Попик М.В., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Электронографическое исследование строения молекулы трииодида урана. // Высококачественные вещества.-1990.-№1.-С.-109-110.
35. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Севастьянов В.Г., Гринберг Я.Х. Горгоропки В.И. Особенности термического поведения ацетилацетонатов 3d-переходных металлов // Ж. неорганической химии.-1990.-35, N 2.- с.413-418.
36. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Электронографическое исследование ураноцена (бис(циклооктатетраен)уран-IV). // Высококачественные вещества.-1990.- N 1.-С.106-108
37. Севастьянов В.Г., Афанасьев С.Н., Степанов А.Ю., Супрунук В.В. Дифференциальный емкостной датчик давления // Приборы и техника эксперимента.- 1990.- №1.-С.204-205.
38. Тельной В.И., Ларина В.Н., Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г. Краснодубская С.В. Термохимия гексаметоксиурана и тетраацетилацетонатов урана и гафния. // Высококачественные вещества.-1991- №1.- С.194-196.
39. Севастьянов В.Г., Краснодубская С.В., Куртасов О.В., Алиханян А.С., Кузнецов Н.Т., Занина А.С. Синтез и термохимия парообразования тетраакс(2,6,6-триметил-2-метокси-3,5-гептандионата)урана-

- U(ОПМ)₄(I); тетракис(2,6-диметил-2-метокси-3,5-гептандионата) урана-U(ОПМ)₄(II). // Высокочистые вещества.-1991.-№1.-С.190-193.
40. Севастьянов В.Г., Алхханян А.С., Красовская Т.И., Филатов И.Ю., Краснодарская С.В., Кузнецов Н.Т. Парообразование металлоорганических соединений; Гексаакис(трифторэтоксид)урана, дипентакис(трифторэтоксид)урана. // Высокочистые вещества.-1991.- 6 № 4, С.137-143.
41. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Преобразователь давления. Авт. свидет. № 670833 (СССР). // Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки.-1979.- № 24.-с.136.
42. Севастьянов В.Г., Афанасьев С.Н., Казаков В.Г., Степанов А.Ю., Супрунук В.В. Способ получения тройной точки воды. Авт.свидет. №254412(СССР)// Приоритет от 27 июня 1986 г.
43. Афанасьев С.Н., Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Степанов А.Ю., Крашневская Е.А. Дифференциальный емкостный датчик давления. Авт.свидет. № 1506312 (СССР) // Приоритет от 29 дек.1987 г.
44. Афанасьев С.Н., Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Степанов А.Ю., Супрунук В.В. Способ измерения давления газа и устройство для его осуществления. Авт.свидет. № 278217 (СССР) // Приоритет от 17 авг.1987 г.
45. Афанасьев С.Н., Супрунук В.В., Севастьянов В.Г., Степанов А.Ю., Способ измерения давления газа и устройство для измерения давления. Авт.свидет. №320470 (СССР)// Приоритет от 30.06.89г.
46. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Термическое поведение циклооктатетраена. // Тез. докл. II Всес. совещания по металлоорг. и окисным покрытиям.-Горький.1978г., С.96-98.
47. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Буцкий В.Д. О тензиметрических измерениях фторидов при повышенных температурах // Всес. симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докл.- М.; Наука, 1978.- 255 с.
48. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Кузнецов Н.Т. Ураноцен. Испарение, термораспад, иодирование. // Тез. докл. XI Межд. конф. по металлоорг. химии.-Франция.- 1979.-с.86.
49. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Суглобов Д.Н. Термическое поведение ураноцена. // Тез. докл. Всес. конф. по химии урана.-1981.- С.71-75.
50. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Леонов М.Р., Ильишников В.А. Исследование термического поведения I, I'-бутилураноцена. // Тез. докл. Всес. конф. по методам получения высокочистых веществ.- Горький.- 1981.-с.109.

51. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Соловьев В.П. Эффективный синтез алкилзамещенных ураноценов. // Тез. докл. III Всес. совещания по персп. развития научно-иссл. работ и производства особо чистых веществ. - Ереван. - 1982. - С. 66-67.
52. Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Митин В.А. Получение ураноценов и исследование их свойств. // Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. - Баку. - 1982. - т. 3. - с. 157.
53. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Виноградов А.А. Тензиметрический анализ газовой фазы с применением высокотемпературного прецизионного датчика давления. // Тез. докл. I Всес. конф. по анализу неорганических газов. - Ленинград. - 1983. - с. 165.
54. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Виноградов А.А. Термохимия ураноценов и их электронные спектры. // Тез. докл. V Всес. совещ. "Применение металлург. соед. для получения неорганических покрытий и материалов". - Горький. - 1983. - С. 27-28.
55. Sevastianov V.G., Devyatukh G.G., Mitin V.A., Vinogradov A.A. Thermochemistry of uranocenes. // Abstr. International Conf. Nucl. Radiochem. - Lindau. - 1984. - p. 51.
56. Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Митин В.А., Захаров Л.П., Домрачев Г.А., Краснодарская С.В. Энтальпии парообразования металлорганических соединений урана. // Тез. докл. III Всес. конф. по химии урана. - Москва. - 1985. - с. 45.
57. Севастьянов В.Г., Митин В.А., Березин С.В. Высокочистый уранилнитрат // Тез. докл. VII Всес. конф. по получению и анализу высокочистых веществ. - Горький. - 1986. - с. 93.
58. Севастьянов В.Г., Краснодарская С.В., Рюриков В.Ф., Кузнецов Н.Т. Синтез и термохимия парообразования гексаметоксида и гексаэтоксида урана. // Тез. докл. VI Всес. совещания по химии неводных растворов, неорганических и комплексных соединений. - Ростов-Дон. - 1987. - с. 212.
59. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Горгороки В.И., Севастьянов В.Г. Термическая устойчивость ацетилацетонатов марганца. // Тез. докл. V Всес. совещ. по прим. металлург. соед. для получения неорганических покрытий и материалов. - Горький. - 1987. - с. 170.
60. Захаров Л.Н., Домрачев Г.А., Севастьянов В.Г., Краснодарская С.В. Строение конденсированного состояния металлорганических соединений и их летучесть. // Тез. докл. V Всес. совещ. по прим. металлург. соед. для получения неорганических покрытий и материалов. - Горький. - 1987. - с. 260.
61. Севастьянов В.Г., Краснодарская С.В., Кузнецов Н.Т. Синтез

- моноалкилзамещенных ураноценов //Тез.докл.IV Всес. конф.по металлорг. химии.-Казань.- 1988.-с.239.
- 62.Севастьянов В.Г.,Куртасов О.В.,Алиханян А.С.,Краснодубская С.В. Синтез и термохимия парообразования $Cr_3O-n-Bu$ //Тез. докл. IV Всес. конф. по металлорг. химии.-Казань.- 1988.-с.240.
- 63.Севастьянов В.Г.,Филатов И.Ю.,Краснодубская С.В. β -дикетонаты металлов - перспективные неорганические реактивы//Тез.докл.III Всес.совещания по хим.реактивам.- Ашхабад,-1989.-с.99.
- 64.Севастьянов В.Г.,Этингер А.Г. Особенности испарения ацетилацетоната гафния в вакууме //Тез.докл.I Укр. конф."Газофазное получение новых функциональных материалов и пленок".-Ужгород.- 1989.-вып.1.-с.30.
- 65.Sevastjanov V.G.,Krasnodubskaja S.V.,Kurtasov O.V.,Alikhanyav A.S., Filatov I.Y.,Kuznetsov N.T. Vaporisation of coordination - saturated uranium compounds.// Abstr.of Intern.Conf."Actinides 89".- Tashkent,USSR.-1989.-p.200.G5.
- 66.Севастьянов В.Г.,Ефремов А.А.,Рябенко Е.А.,Аллахвердов Г.Р., Гринберг Е.Е. Особо чистые химические вещества для новых функциональных и конструкционных керамических материалов // Тез.докл.XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.-Ташкент.- 1989.-Т.2.-с.62.
- 67.Малкерова И.П.,Алиханян А.С.,Севастьянов В.Г. Закономерности в термическом поведении ацетилацетонатов переходных металлов.// Тез.докл.X Всес.совещ."Физические методы в координационной химии".- Кишинев.-1990.-с.221.
- 68.Sevastianov V.G.,Larina V.N, Telnoj V.I.,Filatov I.Yu.,Krasovskaya T.I.,Kuznetsov N.T.Thermochemistry of tetraacetylacetonates and alkoxides of zirconium,hafnium and- uranium //Abstr.II IUPAC Conf.Chem.Therm. Como.ITALY.- 1990.-p.308.
- 69.Севастьянов В.Г.,Тельной В.И.,Ларина В.Н.,Филатов И.Ю. Прочность связи металл-кислород в тетраацетилацетонатах урана,циркония и гафния.//Тез.докл.YI Всес. конф.по термодинамике орган. соединений.-Минск.-1990. с.58.

B. S.

Подписано к печати 16.09.91г. ДСП. Зак. № 03. Тир. 100 экз.

Отпечатано НПО "ИРЕА", Богородский вал, дом 3.