На правах рукописи

БЕЙРАХОВ Андрей Григорьевич

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА С ГИДРОКСИЛАМИНАМИ И ОКСИМАМИ

02.00.01- неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Григорьев Михаил Семенович

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Кукушкин Вадим Юрьевич

доктор химических наук, профессор
Пасынский Александр Анатольевич

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

Защита состоится 13 октября 2010 года на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при ИОНХ РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Автореферат разослан **«___»** _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.021.01 при ИОНХ РАН
кандидат химических наук Н.Б.Генералова

Актуальность проблемы. Гидроксиламин, его производные и оксимы хорошо исследованы как лиганды в координационной химии d-элементов, особенно металлов платиновой группы. Эти лиганды нашли широкое практическое применение в аналитических операциях (реактив Чугаева — диметилглиоксим) и как окислительно-восстановительные реагенты при синтезе координационных соединений.

Координационно-химическое поведение гидроксиламинов и оксимов в соединениях уранила практически не было изучено. Однако известно, что гидроксиламин координируется уранил-ионом необычно: группировка [>N–OH] замыкает связи с ураном через атомы азота и кислорода с образованием трехчленного весьма устойчивого цикла. Это сближает гидроксиламин с пероксо-группой, которая образует наиболее прочные комплексы с уранил-ионом. С другой стороны, наличие такой же группировки донорных атомов [>N–OH] в родственных гидроксиламину лигандах — его N-производных и оксимах — предполагает аналогию в их химическом поведении.

Существенным свойством гидроксиламина и некоторых его производных является способность выступать активными восстановителями, что делает их перспективными для целей восстановления урана(VI) в мягких условиях до урана(IV). Практическая важность проблемы получения низкотемпературного диоксида урана, в частности, как конечного продукта для ТВЭЛов, выдвигает задачу синтеза координационных соединений уранила, содержащих гидроксиламин и его производные, для изучения процесса их термического разложения.

Кроме того, синтез смешанных гидроксиламин(оксим)содержащих координационных соединений уранила, то есть изучение реакционной способности гидроксиламинов и оксимов по отношению к уранил-иону, может вскрыть возможности таких лигандов в экстракционных и сорбционных процессах извлечения урана.

Поэтому изучение соединений уранила с гидроксиламином, его производными и оксимами, разработка методов их синтеза, исследование свойств и строения представляет как научный, в плане развития координационной химии урана, так и практический интерес.

Цель настоящей работы — исследование гидроксиламинатов и оксиматов уранила как новой группы координационных соединений урана(VI).

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие задачи:

– разработка методов синтеза комплексов уранила с гидроксиламином, его N-алкилзамещенными производными, простыми оксимами и α-диоксимами;

– определение способов координации гидроксиламинов и оксимов уранил-ионом и условий реализации этих способов;

– установление состава, свойств и строения выделенных соединений;

– выявление общих закономерностей структуры и установление взаимосвязи «строение–свойство».

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование комплексов уранила с N,O-донорными хелатными лигандами — гидроксиламином, его N-замещенными производными, оксимами и диоксимами, позволившее выделить гидроксиламинаты и оксиматы уранила в новую группу координационных соединений урана(VI). Показано, что основным типом координации лигандов в этой группе комплексов является бидентатное присоединение к уранил-иону через атомы азота и кислорода с образованием трехчленного хелатного цикла.

Впервые определены способы координации α-диоксимов в комплексах уранила и условия их реализации. Показано принципиальное отличие таких способов координации от известных способов координации α-диоксимов в соединениях переходных металлов. Установлена зависимость формирования и химического поведения диоксиматных комплексов уранила от строения лиганда.

Впервые обнаружена *E,Z*-изомеризация алициклических диоксимов в реакциях координационных соединений уранила.

Практическая значимость работы. Разработан способ получения оксидов урана при низких температурах, который может быть использован в технологической практике при производстве ядерного топлива для атомной энергетики.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных и отечественных конференциях и совещаниях: Всесоюзная конференция «Химия и технология редких, цветных металлов и солей» (Фрунзе, 1982), International Conference on the Chemistry and Technology of the Lanthanides and Actinides (Italy, 1983), International Conference on Nuclear and Radio Chemistry (FRG, 1984), Всесоюзные и Международные Чугаевские конференции по координационной химии (Киев, 1985, Красноярск, 1987, Минск, 1990, Москва, 1996, Кишинев, 2005, Санкт-Петербург 2009), Всесоюзная конференция по химии урана (Москва, 1985), International Conference “Actinides-85” (France, 1985), “Actinides-89” (USSR, 1989), IV Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Бухара, 1986), International Conference on Coordination Chemistry (Greece, 1986), Всесоюзное совещание «Дифракционные методы в химии» (Суздаль, 1988), XXI съезд по спектроскопии (Звенигород, 1995), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 27 статьях в отечественных журналах и сборниках и в 22 тезисах докладов всесоюзных, всероссийских и международных научных конференций и совещаний. Получено 3 авторских свидетельства на изобретения.

Личный вклад автора состоял в выборе цели и определении задач исследования, анализе и обобщении полученных результатов. Весь объем экспериментальных работ по синтезу и исследованию гидроксиламинатов и оксиматов уранила выполнен лично автором или под его руководством.

Совместно с соавторами проведены рентгеноструктурные и спектральные исследования полученных соединений.

Связь работы с научными программами. Часть работы проводилась при поддержке Программ Президиума РАН (№ 8, № 18), ОХНМ РАН (№ 7), РФФИ (проект 95-03-08740).

Структура диссертации. Диссертация изложена на 243 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 39 таблиц и 40 рисунков. Библиография включает 245 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены основные задачи исследования.

Глава 1. Координационные соединения металлов с гидроксиламином и родственными лигандами (обзор литературы). В главе проанализированы особенности гидроксиламинов и оксимов как лигандов в координационной химии переходных элементов, приведены методы синтеза, состав и строение известных ранее комплексов уранила с гидроксиламином и оксимами. Подробно рассмотрены оксалатные комплексы уранила как модельная система при исследовании новых для координационной химии уранила лигандов.

Глава 2. Координационные соединения уранила с гидроксиламином и его N-замещенными производными.

2.1 Свойства дигидроксиламинатных комплексов уранила

К началу наших исследований из координационных соединений уранила с гидроксиламином были известны только дигидроксиламинатные комплексы, свойства которых практически не изучены.

Нами были исследованы свойства $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$, выделенного ранее рядом авторов[1,2,3]. Оказалось, что данный комплекс одинаково легко образуется при pH 6–7 как из нитратных, так и из хлоридных и сульфатных урансодержащих растворов, причем не только в избытке гидроксиламина, но и при стехиометрическом соотношении реагентов. Несмотря на моноядерное строение, комплекс плохо растворим в воде и в обычных органических растворителях. При действии на дигидроксиламинат уранила нейтральных лигандов, координируемых уранилом более прочно, чем вода, замещение последней в составе комплекса не происходит. Существенно, что безводный дигидроксиламинат уранила $[UO_2(NH_2O)_2]_n$ в среде нейтрального лиганда устойчив длительное время, тогда как в водном растворе постепенно переходит в

[1] Hofmann K.A. Z.Anorg.Chem. 1897. Bd.5. S. 75–80.
[2] Черняев И.И., Головня В.А., Эллерт Г.В. Журн.неорган.химии, 1960, Т. 5. №. 7. С. 1481–1492.
[3] Van Tets A., Adrian H. W.W. J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V.39. N 5. P. 1607–1610.

$[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$. Дигидроксиламинат уранила растворяется в избытке ацетат- и фтор-ионов, однако при кристаллизации из реакционных растворов выделяются преимущественно производные соответственно триацетатоуранилат- и пентафтороуранилат-ионов с примесью исходного комплекса. Действие растворов щелочей (NH_4OH, KOH, NaOH) на $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$ ограничивается образованием смешанных гидроксогидроксиламинатных комплексов, причем полное вытеснение NH_2O-групп из внутренней сферы исходного комплекса, т.е. образование уранатов, не происходит даже при действии избытка концентрированного раствора щелочи. Дигидроксиламинаты уранила хорошо растворяются в карбонатных растворах. Так, уже при соотношении $UO_2^{2+} : CO_3^{2-} = 1 : 0,5$ $[UO_2(NH_2O)]_n$ и $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$ легко переходят в раствор, из которого через непродолжительное время выпадает крупнокристаллический осадок исходного $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$. Увеличение концентрации карбонат-ионов приводит к образованию хорошо растворимых в воде смешанных гидроксиламинатокарбонатных комплексов. Некоторые из этого ряда комплексов $(CN_3H_6)_3[UO_2(CO_3)_2(NH_2O)]\cdot$(**I**) и $(CN_3H_6)_2[UO_2(CO_3)(NH_2O)_2]$ (**II**) были синтезированы нами разложением $(CN_3H_6)_4[UO_2(CO_3)_3]$ в этаноле.

2.2 Реакции замещения в акваоксалатных комплексах уранила с участием гидроксиламина

Исследования реакций замещения в комплексах уранила играют существенную роль при определении путей синтеза соединений сложного состава и их строения. Это особенно важно при изучении новых для координационной химии уранила лигандов, каковыми являются гидроксиламин и его производные.

Наиболее удобными исходными соединениями для проведения замещения нам представляется оксалатные комплексы — производные акводиоксалатоуранилат-иона $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$и оксалат уранила, $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)]\cdot 2H_2O$, содержащие бидентатно-хелатные и тетрадентатные хелатно-мостиковые оксалато-группы, соответственно, и одну молекулу координированной воды при пентакоординации уранил-иона.

2.2.1 Диоксалатогидроксиламинатные комплексы уранила

Действие гидроксиламина на акводиоксалатоуранилат-ион приводит к образованию различных производных $[UO_2(C_2O_4)_2(NH_2O)]^{3-}$-аниона (**III–VII,** Таблица 2**)**. Рентгеноструктурный анализ (РСА)[4] **III** показал, что взаимодействие происходит с замещением молекулы воды в исходном комплексе и изменением координационного числа уранила от 5 до 6, за счет бидентатной хелатной координации гидроксиламинато-группы (Рисунок 1).

[4] Комплексы, для которых расшифрованы струкруры методом РСА, в Таблице 2 обозначены звездочкой.

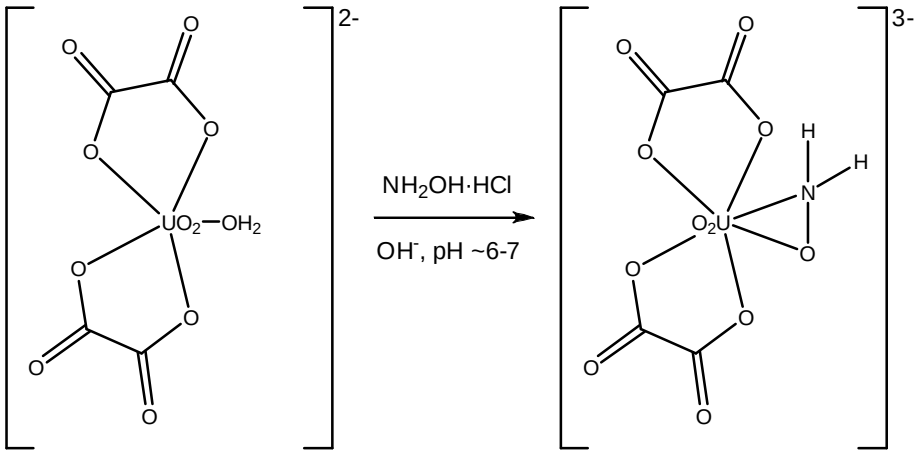


Рисунок 1 — Реакции замещения в диоксалатных комплексах уранила с участием гидроксиламина.

При изучении химических свойств аквадигидроксиламинатов уранила было отмечено, что в присутствии эквимолярного количества оксалат-ионов полного замещения гидроксиламинато-группы в $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]$ не происходит. С учетом сравнительно высокой устойчивости $[UO_2(C_2O_4)_2(NH_2O)]^{3-}$-иона (возможность перекристаллизации его производных из водного раствора) этот факт давал основание полагать, что гидроксиламинато-группа несколько более прочно координируется уранил-ионом, чем оксалато-группа. Поэтому вполне возможно проведение реакции перераспределения лигандов по схеме:

$$[UO_2(C_2O_4)(H_2O)]\cdot 2H_2O + [UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O + 3M_2C_2O_4 \longrightarrow 2M_3[UO_2(C_2O_4)_2(NH_2O)].$$

На примере синтеза аммониевого и гуанидониевого производных диоксалатогидроксиламинатоуранилат-иона была показана реальность осуществления такой реакции.

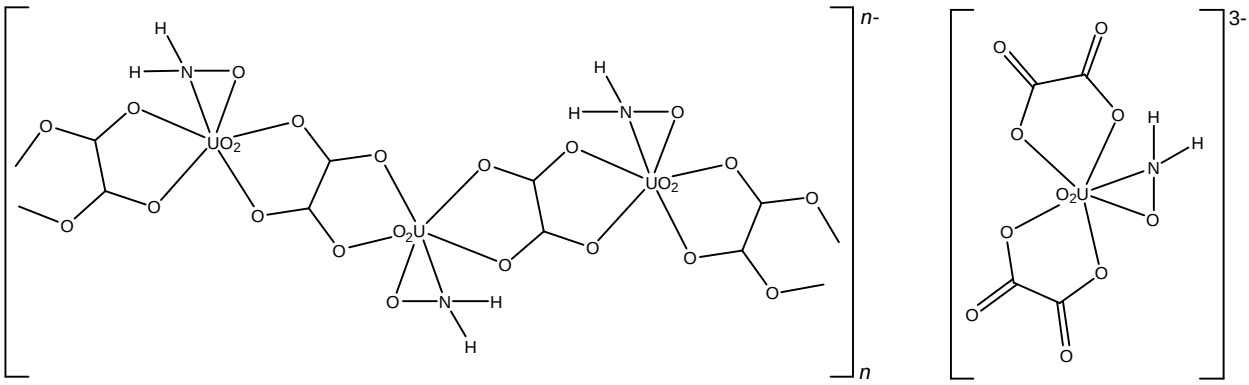
2.2.2 Монооксалатогидроксиламинатные комплексы уранила

Весьма своеобразное поведение гидроксиламинато-группы при взаимодействии с $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$-ионом, приводящее к изменению координационного числа уранила от пяти до шести, как оказалось, проявляется также и в реакциях этого лиганда с $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)]\cdot 2H_2O$, в структуре которого все оксалато-группы проявляют координационную емкость, равную четырем, выступая в роли мостиковых лигандов.

Как показал эксперимент, при действии гидроксиламина на аквооксалатоуранил растворения последнего не происходит даже в условиях нагревания реакционной среды. Реакция идет без увеличения концентрации урана в растворе. При этом окраска раствора также практически не претерпевает изменений. Однако консистенция осадка меняется, а его состав подтверждает образование нового соединения $[UO_2(C_2O_4)NH_2O]^{-}$, в котором присутствует катион основания, использованного для нейтрализации исходного реагента. Проведение реакции в течение 4–5 часов позволяет

добиться практически количественного выхода. Таким путем удалось синтезировать различные производные гидроксиламинатооксалатоуранилат-иона (**VIII–XIII**). Свойства выделенных комплексов указывают на их полимерное строение. ИК-спектрах всех синтезированных производных гидроксиламинатооксалатоуранилат-иона набор частот в области 800–810 см$^{-1}$ и 1314–1320 см$^{-1}$, по-видимому, можно отнести соответственно к деформационным и валентным колебаниям связи (ОСО) оксалато-групп, характерным для их тетрадентатной мостиковой координации.

Представленные данные, по-видимому, дают основание предположить, что строение выделенных соединений соответствует схеме А:



А Б

Предполагаемое строение гидроксиламинатооксалатоуранилатов (А) коррелирует со строением их диоксалатных аналогов (Б). Моноядерный фрагмент в полимерном (А) отличается от гидроксиламинато-диоксалатоуранилат-иона (Б) только мостиковым положением оксалато-групп и реализацией ими максимальной координационной емкости. Таким образом, как следует из предположительного строения гидроксиламинатооксалатоуранилатов (А), их образование из аквооксалатоуранила сопровождается лишь замещением координированной молекулы воды в исходном комплексе без нарушения мостиковой тетрадентатной координации оксалато-групп, но приводит к изменению координационного числа уранила до шести в результате бидентатной циклической координации гидроксиламинат-ионов.

2.3 Комплексы уранила с N-замещенными гидроксиламинами

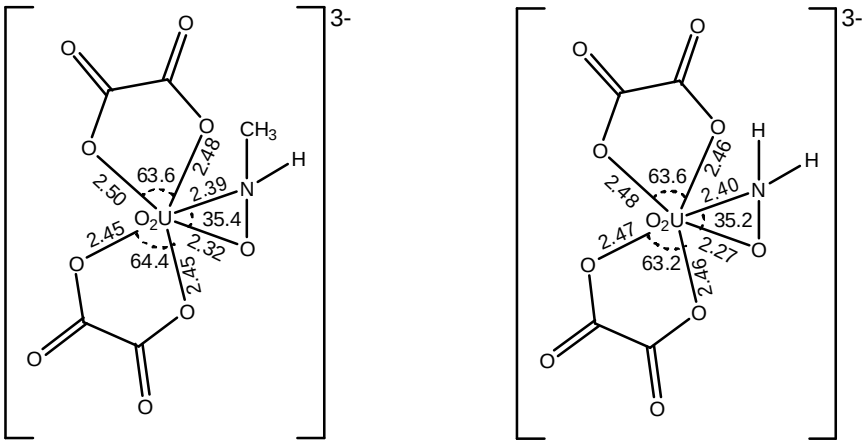
При исследовании смешанных оксалатогидроксиламинатных соединений уранила нами было показано, что гидроксиламин может выступать в реакциях замещения как активный атакующий лиганд. Это объясняется, прежде всего, способностью гидроксиламина замыкать с ионом уранила прочный трехчленный цикл. Полученные результаты побудили нас исследовать взаимодействие соединений уранила с аналогами гидроксиламина, т.е. лигандами, содержащими в своем составе группировку атомов >N–OH. К таким лигандам следует в первую очередь отнести N-замещенные производные гидроксиламина, в состав заместителей при атоме

азота которых не входят донорные атомы, способные к координации уранил-ионом. Прежде всего были рассмотрены N-алкилзамещенные гидроксиламины: N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N,N-диметил-гидроксиламины.

2.3.1 Диоксалато-N-алкилгидроксиламинатные соединения уранила

Взаимодействие диоксалатных соединений уранила с N-замещенными гидроксиламинами приводит к образованию комплексов следующего состава: $M(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot nH_2O$, где M — $CN_3H_6^+$, n = 4(**XIV**); NH_4^+, n = 1 (**XV**); K^+, n = 1 (**XVI**); Rb^+, n = 1 (**XVII**); Cs^+, n = 1(**XVIII**); $(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(C_2H_5NHO)]\cdot H_2O$ (**XIX**), $(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2\{(CH_3)_2NO\}]\cdot H_2O$ (**XX**). Аналогичные комплексы с N-изопропилгидроксиламином получить не удалось. Следует отметить, что устойчивость диоксалато-N-алкилгидроксиламинатоуранилат-иона $[UO_2(C_2O_4)_2(R_1NR_2O)]^{3-}$ в водных растворах во многом зависит от внешнесферного катиона. Наличие во внешней сфере катиона, способного образовывать разветвленную систему водородных связей (такого, как катион гуанидония), является необходимым условием для стабилизации и возможности выделения в твердую фазу производных $[UO_2(C_2O_4)_2(R_1NR_2O)]^{3-}$ -иона.

В структуре комплекса $NH_4(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XV**) наблюдается определенная аналогия со строением комплекса $(NH_4)_3[UO_2(C_2O_4)_2(NH_2O)]\cdot H_2O$ (**III**). При одинаковой пространственной группе структуры **XV** и **III** имеют островной характер, уранил-ион гексакоординирован, наблюдаемые валентные углы и межатомные расстояния в экваториальной плоскости уранила в комплексах **XV** и **III** имеют близкие значения (Рисунок 2).



а б

Рисунок 2 — Величины межатомных расстояний (Å) и некоторых валентных углов (град) в экваториальной плоскости уранила в структуре комплексов **XV** (а) и **III** (б).

2.3.2 Биядерные оксалатные комплексы уранила с гидроксиламином и его N-алкилзамещенными производными

Реакции замещения в акводиоксалатоуранилат-ионе с участием гидроксиламина и его N-замещенных приводили к образованию комплексов

состава $M_3[UO_2(C_2O_4)_2(RNHO)]$, где R = H, CH_3, C_2H_5. Аналогичные соединения с N-изопропилгидроксиламином нам получить не удалось — при кристаллизации из реакционных растворов выделялись производные только $[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)]^{4-}$-иона. Очевидно, что взаимодействие акводиоксалатоуранилат-иона с N-изопропилгидроксиламином осложняется перегруппировкой образующегося смешанного соединения диоксалатного ряда.

Взаимодействие акводиоксалатуранилат-иона с N-изопропил-гидроксиламином, как и с гидроксиламином и его N-метил- и N-этил-производными, протекает гладко с образованием окрашенных в красный цвет растворов, содержащих неустойчивый $[UO_2(C_2O_4)_2(i\text{-}C_3H_7NHO)]^{3-}$-ион, который затем перестраивается в $[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)]^{4-}$ (Рисунок 3). Неустойчивость $[UO_2(C_2O_4)_2(i\text{-}C_3H_7NHO)]^{3-}$-иона объясняется, по-видимому, не слабой донорной способностью гидроксиламинатного лиганда (тогда бы реакция сопровождалась отщеплением N-изопропилгидроксиламина), а стерическими препятствиями, связанными, в первую очередь, с большим размером лиганда и свойствами внешнесферного катиона.

Действием N-изопропилгидроксиламина на акводиоксалатоуранилат-ион по схеме (Рисунок 3) нами были получены комплексы состава: $(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)_2]\cdot H_2O$ (**XXI**) $(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)_2]$ (**XXII**). Следует отметить, что соединения аналогичного состава с гидроксиламином и его N-метильными производными (**XXIII–XXV**) были получены при соотношении UO_2^{2+} : $C_2O_4^{2-}$ = 1 : 2 только в присутствии катиона этилендиаммония. Взаимодействие в присутствии других катионов приводит к образованию производных $[UO_2(C_2O_4)_2(R_1NR_2O)]^{3-}$-иона, даже при соотношении UO_2^{2+} : $C_2O_4^{2-}$ = 1 : 1,5.

РСА монокристаллов $(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)_2]\cdot H_2O$ (**XXI**) показал, что комплекс имеет димерное строение с тетрадентатной хелатно-мостиковой оксалато-группой. Остальные оксалато-группы и N-изопропилгидроксиламинат-ион бидентатны.

2.3.3 Монооксалато-N-алкилгидроксиламинатокомплексы уранила

При проведении реакции замещения координированной молекулы воды в составе монооксалата уранила N-замещенными гидроксиламинами нами были выделены комплексы **XXVI–XXXIV**. По аналогии с соответствующими гидроксиламинатными комплексами (**VIII–XIII**) можно предположить, что их строение определяется тетрадентатной хелатно-мостиковой координацией оксалато-группы и бидентатной циклической N-алкилгидроксиламинато-лиганда. Это предположение нашло подтверждение при исследовании монокристаллов **XXXIV** методом РСА.

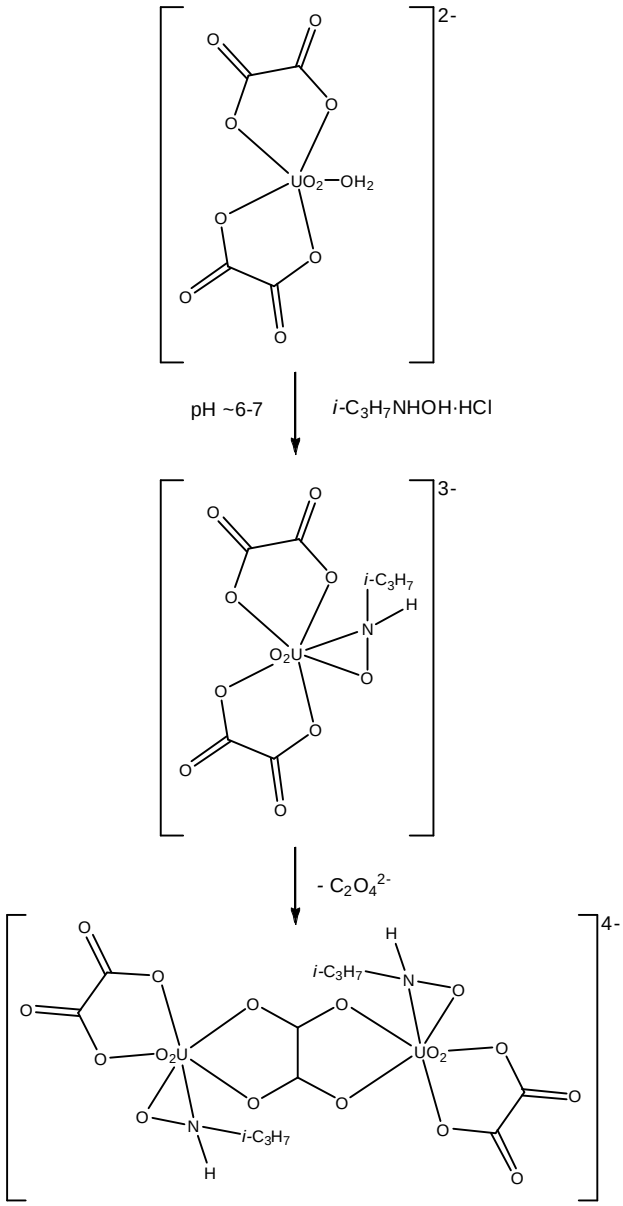


Рисунок 3 — Реакция замещения в диоксалатнтых комплексах уранила с участием N-изопропилгидроксиламина.

Соединение имеет полиядерное строение с тетрадентатными мостиковыми оксалато-группами. Диметилгидроксиламин координируется уранилом бидентатно через атомы кислорода и азота. Схожее строение можно предположить и для комплексов данного типа с другими замещенными гидроксиламинами, что согласуется с характером взаимодействия монооксалато-N-алкилгидроксиламинатоуранилатов с оксалатом гуанидония по схемам:

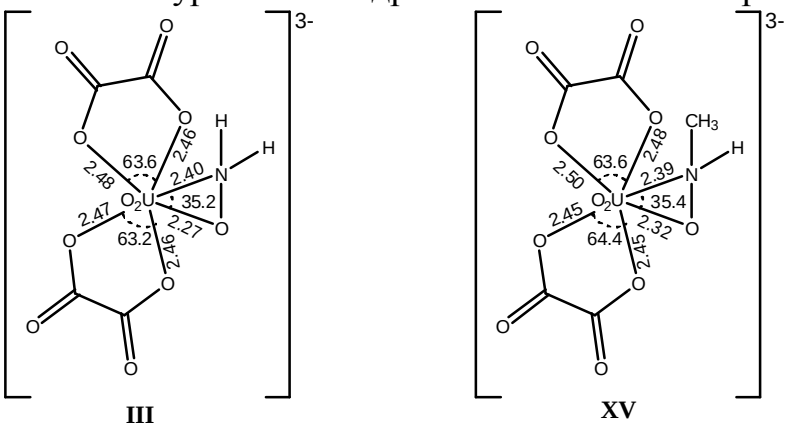
$$[UO_2(C_2O_4)(RNHO)]^- + (CN_3H_6)_2C_2O_4 \rightarrow [UO_2(C_2O_4)_2(RNHO)]^{3-}$$

где R = CH_3; C_2H_5.

$$[UO_2(C_2O_4)(\mathit{i}\text{-}C_3H_7NHO)]^- + (CN_3H_6)_2C_2O_4 \rightarrow [(UO_2)_2(C_2O_4)_3(\mathit{i}\text{-}C_3H_7NHO)_2]^{4-}$$

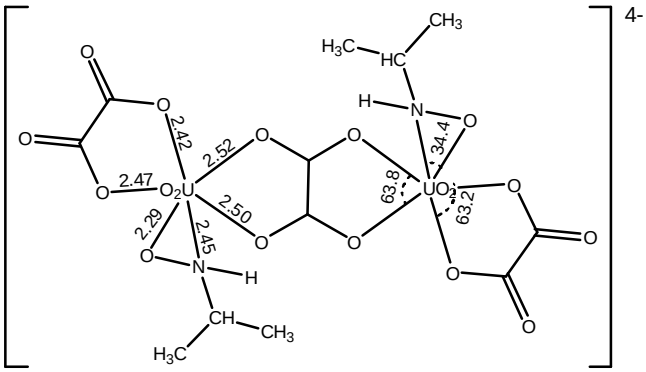
В итоге образуются смешанные оксалатные комплексы уранила с N-алкилгидроксиламинами, для которых, на примере **XV** и **XXI,** методом рентгеноструктурного анализа доказана бидентатная хелатная координация гидроксиламинатного лиганда.

Подчеркнем, что во всех исследованных нами смешанных оксалатогидроксиламинатных соединениях уранила способ координации гидроксиламина и его N-алкилпроизводных одинаков — бидентатное хелатное присоединение через атомы азота и кислорода, а способ координации оксалато-группы меняется от бидентатного хелатного до тетрадентатного хелатно-мостикового. Строение внутренней сферы всех типов комплексов (основные межатомные расстояния и углы в координационном полиэдре урана) практически не меняется (Рисунок 4). Для структуры всех выделенных смешанных комплексов уранила характерно наличие устойчивого диоксалатогидроксиламинатного фрагмента, который, наряду с другими факторами, определяет ход реакций замещения в оксалатных комплексах уранила с гидроксиламином и его производными.

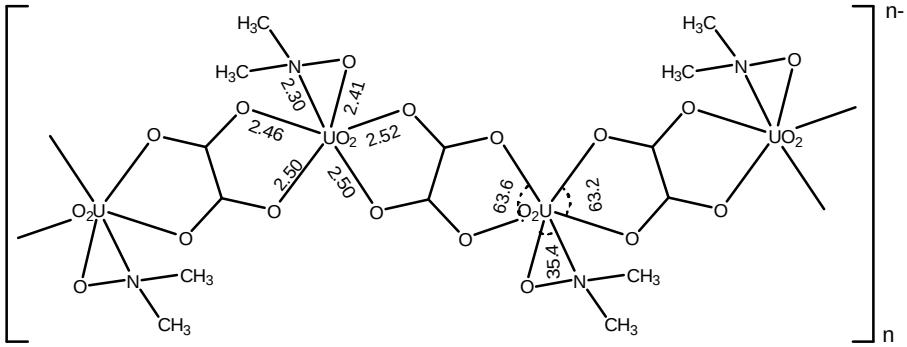


III

XV



XXI



XXXVI

Рисунок 4 — Геометрические параметры диоксалатогидроксиламинатного фрагмента в исследованных структурах смешанных комплексов уранила.

Таким образом, можно определенно утверждать об аналогии в координации гидроксиламина и его N-алкилпроизводных уранилом. Но в их комплексохимическом поведении имеются и существенные различия. Так, устойчивость в водных растворах $[UO_2(C_2O_4)_2(OLN)]^{3-}$-ионов падает по ряду OLN = NH_2O^- > CH_3NHO^- > $C_2H_5NHO^-$ > *i*-$C_3H_7NHO^-$. Действительно, если $[UO_2(C_2O_4)_2(NH_2O)]^{3-}$-ион представлен значительным числом производных с различными катионами (NH_4^+ **(III)**, $CN_3H_6^+$ **(IV)**, K^+ **(V),** Rb^+ **(VI),** Cs^+ **(VII)**), а $[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]^{3-}$-ион выделяется в виде производных только со смешанными катионами типа $[M(CN_3H_6)_2]^{3+}$ (где M = $CN_3H_6^+$ **(XIV)**, NH_4^+ **(XV)**, K^+ (**XVI),** Rb^+ (**XVII),** Cs^+ **(XVIII)**), то $[UO_2(C_2O_4)_2(C_2H_5NHO)]^{3-}$-ион охарактеризован только гуанидониевым производным (**XIX**), а $[UO_2(C_2O_4)_2(i\text{-}C_3H_7NHO)]^{3-}$-ион не удалось стабилизировать никакими из перечисленных катионов. Можно предположить, что такое различие в поведении N-алкилгидроксиламинов объясняется стерическими препятствиями в образующемся комплексном анионе. Для стабилизации комплекса и его выделения в твердом виде требуется определенное число водородных связей, которое регулируется введением в реакционную среду различных катионов. Поэтому от природы катиона, участвующего в реакции, зависит не только растворимость конечных продуктов, как в случае производных $[UO_2(C_2O_4)_2(NH_2O)]^{3-}$-иона, но и сам ход реакции замещения, которая смещается в сторону образования полиядерных комплексов. Так, реакция замещения с участием N-замещенных гидроксиламинов и щелочных металлов в качестве катионов приводит к образованию смеси соответствующих производных $[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-}$ и $[UO_2(C_2O_4)(RNHO)]^-$-ионов. Причем относительное содержание $[UO_2(C_2O_4)(RNHO)]^-$ -ионов в растворе тем больше, чем выше концентрация соответствующего N-алкилгидроксиламина. Наличие катионов аммония в реакционной среде приводит к образованию только комплексов состава $NH_4[UO_2(C_2O_4)(RNHO)]$, где R = CH_3 (**XXIV**), C_2H_5 (**XXX**), *i*-C_3H_7 (**XXXIII**). Реакция замещения в диоксалатных комплексах с участием изопропилгидроксиламина и гуанидония в качестве катиона, как отмечалось выше, приводит к образованию комплекса состава $(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)_2]$ (**XXII**). Наиболее наглядно роль катиона в реакциях замещения демонстрирует тот факт, что $NH_4[UO_2(C_2O_4)(CH_3NHO)]$ (**XXIV**) легко взаимодействует с оксалатом гуанидония с образованием $NH_4(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XV**) и практически не реагирует с оксалатом аммония.

Таким образом, введение алкильного радикала в гидроксиламин, не сказываясь на способе координации N-алкилгидроксиламинат-ионов, приводит к существенному влиянию внешнесферного катиона на стабилизацию смешанных оксалато-N-алкилгидроксиламинатных комплексов уранила.

2.4 Аквакомплексы уранила с N-замещенными гидроксиламинами

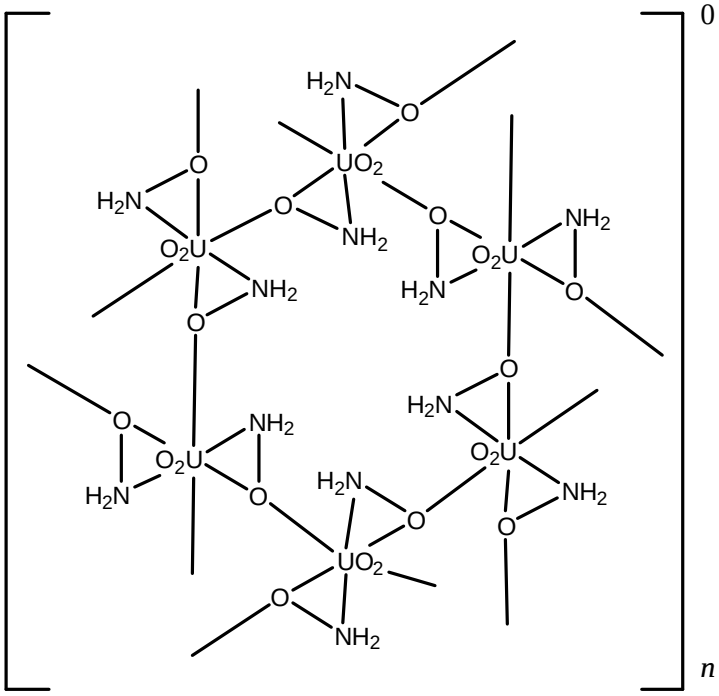
Особенностью гидроксиламинатов уранила является бидентатно-хелатная координация гидроксиламина уранил-ионом с образованием трехчленного металлоцикла UON. Такой же способ координации наблюдается в соединениях уранила для N-замещенных производных гидроксиламина, что было показано нами при изучении реакций замещения в оксалатоуранилатах с гидроксиламином и N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N,N-диметилгидроксиламинами. При этом стабильность смешанных оксалато-N-алкилгидроксиламинатных комплексов уранила зависит от строения радикала при атоме азота лиганда. Аналогичная зависимость наблюдалась и при взаимодействии N-замещенных гидроксиламинов с комплексами уранила, содержащими слабо координируемые лиганды (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} и т.п.) В данном случае следует ожидать полного вытеснения ацидолигандов из внутренней сферы исходного комплекса и образования аквадигидроксиламинатов уранила.

При взаимодействии солей уранила с N-замещенными производными гидроксиламина нами были выделены только комплексы с N-изопропилгидроксиламином **XXXV** и N,N-диметилгидроксиламином **XXXVI**. Аналогичного состава соединения с N-метил- и N-этилгидроксиламинами выделить в твердом состоянии не удалось из-за высокой растворимости в воде. Образующиеся при испарении реакционных растворов маслá не закристаллизовывались ни при длительном стоянии на воздухе, ни при добавлении к ним спирта, ацетона, диметилформамида, диметилсульфоксида и т.п. При действии на эти маслá водного раствора оксалата гуанидония при соотношении UO_2^{2+} : $C_2O_4^{2-}$ = 1 : 1(2) образовывались выделенные ранее соответственно моно- и диоксалатные комплексы уранила с N-метил- и N-этилгидроксиламинами (**XXXI, XIV, XIX**). Соединения **XXXV** и **XXXVI** образуются из водных растворов солей уранила (нитраты, сульфаты, хлориды) с выходами ~90–98%, причем не только в избытке гидроксиламинов, но и при стехиометрическом соотношении реагентов. Они не взаимодействуют даже при нагревании с нейтральными кислородсодержащими лигандами, с растворами хлоридов, нитратов, сульфатов металлов, но хорошо растворяются в оксалатных растворах с образованием различных производных оксалатогидроксиламинатных комплексов.

Методом РСА было определено строение **XXXVI**. Комплекс имеет моноядерное строение с двумя бидентатными N,N-диметилгидроксиламинатными группами. Координационное число группы уранила дополняется до шести присоединением двух молекул воды.

Проведенные исследования показали, что дигидроксиламинатные комплексы уранила как с гидроксиламином, так и с его N-замещенными производными имеют почти одинаковое строение и свойства. Существенное различие проявляется при синтезе безводных комплексов. Известно, что нагревание гидратов дигидроксиламината уранила в водных растворах

гидроксиламина при pH ~7 приводит к образованию $[UO_2(NH_2O)_2]$[5], строение которого можно представить следующей схемой:



К настоящему времени это единственное соединение, в котором реализуется мостиковая функция гидроксиламина. Выдерживание $[UO_2(NH_2O)_2]$ в воде при комнатной температуре в течение нескольких суток приводит к разрыву мостиковых связей и образованию крупнокристаллического $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$.

В отличие от $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$, нагревание некристаллизующихся соединений с N-метил- и N-этилгидроксиламинами, а также **XXXV** и **XXXVI** в водных растворах соответствующих N-замещенных гидроксиламинов при pH ~7 не приводит к образованию безводных комплексов. Это связано, по-видимому, со стерическим фактором, создаваемым заместителями при атоме азота и препятствующим образованию дополнительной мостиковой связи U–O.

Глава 3 Координационные соединения уранила с оксимами

Реагенты на основе оксимной группы, использующиеся для определения, разделения и извлечения урана, содержат, наряду с оксимным фрагментом, и другие функциональные группы, что, в основном, определяет свойства и строение образующихся соединений, исследованию которых посвящено незначительное число публикаций.

При этом координационные возможности самой оксимной группы по отношению к уранил-иону практически не изучены, поэтому нами для исследования были выбраны простые оксимы алифатического и ароматического ряда и α-диоксимы с алифатическими и алициклическими заместителями.

[5] Козлов А.Г. Журн.неорган.химии. 1961. Т. 6. № 6. С. 1302–1307.

3.1 Соединения уранила с простыми оксимами

До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о соединениях уранила с простыми оксимами.

На основании полученных нами результатов по синтезу и исследованию гидроксиламинатных комплексов уранила можно предположить некоторую аналогию в комплексохимическом поведении гидроксиламинов и оксимов, имеющих в своем составе практически одинаковую группировку донорных атомов [>N–OH]. Поэтому мы использовали для получения соединений уранила с оксимами методики синтеза, разработанные нами для гидроксиламинатных комплексов уранила.

3.1.1 Комплексы уранила с простыми оксимами и нейтральными лигандами

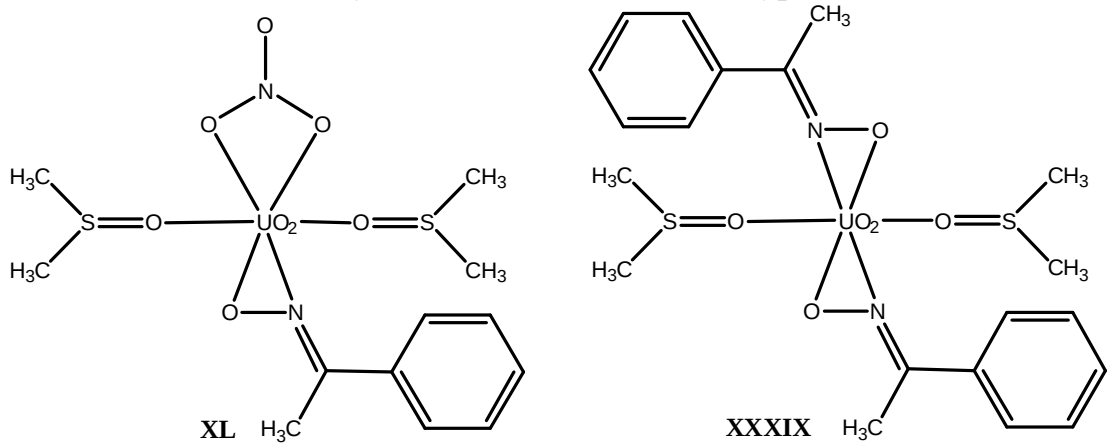
Комплексы уранила с простыми оксимами синтезировали действием на водный раствор нитрата уранила водным (ацетоксим, ацетальдоксим), водно-спиртовым (циклогексаноноксим) и спиртовым (ацетофенoноксим) раствором лиганда при pH 7–8. Поддержание pH >7 необходимо для исключения координации оксимов в форме сопряженного основания.

Соединения с ацетоксимом и ацетальдоксимом выделить в твердом виде нам не удалось. Взаимодействие с этими оксимами приводило к образованию растворов, которые не кристаллизуются даже при добавлении других растворителей (ацетон, эфир, ДМФА, ДМСО, хлороформ) В случае циклогексаноноксима образуется $[UO_2(C_6H_{10}NO)_2(H_2O)_2]\cdot 0{,}5H_2O$ (**XXXVII**). Этот комплекс представляет собой бледно-желтое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в воде, ацетоне, эфире, но растворимое в спирте, диметилформамиде, диметилсульфоксиде. Однако образовавшиеся при этом растворы не закристаллизовываются. По-видимому, при действии нейтральных кислородсодержащих лигандов на **XXXVII** происходит вытеснение молекул воды из состава комплекса с образованием хорошо растворимых соединений состава $UO_2(C_6H_{10}NO)_2\cdot 2L$.

Взаимодействие нитрата уранила с ацетофенoноксимом в водноэтанольном растворе приводило к образованию трудноанализируемых смесей, которые растворяли в диметилсульфоксиде и раствор красного цвета оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Процесс кристаллизации длился несколько месяцев. В результате образовалась смесь красных и бледно-желтых кристаллов, из которой были отобраны монокристаллы для рентгеноструктурного исследования. По данным РСА красные кристаллы соответствовали составу $[UO_2(C_8H_8NO)(NO_3)\{(CH_3)_2SO\}_2]$ (**XL**) (Рисунок 5а), желтые — ранее известному $[UO_2(NO_3)_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$.

По-видимому, несмотря на одинаковый с гидроксиламинами способ координации, взаимодействие комплексов уранила с оксимами проходит гладко только в присутствии избытка реагента. В отличие от ацетоксима, ацетальдоксима и циклогексаноноксима, незначительная растворимость в воде ацетофенoноксима даже при повышенных значениях pH не позволяет создать в реакционном растворе необходимый для проведения реакции

избыток лиганда. Поэтому взаимодействие нитрата уранила с ацетофенонoксимом в водном растворе (в зависимости от pH) либо не происходит, либо приводит к образованию трудноанализируемых смесей. Замещение в неводных средах проходит очень медленно и не до конца с образованием смешанного по ацидолигандам комплекса **XL**. Все это требовало поиска новых путей синтеза комплексов уранила с оксимами.



а б

Рисунок 5 — Схемы строения выделенных комплексов с ацетофенонoксимом. **XL** (а) и **XXXIX** (б).

Как показал эксперимент, оптимальным способом получения ацетофенонoксимата уранила является твердофазное взаимодействие ацетофенона и UO_3 в смеси вода–хлороформ. Образующийся при этом диаквобисацетофенонoксимат уранила, $[UO_2(C_8H_8NO)_2(H_2O)_2]$ (**XXXVIII**), представляет собой желтое кристаллическое вещество нерастворимое в воде, плохо растворимое в спирте и ацетоне, растворимое в диметилсульфоксиде. При растворении в диметилсульфоксиде происходит замещение внутрисферных молекул воды в **XXXVIII** с образованием комплекса **XXXIX,** строение которого было определено методом РСА (Рисунок 5б).

Аналогичная методика (действие избытка циклогексанонoксима на суспензию трехокиси урана в воде) позволяет получать комплекс **XXXVII** почти со 100% выходом.

3.1.2 Смешанные оксалатооксиматные комплексы

В подразделе 3.1.1 было отмечено, что взаимодействие комплексов уранила с оксимами проходит гладко только в присутствии избытка реагента.

Этот факт подтверждается и характером взаимодействия бис-оксиматов уранила с оксалатом гуанидония.

Бис-оксиматные комплексы уранила с ацетоксимом и ацетальоксимом выделить в твердом виде нам не удалось. Взаимодействие с этими оксимами приводило к образованию растворов, которые не кристаллизуются. Но добавление к этим растворам (содержащим избыток оксима) оксалата гуанидония (UO_2^{2+} : $C_2O_4^{2-}$: оксим = 1 : 2 : 10) приводило к образованию смешанных соединений **XLI** и **XLII**. В случае циклогексанонoксима и ацетофенонoксима комплексы **XXXVI** и **XXXVII** также хорошо взаимодействуют с оксалатом гуанидония, но избыток оксимов при этом

небольшой (UO_2^{2+} : $C_2O_4^{2-}$: оксим = 1 : 2 : 2), и смешанные комплексы не образуются — весь уран выделяется в виде $(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]$. Поэтому реакции замещения в акваоксалатных комплексах уранила мы проводили с использованием значительного избытка атакующего лиганда.

При взаимодействии оксимов с акводиоксалатоуранилат-ионом нами были выделены в твердом виде только комплексы с ацетоксимом **XLI** и ацетальдоксимом **XLII**. В случае циклогексаноноксима образуется смешанный монооксалатный комплекс **XLIII** и биядерный **XLIV** с катионом этилендиаммония. Смешанные монооксалатные комплексы **XLV–XLVIII** были получены реакцией замещения аква-группы в $[UO_2(C_2O_4)(H_2O)]\cdot 2H_2O$ на соответсвующий оксим. Следует отметить что, в отличие от нитрата уранила, действие даже избытка оксимов на оксалаты уранила не приводит к вытеснению во внешнюю сферу ацидолиганда в исходном комплексе. Взаимодействие протекает гладко с замещением только координированной молекулы воды, при этом в продуктах реакции сохраняется способ координации оксалато-групп (тетрадентатный хелатно-мостиковый). Это мелкокристаллические вещества желтого цвета, плохо растворимые в воде и в обычных органических растворителях. Малая растворимость выделенных комплексов в воде и в других растворителях указывает на их полиядерное строение. Диоксалатные комплексы **XLI** и **XLII** — кристаллические вещества темно-желтого или желто-оранжевого цвета, хорошо растворимы в воде с разложением, которое, по-видимому, связано с отщеплением оксима. Так из водных растворов данных комплексов при кристаллизации выделяется $(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]$ практически со 100% выходом.

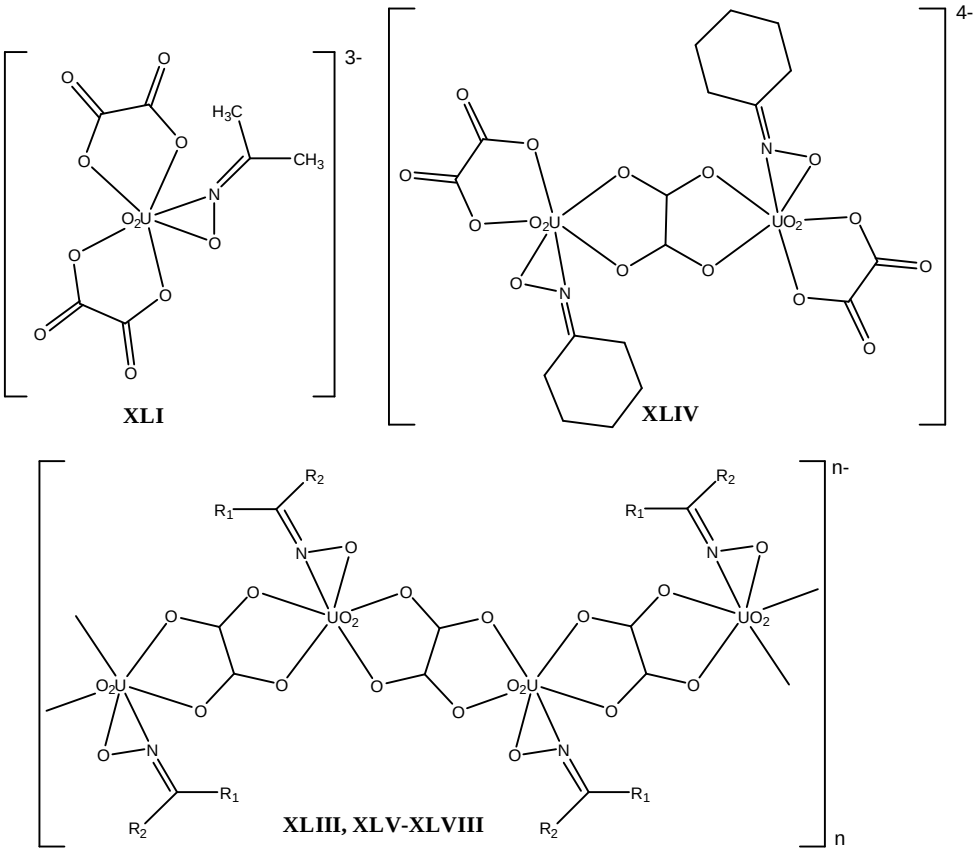
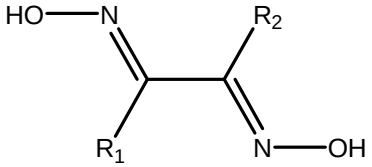


Рисунок 6 — Строение оксалатооксиматных комплексов уранила.

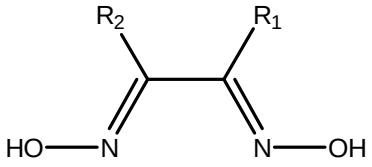
Структура **XLI** была определена методом РСА. В ИК-спектрах выделенных смешанных оксалатных комплексов с оксимами и соответствующих оксалатогидроксиламинатных комплексов частоты, относимые к координированному оксалатному лиганду практически совпадают. Таким образом, уранил-ион образует с простыми оксимами такие же типы комплексов, что и с гидроксиламинами (Рисунок 6).

3.2 Комплексы уранила с α-диоксимами

Для прогнозирования строения комплексных диоксиматов уранила нами был проведен анализ возможных способов координации α-диоксимов уранил-ионом. Известно, что в зависимости от взаимного расположения оксимных групп относительно С–С связи молекула диоксима в *анти*-изомерной форме может существовать в двух плоских *цис*- и *транс*-конформациях:

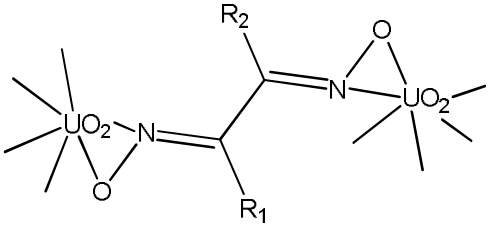


транс-конформация

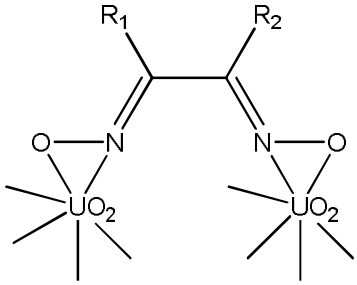


цис-конформация

Транс-конформация наблюдается для диметилглиоксима в его кристаллической структуре, а в комплексах с никелем, палладием и другими *d*-переходными элементами для диметилглиоксима и других диоксимов реализуется *цис*-конформация. Однако координация диоксимов уранил-ионом, аналогичная наблюдаемой в никелевых комплексах, маловероятна, так как при *цис*-конформации α-диоксимов в удобном положении для образования связи с уранил-ионом находятся только донорные атомы азота, а присоединение всеми четырьмя донорными атомами (2N + 2O) невозможно без значительных искажений в самой молекуле лиганда. В то же время для диоксимов в мостиковом положении между двумя группами уранила таких искажений не наблюдается. При этом каждая оксимная группа диоксима может связываться через атомы кислорода и азота уранильными группировками с образованием трехчленного цикла. Возможность такого способа координации оксимной группы нами уже была показана выше на примере комплексов уранила с простыми оксимами. Таким образом, наиболее вероятным способом координации α-диоксимов в комплексах уранила можно предположить тетрадентатный хелатно-мостиковый, причем учитывая конформации диоксимов возможны два типа такого способа координации: *цис*- и *транс*-тетрадентатный хелатно-мостиковый:



транс-



цис-

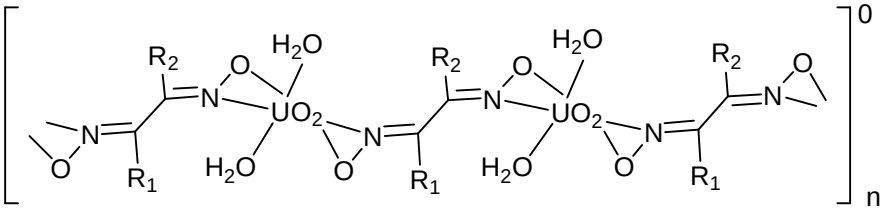
Для исследования нами были выбраны α-диоксимы $R_1CR_2C(NOH)_2$ различного строения: глиоксим (R_1 = R_2 = H, $C_2H_4N_2O_2$); метилглиоксим (R_1 = H, R_2 = CH_3, $C_3H_6N_2O_2$); диметилглиоксим (R_1 = R_2 = CH_3, $C_4H_8N_2O_2$); метилэтилглиоксим (R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5, $C_5H_{10}N_2O_2$); 1,2-циклогександион-диоксим (R_1R_2 = $–(CH_2)_4–$, ниоксим, $C_6H_{10}N_2O_2$); 1,2-циклогептандиондиоксим (R_1R_2 = $–(CH_2)_5–$, гептоксим, $C_7H_{12}N_2O_2$).

3.2.1 α-Диоксиматы уранила с нейтральными лигандами

С учетом полученных данных о возможных способах координации α-диоксимов в соединениях уранила нами были разработаны методики синтеза и выделен в твердом виде ряд комплексных диоксиматов уранила. Так, при действии водного раствора глиоксима, спиртового раствора диметилглиоксима или метилэтилглиоксима на суспензию трехокиси урана в воде при нагревании нами были выделены комплексы **XLIX–LI** с соотношением уран : лиганд = 1 : 1.

Данные соединения образуются также из растворов нитрата, хлорида и ацетата уранила, но с меньшим выходом. При этом осадки бывают часто загрязнены анионами исходных растворов.

Для комплексов можно предположить полиядерное строение с *транс*-мостиковым положением диоксиматных лигандов, которое можно представить следующей схемой:



Полиядерное строение **XLIX–LI** подтверждается характером взаимодействия этих комплексов с нейтральными лигандами. При действии диметилсульфоксида на **XLIX** происходит замещение координированных молекул воды с образованием **LII**. Замещение идет при нагревании в твердой фазе, без заметного перехода урана в раствор. Провести полное замещение координированных молекул воды в **L** и **LI** на диметилсульфоксид или иной нейтральный лиганд нам не удалось.

Взаимодействие нитрата уранила с водными или водно-этанольными растворами метилглиоксима и ниоксима приводило к образованию комплексов **LIII–LV** с соотношением уран : лиганд = 1 : 2. С гептоксимом в аналогичных условиях образуется комплекс **LVI** с соотношением уран : лиганд = 1 : 1. Все выделенные комплексы плохо растворимы в воде и обычных органических растворителях, но взаимодействуют с растворами карбамида, ацетамида, ДМСО, ДМФА, и других нейтральных лигандов. При этом образуются бис(метилглиоксиматы) уранила $[UO_2(C_3H_5N_2O_2)_2L_2]\cdot$ (L — карбамид, **LVII**; ДМСО, **LVIII**; ДМФА, **LIX**), бис-ниоксиматы уранила $[UO_2(C_6H_9N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot nL\cdot mH_2O$ (L — ацетамид, n = 2, m = 2, **LX**; L — ДМФА, n = 1, m = 2, **LXI**; L — N,N-диметилкарбамид, n = 1, m = 0, **LXII**) и $[(UO_2)_2(C_7H_{10}N_2O_2)_2\{(CH_3)_2SO\}_3]$ **LXIII**.

Характер взаимодействия с нейтральными лигандами диоксиматов уранила с метилглиоксимом и ниоксимом указывает на их моноядерное строение, что подтверждается данными РСА **LIV**, **LV**, **LVII** и **LX**.

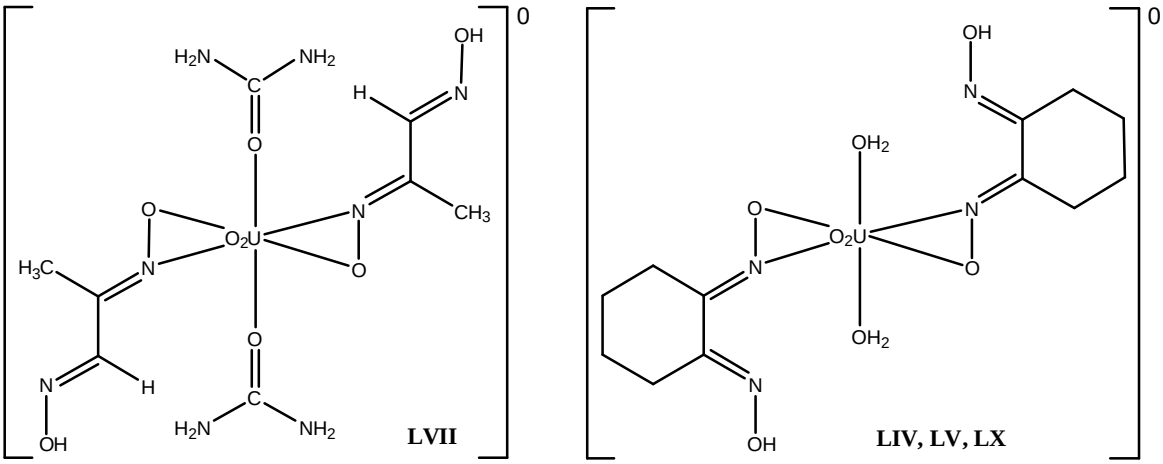


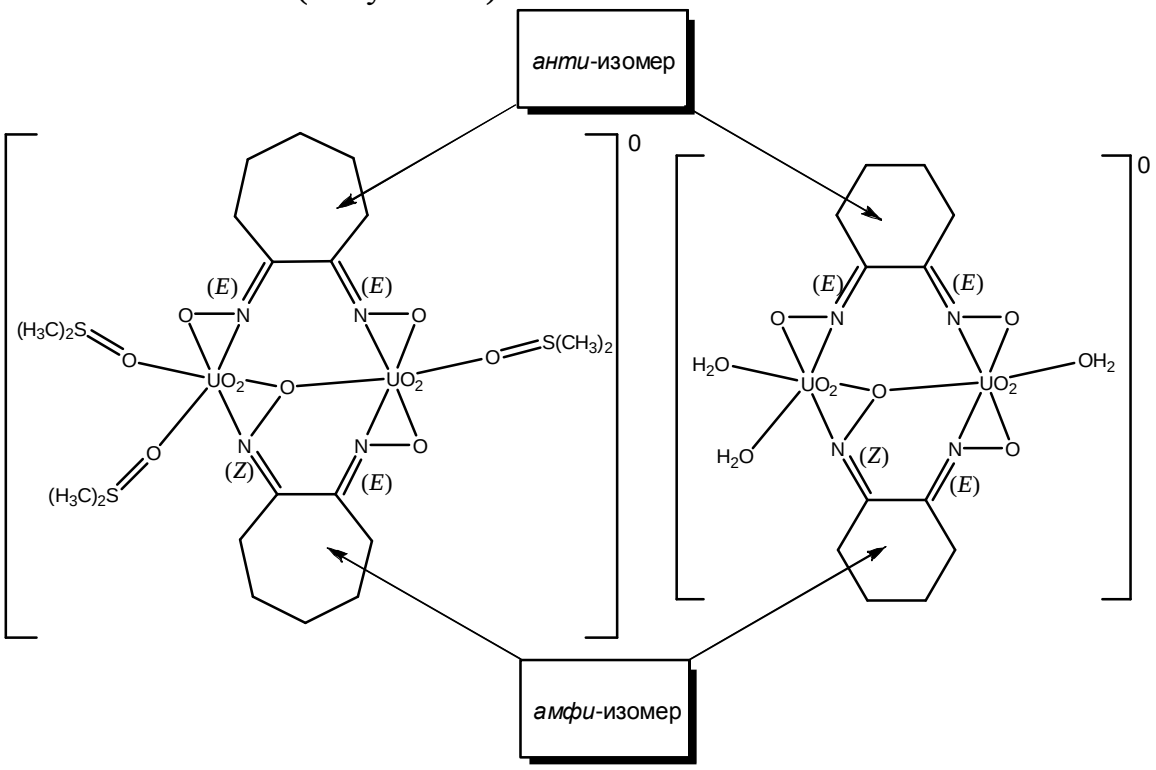
Рисунок 7 — Схемы строения диоксиматов уранила с метилглиоксимом и ниоксимом.

Моноядерные диоксиматные комплексы активно участвуют в реакциях замещения внутрисферных молекул воды; при этом строение α-диоксимов существенно влияет на структуру образующихся комплексов. Так, замещение внутрисферных молекул воды в *бис*-метилглиоксиматном комплексе **LIII** (*транс*-конформация α-диоксима) на молекулы карбамида, диметилсульфоксида, диметилформамида проходит в две стадии с образованием комплексов **LVII**, **LVIII** и **LIX** соответственно. На первой стадии происходит растворение исходного **LIII** в реакционном растворе, с последующим формированием на второй стадии соответствующего замещенного производного. Аналогично — в две стадии — протекают реакции замещения в комплексе **LIV** с ниоксимом, оксимные группы которого фиксированы в *цис*-положении. Но из образующихся на первой стадии растворов кристаллизуются исходный комплекс **LIV**, гексагидрат **LV**, либо соединения **LX**, **LXI** и **LXII**, содержащие во внешней сфере молекулы нейтрального лиганда. Таким образом, взаимодействие **LIV** с нейтральными лигандами приводит только к изменениям во внешней сфере комплекса, не затрагивая состав внутренней сферы. Это связано, по-видимому, с фиксированной *цис*-конформацией ниоксима, позволяющей создать систему прочных внутримолекулярных водородных связей между атомами азота свободных оксимных групп ниоксима и координированными молекулами воды с практически одинаковым значением контактов (O…$N_{ср}$ ~2,7 Å). Отметим, что значение аналогичного контакта в структуре **LVII** (*транс*-конформация α-диоксима) значительно больше (O(3)…N(4) 4,8 Å).

Выше было отмечено, что строение α-диоксимов существенно влияет на состав и свойства образующихся комплексов уранила. Для диоксимов с симметричными удаленными заместителями (глиоксим и диметилглиоксим) и метилэтилглиоксима характерно образование полиядерных соединений с соотношением уран : лиганд = 1 : 1, а для «несимметричного» метилглиоксима и ниоксима (фиксированная *цис*-конформация) —

моноядерных комплексов с соотношением уран : лиганд = 1 : 2. Только комплексы с гептоксимом **LVI** и **LXIII** (соотношение уран : лиганд = 1 : 1) не укладываются ни в одну из рассмотренных схем строения. Полимерное строение невозможно из-за фиксированной *цис*-конформации лиганда (аналогично ниоксиму), а состав **LVI** и **LXIII** не позволяет составить насыщенную координационную сферу для моноядерного комплекса уранила.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов **LXIII** показал, что комплекс имеет необычное биядерное строение с двумя мостиковыми циклогептандиондиоксиматными лигандами, реализующими разные способы координации: *цис*-тетрадентатный хелатно-мостиковый и пентадентатный хелатно-мостиковый (Рисунок 8а).



а б

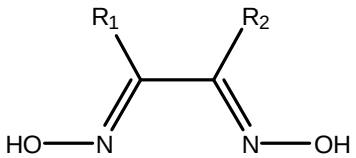
Рисунок 8 — Схема строения комплексов с гептоксимом **LXIII** (а) и ниоксимом **LXIV (**б**)**.

Аналогичное строение можно предположить и для аквакомплекса **LVI**, имеющего с **LXIII** схожий состав.

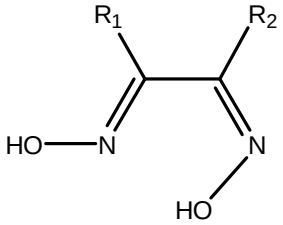
Таким образом, взаимодействие соединений уранила с α-диоксимами приводит к образованию диоксиматных комплексов, в которых эти лиганды проявляют максимальные донорные возможности: *цис*- (**LVI**, **LXIII**) и *транс*-тетрадентатный хелатно-мостиковый способ координации (**XLIX–LII**). Исключением являются соединения с метилглиоксимом (**LIII**, **LVII**, **LVIII**, **LIX**) и ниоксимом (**LIV**, **LV**, **LX–LXII**), в которых реализуется бидентатный хелатный способ координации только одной оксимной группой. Но если образование комплексов уранила с метилглиоксимом не зависит от условий синтеза (концентрация, pH, температура), то взаимодействие

соединений уранила с ниоксимом при температурах выше 60°С приводило к образованию **LXIV**, имеющего по данным РСА аналогичное с **LXIII** строение (Рисунок 8б).

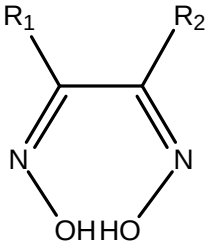
Особенностью строения комплексов уранила с ниоксимом **LXIV** и гептоксимом **LXIII** является двойной диоксиматный мостик, состоящий из двух изомеров алициклического оксима — *анти(E,E)* и *амфи(E,Z)*. Известно, что α-диоксимы могут существовать в различных изомерных формах: *анти(E,E), амфи(E,Z) и син(Z,Z)*:



анти(E,E)



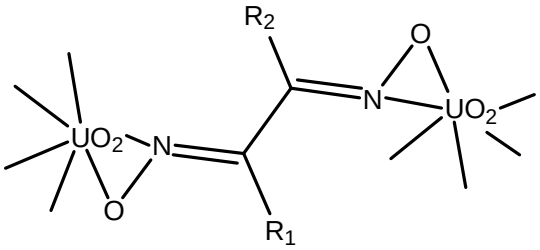
амфи(E,Z)



син(Z,Z)

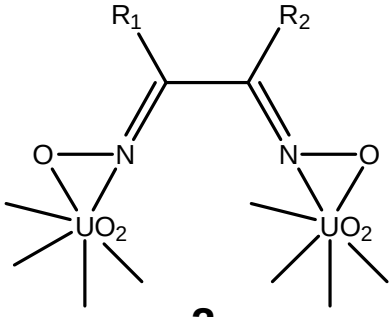
Учитывая, что при синтезе алифатических и алициклических диоксимов образуется только *анти(E,E)*-изомер[6], а также данные ЯМР^{13}С{Н} спектроскопии[7], можно с большой долей вероятности считать, что используемые нами для синтеза ниоксим и гептоксим находятся в форме *анти(E,E)*-изомера. Это подтверждается также возможностью количественного осаждения палладия из растворов данными реагентами, так как в *амфи(E,Z)*- и *син(Z,Z)*-изомерах донорные атомы азота частично или полностью экранированы, поэтому *d*-переходные металлы образуют комплексы в основном с *анти(E,E)*-изомерами α-диоксимов.

Таким образом, взаимодействие соединений уранила с α-диоксимами различного строения приводит к образованию комплексов, где наблюдаются четыре способа координации к центральному атому, реализация которых сопровождаются не только конформационными, но изомеризационными изменениями в лиганде (Рисунок 9).



1

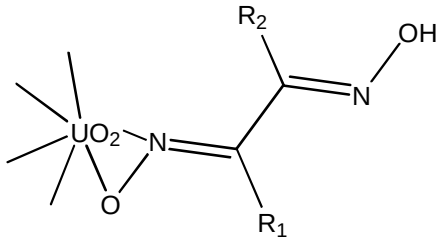
*транс-(E,E)*тетрадентатный хелатно-мостиковый



2

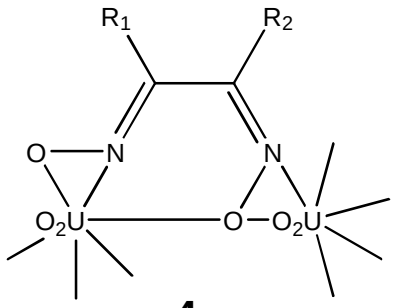
*цис-(E,E)*тетрадентатный хелатно-мостиковый

[6] Пешкова В. М. , Савостина В. М. , Иванова Е. К. Оксимы // М.: Наука. 1977. 238 с.
[7] ЯМР исследования проведены д.х.н. С.Г.Сахаровым



3

бидентатный хелатный



4

*цис-(E,Z)*пентадентатный хелатно-мостиковый.

Рисунок 9 — Способы координации α-диоксимов.

Отметим, что способ координации **4** характерен только для алициклических ниоксима и гептоксима в сочетании со способом координации **2**.

3.2.2 Реакции замещения в оксалатных комплексах уранила с α-диоксимами

С учетом возможных способов координации α-диоксимов (Рисунок 9) мы предположили, что реакции замещения в аквадиоксалатных комплексах уранила с такими лигандами должны приводить к образованию в основном биядерных оксалатодиоксиматных комплексов с *транс*-тетрадентатным хелатно-мостиковым присоединением диоксима. Такого состава комплексы нам удалось выделить только для глиоксима (**LXVI)** и диметилглиоксима (**LXV**). Следует отметить, что комплекс с диметилглиоксимом (**LXV**) образуется в широком диапазоне pH (5–9), а при проведении реакции замещения с глиоксимом при pH 6–7 был выделен моноядерный комплекс **LXVII**. В аналогичных условиях (pH 6–7) был получен комплекс с метилглиоксимом **LXVIII**. Действуя на концентрированный раствор **LXVII** 25% раствором NH_4OH до pH 8–9, можно выделить биядерный **LXVI**.

По данным РСА **LXVIII** имеет моноядерное строение с бидентатной координацией метилглиоксима только одной оксимной группой.

Таким образом можно предположить, что взаимодействие акводиоксалатоуранилат-иона с диоксимами идет в две стадии. На первой стадии при pH 6–7 депротонируется одна оксимная группа и образуется оксиматодиоксалатоуранилат-ион. На второй стадии, при дальнейшем увеличении pH до 8–9, данный ион переходит в биядерный тетраоксалатный комплекс, в котором, учитывая строение (**LXVII**), можно предположить *транс*-тетрадентатное хелатно-мостиковое присоединение диоксима. Полностью это предположение справедливо для α-диоксимов с симметричными заместителями. Для лигандов с несимметричными заместителями (метилглиоксим и метилэтилглиоксим) гладко проходит только первая стадия, а дальнейшее увеличение pH приводит к отрыву одной оксалато-группы и образованию смешанных оксалатокарбонатных комплексов **LXXIV**, **LXXVII**. В целом указанные взаимодействия можно отразить схемой (Рисунок 10).

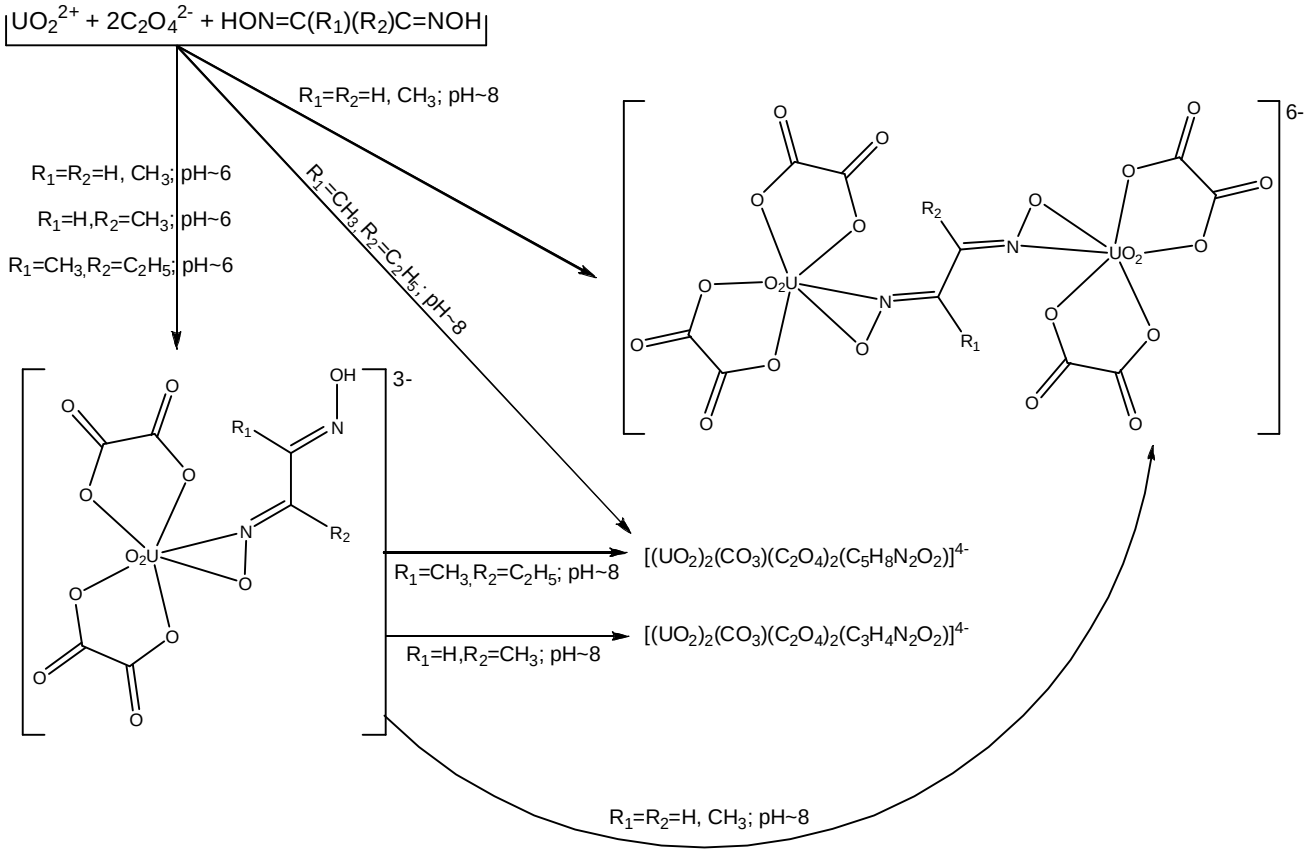


Рисунок 10 — Реакции замещения в оксалатных комплексах уранила с α-диоксимами.

Взаимодействие диоксалатных соединений уранила с ниоксимом из-за циклического строения заместителя и возникающих при этом стерических препятствий в координационной плоскости проходило по другой схеме, отличающейся от приведенной на Рисунок 10. В результате образовался комплекс **LXIX** с необычными способами координации двух мостиковых ниоксиматных лигандов (Рисунок 11).

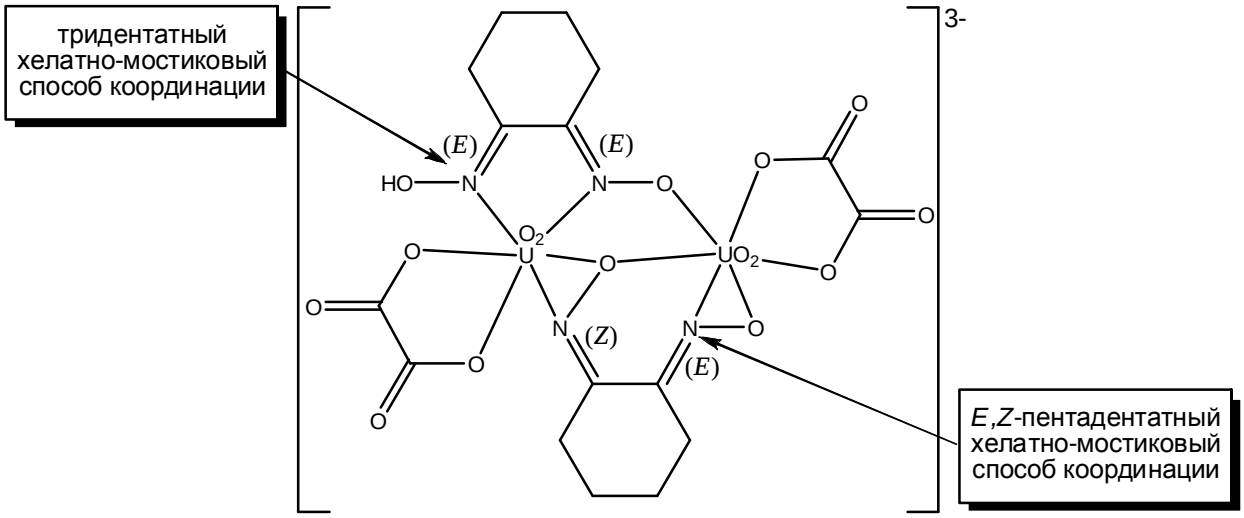


Рисунок 11 — Схема строения комплексного аниона в структуре **LXIX**.

3.2.3 Смешанные карбонатооксалатные комплексы уранила с α-диоксимами

Изучение реакций замещения в диоксалатных комплексах уранила с α-диоксимами показало, что характер взаимодействия, а также состав и строение образующихся комплексов существенно зависят от условий синтеза и строения атакующего лиганда (Рисунок 10). В случае α-диоксимов с несимметричными заместителями (метилглиоксим и метилэтилглиоксим) реакции замещения в диоксалатных комплесах уранила при pH ~8 приводят к образованию смешанных ***карбонато****оксалатных* соединений **LXXIV** и **LXXVII**. Причем по условиям синтеза карбонат-ионы в исходном растворе отсутствовали. Для определения строения данного типа комплексов было изучено взаимодействие оксалатных соединений уранила с α-диоксимами в присутствии карбонато-группы.

При проведении реакции по схеме:

$$[(UO_2)(C_2O_4)(H_2O)] + m(C_2O_4)^{2-} + (CO_3)^{2-} + R_1R_2C_2N_2(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(R_1R_2C_2N_2O_2)]^{4-}$$

в широком диапазоне концентраций оксалатного лиганда (*m* от 0 до 3) нами были выделены только комплексы состава:

$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(R_1R_2C_2N_2O_2)]\cdot nH_2O$, где $R_1 = R_2 = H$, глиоксим ($C_2H_2N_2O_2$), $n = 0$, **LXXI**; $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, метилглиоксим ($C_3H_4N_2O_2$), $n = 1$, **LXXIII**; $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$, диметилглиоксим ($C_4H_6N_2O_2$), $n = 1$, **LXX**; $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$, метилэтилглиоксим ($C_5H_8N_2O_2$), $n = 1{,}5$, **LXXVII**; $R_1,R_2 = –(CH_2)_4–$, ниоксим ($C_6H_8N_2O_2$), $n = 1$, **LXXII**; $R_1,R_2 = –(CH_2)_5–$, гептоксим ($C_7H_{10}N_2O_2$), $n = 2$, **LXXVI**.

В слабокислой среде комплексы разлагаются с выделением углекислого газа, монооксалата уранила и соответствующего α-диоксима. Как уже отмечалось выше, аналогичного состава комплексы с метилглиоксимом **LXXIV**, **LXXV** и метилэтилглиоксимом **LXXVII** были выделены при кристаллизации реакционных растворов без непосредственного введения карбонат-ионов в реакцию. Соединения выделяются с хорошим выходом (~75–80%), при этом процесс кристаллизации из реакционной смеси методом изотермического испарения длился несколько недель. По основным свойствам они почти не отличаются от комплексов аналогичного состава с другими глиоксимами, выделенными из карбонатных растворов. Из возможных путей появления карбонат-ионов в растворах, на наш взгляд, наиболее вероятным следует считать поглощение углекислого газа из воздуха при кристаллизации. Так как, при выдерживании над КОН реакционных растворов, нами были получены акводиоксалато-уранилат этилендиаммония или уже выделенный ранее **LXVIII**.

РСА монокристаллов **LXXV** и **LXXVII** показал, что комплексы имеют биядерное строение с тридентатной мостиковой карбонато-группой и *цис*-

тетрадентатным мостиковым метилглиоксиматным и метилэтил-глиоксиматным лигандами соответственно (Рисунок 12).

Вполне вероятно, что аналогичное строение имеют все выделенные комплексы данного типа. Отметим, что *цис*-тетрадентатный мостиковый способ координации диоксимов в этих соединениях стал возможен благодаря тридентатно-мостиковой функции карбонато-группы. Такая же зависимость *цис*-мостикового присоединения диоксимов от второго мостикового лиганда была нами показана выше на примере комплексов уранила с алициклическими диоксимами (**LXIII**, **LXIV** и **LXIX**), где роль второго мостика выполнял сам диоксим с пентадентатным хелатно-мостиковым способом координации.

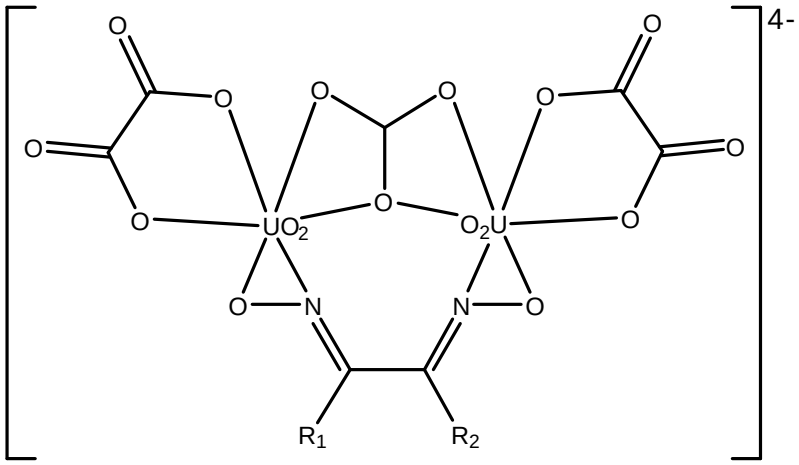


Рисунок 12 — Схема строения комплексного аниона в структуре **LXXV** и **LXXVII**.

3.2.4 Смешанные карбонатные комплексы уранила с α-диоксимами

По аналогии с оксалатными комплексами взаимодействие карбонатных комплексов уранила с α-диоксимами должно приводить к смешанным биядерным соединениям. Для синтеза комплексов нами была разработана методика, включающая частичное кислотное разложение трикарбонатоуранилата гуанидония в присутствии α-диоксима. При проведении реакции по схеме:

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2HBr + R_1R_2C_2N_2(OH)_2 \rightarrow [(UO_2)_2(R_1R_2C_2N_2O_2)(CO_3)_3]^{4-}$$

нами были выделены комплексы следующего состава:

$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(R_1R_2C_2N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot nH_2O$, где R_1 = CH_3, R_2 = H, метилглиоксим $(C_3H_4N_2O_2)^{2-}$, n = 1, **LXXX**; R_1 = CH_3, R_2 = CH_3, диметилглиоксим $(C_4H_6N_2O_2)^{2-}$, n = 1, **LXXVIII**; R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5, метилэтилглиоксим $(C_5H_8N_2O_2)^{2-}$, n = 2, **LXXXII**; R_1,R_2 = $–(CH_2)_4–$, ниоксим $(C_6H_8N_2O_2)^{2-}$, n = 4, **LXXIX**; R_1,R_2 = $–(CH_2)_5–$, гептоксим $(C_7H_{10}N_2O_2)^{2-}$, n = 2, **LXXXI**. В строении выделенных комплексов можно предположить *цис*-, а не *транс*-мостиковое присоединение лиганда, так как соединения данного

состава образуются с α-диоксимами с различными заместителями, включая циклические. Это предположение подтвердилось расшифровкой структуры **LXXVIII** (Рисунок 13.)

Таким образом, для реализации *цис*-мостикового присоединения α-диоксимов в соединениях уранила необходимо наличие так называемого второго мостикового лиганда, один донорный атом которого выполняет бидентатно-мостиковую функцию. В исследованных комплексах в качестве «второго мостикового лиганда» выступает тридентатная карбонато-группа, или, в определенных условиях, *E,Z*-изомер алициклического диоксима с пентадентатным хелатно-мостиковым присоединением.

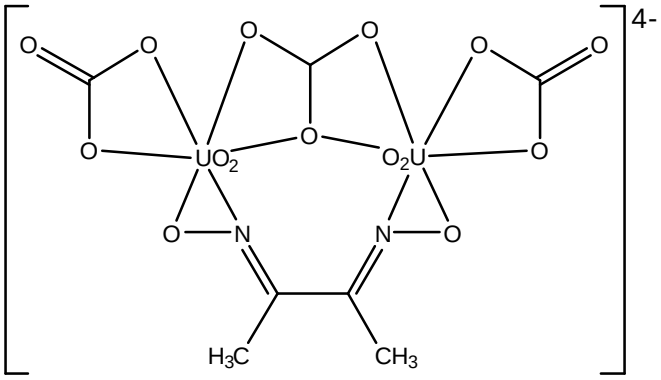


Рисунок 13 — Схема строения комплексного аниона в структуре **LXXVIII**.

Глава 4. Особенности строения и свойств комплексных гидроксиламинатов и оксиматов уранила.

Синтез комплексов уранила с гидроксиламином и его N-замещенными производными, простыми оксимами и α-диоксимами, изучение строения и свойств полученных соединений позволяют объединить гидроксиламинаты и оксиматы уранила в новую группу координационных соединений урана(VI), характеризующуюся общими способами координации лигандов и типами образующихся соединений.

4.1 Способы координации лигандов в комплексах уранила с гидроксиламинами и оксимами

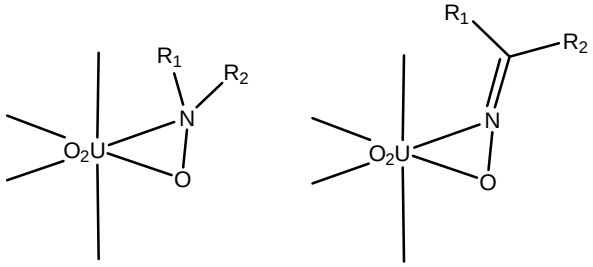
Способ координации — основная характеристика лиганда, зависящая, с одной стороны, от природы донорных атомов, их количества и взаимного расположения, с другой стороны — от комплексохимических требований центрального атома-комплексообразователя. Гидроксиламины, простые оксимы и α-диоксимы, имеющие в своем составе донорные атомы N и O, могут выступать в комплексах металлов как N-, O- и N,O-донорные лиганды. Отметим, что N,O-координация с образованием трехчленного хелатного цикла характерна только для некоторых металлических ионов в высших степенях окисления[8], в том числе и U(VI).

[8] S.G.Sakharov “Dynamic Behavior of Group 5 and 6 Transition Metal Complexes with NMR” in “Physical Organometallic Chemistry Volume 4: Fluxional Organometallic and Coordination Compounds, 2004, Wiley, P. 85–129

Аналогия в способах координации лигандов в гидроксиламинатах и оксиматах уранила подтверждается близостью геометрических параметров координированных гидроксиламинов и оксимов в выделенных нами комплексах: средние значения длин связей U–O 2,344 и U–N 2,406 Å, среднее значение угла OUN 34,17°.

4.1.1 Способы координации гидроксиламинов и простых оксимов в комплексах уранила

Взаимодействие соединений уранила с гидроксиламином и его N-замещенными производными и простыми оксимами приводит к образованию комплексов с единственным способом координации — бидентатное присоединение депротонированного лиганда через атомы азота и кислорода с образованием устойчивого трехчленного хелатного цикла.



Данный способ координации характеризуется следующими геометрическими параметрами: связь U–O всегда короче чем U–N; среднее значение угла OUN — от 33,13° для оксимов до 34,77° для гидроксиламинов. Разные значения углов связаны с длинами связи N–O, которая в оксимах короче.

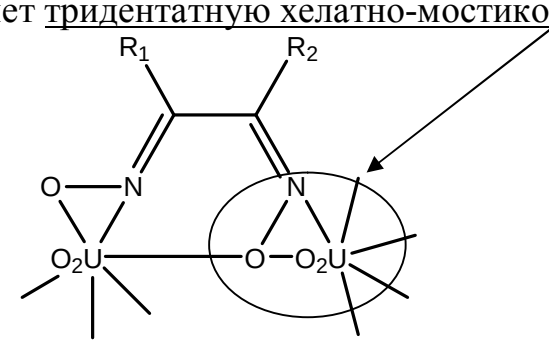
Бидентатное хелатное присоединение гидроксиламинов и простых оксимов реализуется во всех изученных нами комплексах. Этот способ координации не зависит от строения лиганда, концентрационных и температурных параметров синтеза, за исключением значений pH реакционной среды, которые должны быть в интервале 6–8.

При большом избытке лиганда и в условиях, исключающих корректировку pH возможно образование соединений, в которых реализуется монодентатное присоединение гидроксиламинов и оксимов через атом кислорода с миграцией протона к атому азота.

Максимальные координационные возможности гидроксиламинов и простых оксимов проявляются при реализации тридентатного хелатно-мостикового присоединения. К настоящему времени единственное соединение, в котором реализуется такой способ координации — это безводный дигидроксиламинат уранила $[UO_2(NH_2O)_2]$.

Многочисленные попытки синтеза аналогичных комплексов уранила с N-замещенными гидроксиламинами и простыми оксимами не увенчались успехом. Это связано, по-видимому, со стерическим фактором, создаваемым заместителями при атоме азота и препятствующим образованию дополнительной мостиковой связи U–O.

Косвенным доказательством возможности такого способа координации является тот факт, что при пентадентатном мостиковом присоединении алициклических диоксимов в комплексах **LXIII, LXIV** и **LXIX** одна из оксимных групп выполняет тридентатную хелатно-мостиковую функцию:



4.1.2 Способы координации α-оксимов в комплексах уранила

В строении α-диоксимов, имеющих с своем составе четыре донорных атома (2N и 2O), можно выделить несколько хелатообразующих группировок — одну диаминового типа на основе фрагмента –N=C–C=N– и две оксимного типа на основе =N–OH групп.

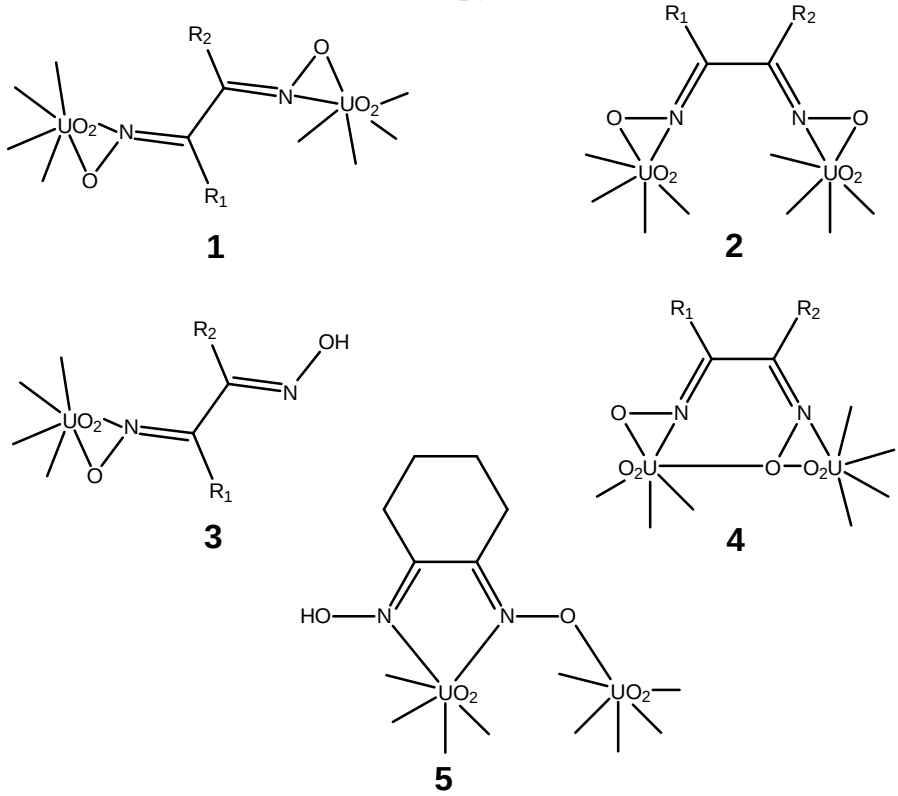


Рисунок 14 — Способы координации α-оксимов в комплексах уранила: ***1*** — *транс*-тетрадентатный хелатно-мостиковый; ***2*** — *цис*-тетрадентатный хелатно-мостиковый; ***3*** — бидентатный; ***4*** — пентадентатный хелатно-мостиковый; ***5*** — тридентатный хелатно-мостиковый.

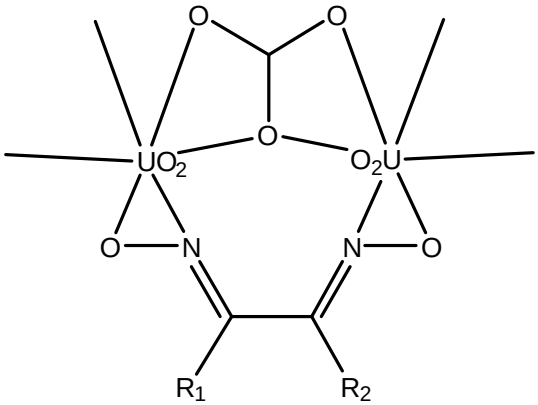
Взаимодействие *d*-переходных металлов с α-диоксимами приводит к образованию хелатов "диаминового" типа, в то время как примеры координации α-диоксимов с участием оксимных групп и образованием трехчленного металлоцикла известны только для комплексов уранила. Нами было показано, что при взаимодействии соединений уранила с α-диоксимами

образуются устойчивые комплексы с различными способами координации диоксиматного лиганда (Рисунок 14).

Все способы координации, за исключением ***5***, основаны на хелатной функции оксимной группы, а геометрические параметры металлоцикла практически совпадают со значениями, найденными в комплексах уранила с гидроксиламинами и простыми оксимами.

В отличие от бидентатного присоединения гидроксиламинов и простых оксимов, способы координации α-диоксимов в комплексах уранила существенно зависят от многих факторов, включающих, в первую очередь, строение самого лиганда. Так, *транс*-тетрадентатный хелатно-мостиковый способ координации (***1***) реализуется в полиядерных комплексах (соотношение уран : лиганд = 1 : 1) для диоксимов с нециклическими симметричными удаленными заместителями (глиоксим и диметилглиоксим) и метилэтилглиоксима, а в биядерных комплексах (соотношение уран : лиганд = 1 : 0,5) — только для глиоксима и диметилглиоксима. Бидентатный способ координации (***3***) характерен для «несимметричного» метилглиоксима и алициклического ниоксима, в основном в моноядерных аквакомплексах.

В то же время способ координации (***2***) не зависит от строения лиганда и наблюдается в комплексах уранила с любыми α-диоксимами. Но для реализации такого способа координации необходимо наличие так называемого второго мостикового лиганда, один донорный атом которого выполняет бидентатно-мостиковую функцию. В исследованных нами комплексах уранила с *цис*-тетрадентатным (***2***) присоединением α-диоксимов роль «второго мостикового лиганда» выполняла карбонато-группа.



Необычная устойчивость двойного карбонато-диоксиматного мостика подтверждается синтезом большого числа соединений (**LXX–LXXXII**), содержащих такой мостиковый фрагмент, а карбонатооксалатодиоксимато-уранилаты (**LXX–LXXII**) являются к настоящему времени единственным примером устойчивых к гидролизу комплексов уранила с соотношением $UO_2^{2+} : CO_3^{2-} = 1 : 0,5$.

В определенных условиях (алициклические диоксимы + отсутствие карбонат-ионов в растворе) «вторым мостиковым лигандом» может быть *амфи(E,Z)*-изомер диоксима с пентадентатным хелатно-мостиковым присоединением (***4***). В таких же условиях реализуется тридентатный хелатно-мостиковый способ координации ниоксима (***5***).

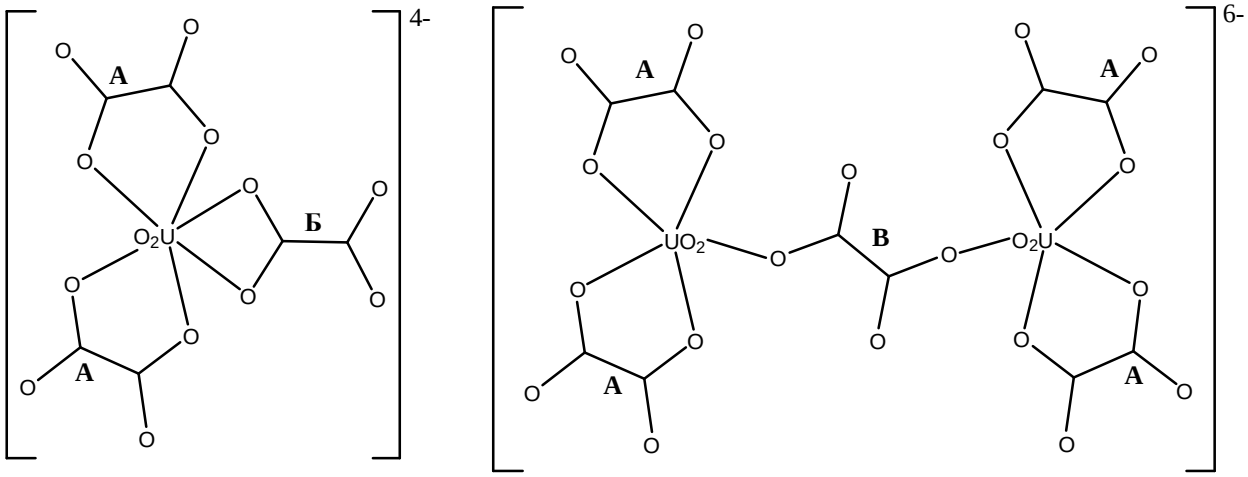
Таким образом, из пяти наблюдаемых в комплексах уранила способов координации α-диоксимов, три (***1–3***) можно признать основными. Способы координации ***4*** и ***5*** реализуются в особых условиях и только алициклическими диоксимами.

4.1.3 «Вынужденные» способы координации лигандов в комплексах уранила

Способы координации лигандов, реализуемые в особых условиях или приводящие к значительным искажениям в структуре лиганда и самого комплекса, можно назвать вынужденными. В отличие от обычных, или основных способов координации, они наблюдаются в единичных комплексах и являются результатом сочетания множества факторов.

Классическим примером вынужденных способов координации является необычное присоединение оксалато-группы в насыщенных по ацидолиганду оксалатных комплексах уранила.

В этом случае стерические препятствия при координации трех оксалато-групп в экваториальной плоскости уранила приводят к образованию комплексов (**LXXXIII**, **LXXXIV**) как с обычными (А), так и с вынужденными (Б, В) способами координации оксалатного лиганда.



В стерически напряженной структуре **LXXXIII** связи U–O для оксалато-группы с вынужденным способом координации (Б) длиннее (U–O 2,583 Å), чем для оксалатных лигандов с обычным способом координации (U–O 2,438 Å). В биядерном комплексе **LXXXIV,** где стерические напряжения сняты, расстояния U–O для всех оксалато-групп приблизительно одинаковы.

Для вынужденных способов координации α-диоксимов ***4*** и ***5*** (Рисунок 14) в комплексах **LXIII LXIV** и **LXIX** стерический фактор является определяющим только для тридентатного хелатно-мостикового присоединения ниоксима (***5***) в **LXIX (**Рисунок 11**)**, где координированная оксалато-группа препятствует обычному *цис*-тетрадентатному мостиковому присоединению (***2***) диоксиматного лиганда.

В то же время способы координации ниоксима (***5*** в **LXIX** и ***2*** в **LXIV**) невозможны без «второго мостикового лиганда», роль которого в **LXIV** и **LXIX** выполняет *E,Z*-изомер ниоксима (гептоксима в **LXIII)** с

пентадентатным хелатно-мостиковым способом координации (***4***, Рисунок 14). На необходимость «второго мостикового лиганда» при *цис*-мостиковом присоединении диоксимов мы указывали выше, при рассмотрении смешанных карбонатных комплексов, где в отсутствие карбонато-группы для диоксимов с несимметричными удаленными заместителями (метилглиоксим и метилэтилглиоксим) наблюдалось поглощение CO_2 из воздуха и формирование карбонат-ионов в растворе. Для ниоксима и гептоксима в аналогичных условиях предпочтительней оказалась частичная изомеризация исходного алициклического диоксима с образованием комплексов, имеющих двойной мостиковый фрагмент, состоящий из *анти(E,E)*- и *амфи(E,Z)*-изомеров лиганда (Рисунок 8).

Отметим, что изомеризация α-диоксимов в реакциях координационных соединений наблюдается впервые. И если движущая сила этого явления (формирование структуры лиганда с бидентатным донорным атомом) понятна, то механизм такой изомеризации требует дополнительных исследований.

4.2 Основные типы комплексов уранила с гидроксиламинами и оксимами

Способы координации гидроксиламина и его N-замещенных производных, простых оксимов и α-диоксимов определяют основные типы комплексов уранила с такими лигандами. Если принять за основную характеристику соединений соотношение уран–лиганд, то теоретически типов комплексов может быть больше десяти, но на практике нам удалось выделить в твердом виде только пять. Для гидроксиламинов и простых оксимов это комплексы с соотношением уран–лиганд 1 : 1 и 1 : 2, а для α-диоксимов — комплексы с соотношением уран–лиганд 1 : 0,5; 1 : 1 и 1 : 2. Однако строение и свойства выделенных соединений позволило нам объединить их в две большие группы: анионные комплексы с трис-хелатным структурным фрагментом и молекулярные комплексы с бис-хелатным структурным фрагментом.

4.2.1 Гидроксиламинаты и оксиматы уранила с трис-хелатным структурным фрагментом

Этот тип соединений уранила представлен в основном смешанными оксалатными или карбонатными комплексами.

В смешанных оксалатных соединениях (**III–XXXIV**) гидроксиламины и простые оксимы координируются уранил-ионом бидентатно через атомы азота и кислорода. Способ координации оксалато-группы меняется от бидентатного в диоксалатных комплексах до тетрадентатно-мостикового в монооксалатных соединениях (Рисунок 4 и Рисунок 6), строение которых характеризуется наличием устойчивого диоксалатогидроксиламинатного-(оксиматного) фрагмента.

Диоксалатооксиматный фрагмент можно выделить в структуре моноядерных (**LXVII, LXVII**) и биядерных (**LXV, LXVI**) оксалатных комплексах уранила с α-диоксимами (Рисунок 10).

Строение биядерных карбонатных (**LXXVIII–LXXXII**) и карбонатооксалатных (**LXX–LXXVII**) соединений с α-диоксимами характеризуется наличием соответственно дикарбонато- и карбонатооксалатооксиматного фрагмента (Рисунок 12, Рисунок 13).

Таким образом для строения всех выделенных смешанных комплексов уранила характерно наличие трис-хелатного фрагмента с практически одинаковыми геометрическими параметрами (Таблица 1).

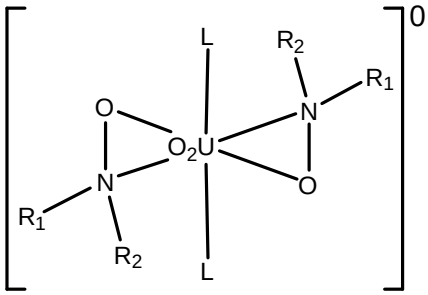
Таблица 1 — Основные межатомные расстояния в структурах смешанных комплексов уранила с гидроксиламинами и оксимами

Соединение	Тип структуры комплекса	Расстояние уран-лиганд (L), d, Å		
		L= оксалато-группа	L= карбонато-группа	L= оксимы и гидроксиламины
$(NH_4)_3[UO_2(C_2O_4)_2NH_2O]\cdot H_2O$ (**III**)	моноядерн.	ср.U–O 2,47	–	U–O 2,27 U–N 2,40
$(NH_4)(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XV**)	моноядерн.	ср.U–O 2,47	–	U–O 2,32 U–N 2,39
$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)_2]\cdot H_2O$ (**XXI**)	биядерн.	ср.U–O 2,48	–	U–O 2,29 U–N 2,45
$(CN_3H_6)[UO_2(C_2O_4)\{(CH_3)_2NO\}]\cdot 0{,}5H_2O$ (**XXXIV**)	полиядерн.	ср.U–O 2,495	–	U–O 2,30 U–N 2,41
$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2\{(CH_3)_2CNO\}]\cdot 2H_2O$ (**XLI**)	моноядерн.	ср.U–O 2,46	–	U–O 2,29 U–N 2,43
$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(C_3H_5N_2O_2)]\cdot 3H_2O$ (**LXVIII**)	моноядерн.	ср.U–O 2,45	–	U–O 2,31 U–N 2,45
$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_3H_4N_2O_2)]\cdot H_2O$ (**LXXV**)	биядерн.	ср.U–O 2,44	ср.U–O 2,49	ср.U–O 2,33 ср.U–N 2,43
$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_5H_8N_2O_2)]\cdot 1{,}5H_2O$ (**LXXVII**)	биядерн.	ср.U–O 2,40	ср.U–O 2,47	ср.U–O 2,29 ср.U–N 2,47
$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_4H_6N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot H_2O$ (**LXXVIII**)	биядерн.	–	ср.U–O 2,42	ср.U–O 2,32 ср.U–N 2,42

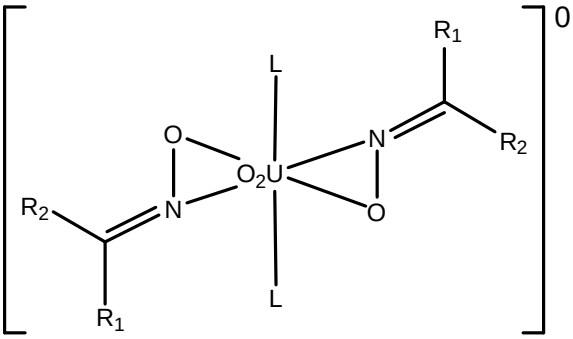
4.2.2 Гидроксиламинаты и оксиматы уранила с бис-хелатным структурным фрагментом

В отличие от трис-хелатных соединений, содержащих в координационной плоскости уранила только один трехчленный цикл, данный тип комплексов характеризуется наличием в экваториальной плоскости бис-хелатного фрагмента на основе двух трехчленных циклов в *транс*-позиции друг к другу. Координационное число уранила дополняется до шести присоединением двух монодентатных лигандов.

Соединения данного типа с гидроксиламинами и простыми оксимами являются моноядерными молекулярными комплексами.

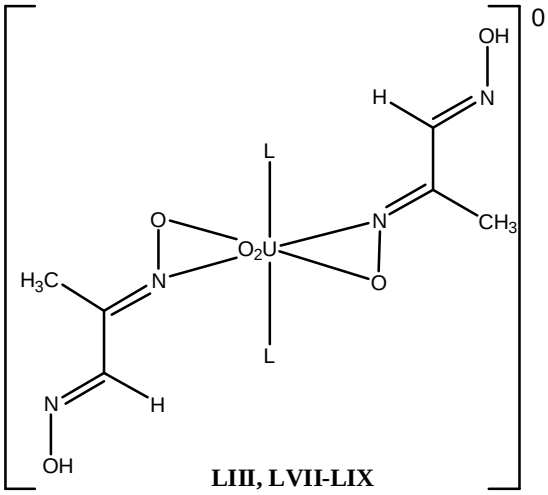


XXXV, XXXVI

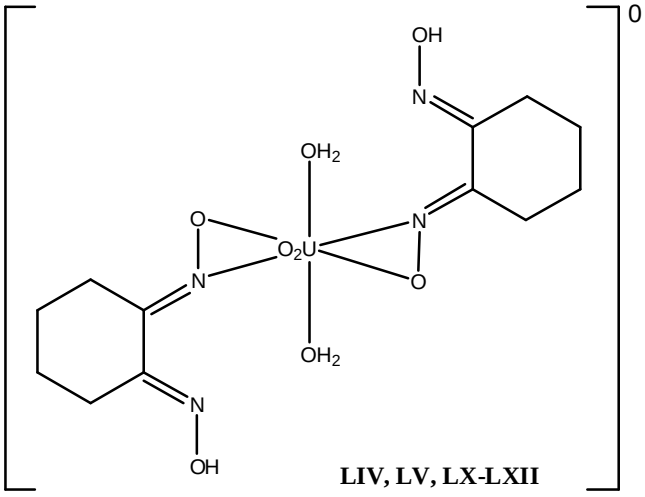


XXXVII-XXXIX

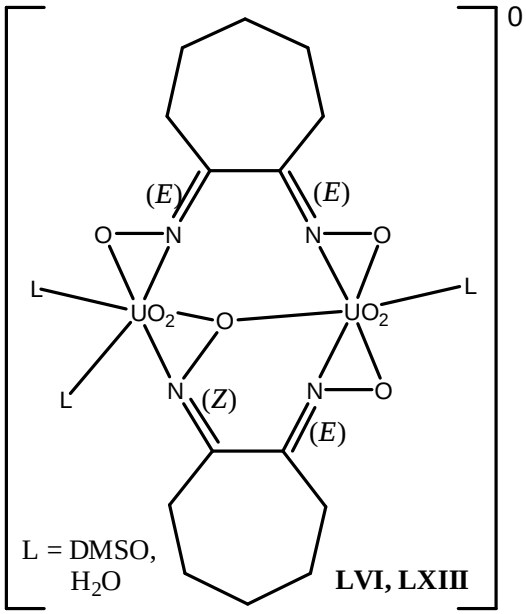
Комплексы с α-диоксимами могут иметь моноядерное, биядерное и полиядерное строение.



LIII, LVII-LIX

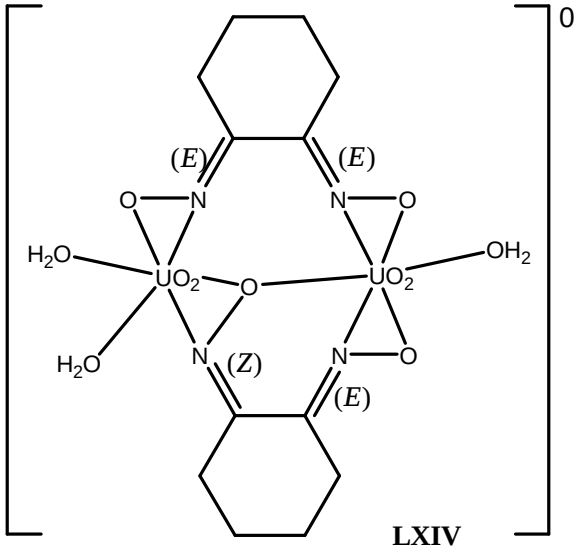


LIV, LV, LX-LXII

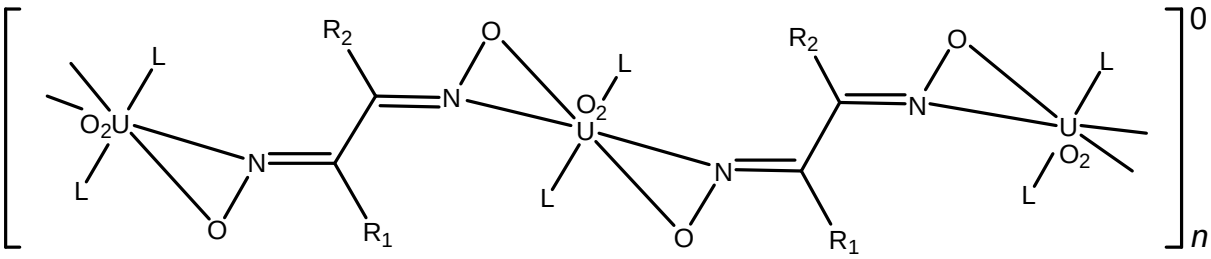


L = DMSO, H_2O

LVI, LXIII



LXIV



XLIX-LII

Все соединения данного типа, за исключением биядерных комплексов уранила с гептоксимом (**LVI, LXIII**) и ниоксимом (**LXIV**), имеют в своем составе симметричный бис-хелатный структурный фрагмент с *транс*-расположением донорных атомов и практически одинаковыми геометрическими параметрами. Особенностью биядерных комплексов уранила с алициклическими диоксимами (**LVI, LXIII** и **LXIV**) является наличие бис-хелатного структурного фрагмента с *цис*-расположением донорных атомов. При этом геометрические параметры бис-хелатного структурного фрагмента остаются без изменений, то есть связь U–N в одном из двух металлоциклов становится короче, чем связь U–O, что является необычным для изученных способов координации гидроксиламинов и оксимов в комплексах уранила.

4.3 Условия образования и основные свойства комплексов уранила с гидроксиламинами и оксимами. 4.3.1 Влияние катиона на реакции замещения в акваоксалатных комплексах уранила

Большинство комплексов с гидроксиламинами и оксимами анионного типа были получены в результате изучения реакций замещения в комплексах уранила. Такие реакции играют существенную роль при определении условий образования и строения соединений сложного состава.

Изучение смешанных оксалатных комплексов уранила с гидроксиламином и его N-замещенными производными показало, что на направление реакций замещения в данной системе, помимо других факторов (концентрация оксалат-ионов, заместитель при атоме азота гидроксиламинов), существенное влияние оказывают свойства внешнесферного катиона (Рисунок 15).

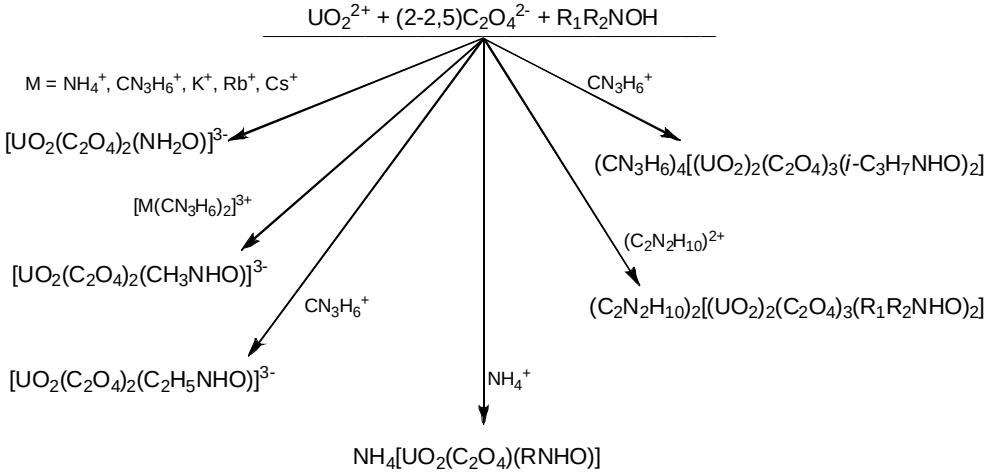


Рисунок 15 — Влияние катиона на реакции замещения в акваоксалатных комплексах уранила с участием гидроксиламинов.

От свойств катиона (заряд, геометрические параметры, возможность образовывать водородные связи и т.п.) зависят направление реакции замещения, состав и строение образующихся продуктов. По-видимому, влияние катиона связано со свойствами атакующего лиганда. Это предположение мы проверили на примере известных реакций замещения в аквадиоксалатных комплексах уранила.

Образование насыщенных по оксалато-группе комплексов (вариант реакции замещения в акводиоксалатных соединениях с оксалато-группой в качестве атакующего лиганда) осложняется стерическими препятствиями в экваториальной плоскости уранила, связанными с бидентатной координацией трех оксалатных лигандов. Частично такие напряжения снимаются вынужденной бидентатной координацией с образованием четырехчленного цикла одной из трех оксалато-групп и обычным присоединением двух остальных. При этом производные неустойчивого аниона $[UO_2(C_2O_4)_3]^{4-}$ стабилизируются только некоторыми катионами. В частности, из горячего раствора, содержащего оксалат уранила и оксалат аммония (1 : 2), кристаллизуется $(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$ (**LXXXIII**). Однако добавление в тот же реакционный раствор катионов гуанидония приводит к образованию $(NH_4)_2(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]\cdot 2H_2O$ (**LXXXIV**). По-видимому, в данном случае размер катиона играет определяющую роль в стабилизации структуры триоксалатного комплекса, где небольшой (по сравнению с гуанидонием) катион аммония позволяет создать компактную систему водородных связей.

Действие фторид-ионов на акводиоксалатоуранилат-ион в водном растворе в соотношении UO_2^{2+} : F^- = 1 : 1 приводит к образованию многочисленных производных фтородиоксалатоуранилат-иона с однозарядными катионами:[9]

$$[(UO_2)(C_2O_4)_2(H_2O)]^{2-} \xrightarrow[-H_2O]{+F^-} [(UO_2)(C_2O_4)_2F]^{3-}$$

При использовании в данной системе двухзарядных катионов этилен- и пропилендиаммония нам удалось выделить диоксалатные комплексы **LXXXV** и **LXXXVI**, строение которых было определено методом РСА.

Методики синтеза комплексов **LXXXV** и **LXXXVI** включают две последовательные реакции — формирование акводиоксалатоуранилат-иона и замещение молекулы воды в его составе на ион фтора. Условия протекания реакций (концентрация реагентов, температура, pH растворов) в обоих случаях одинаковы, различаются только используемые катионы — этилендиаммоний и пропилендиаммоний. Но если в случае этилендиаммония реакция замещения протекает гладко с образованием **LXXXV**, то в случае пропилендиаммония замещения не происходит, а из реакционных растворов выделятся промежуточный комплекс **LXXXVI**.

К настоящему времени это, пожалуй, единственный пример катионной блокировки реакций замещения в аквадиоксалатных комплексах уранила, так как рассматриваемое выше влияние катиона при взаимодействиях с гидроксиламинами и оксалато-группой сказывается на направлении реакций замещения и составе образующихся соединений.

---

[9] Щелоков Р.Н. Реакции внутрисферного замещения в тетаацидосоединениях уранила// В кн. Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука, 1975, С. 110–126.

4.3.2 Свойства дигидроксиламинатов и диоксиматов уранила

В отличие от анионных соединений, содержащих в координационной плоскости уранила только один трехчленный цикл, комплексные дигидроксиламинаты и диоксиматы уранила характеризуются наличием в экваториальной плоскости бис-хелатного фрагмента на основе двух *транс*-расположенных трехчленных циклов. Координационное число уранила дополняется до шести присоединением двух монодентатных лигандов.

Комплексы уранила с гидроксиламинами данного типа образуются из водных растворов солей уранила (нитраты, сульфаты, хлориды) с выходами ~90–98%, причем не только в избытке гидроксиламинов, но и при стехиометрическом соотношении реагентов. Это кристаллические вещества желтого или желто-оранжевого цвета, плохо растворимые в воде и в обычных органических растворителях. Они довольно устойчивы в отношении замещения внутрисферных молекул воды и не взаимодействуют даже при нагревании с нейтральными кислородсодержащими лигандами. Такие свойства дигидроксиламинатных комплексов позволили нам использовать их в лабораторной практике для переработки урановых остатков, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

В отличие от дигидроксиламинатных соединений бис-хелатные комплексы уранила с оксимами взаимодействуют с нейтральными лигандами с замещением внутрисферных молекул воды. Этот факт наиболее важен при разработки новых эффективных реагентов для процессов экстракционного извлечения урана. Кроме того, известно ограниченное число атомов-комплексообразователей (Mo, W, V, Ta), к которым оксимы координируются бидентатно с образованием трехчленного цикла. Поэтому можно утверждать о наличии определенной селективности к уранил-иону лигандов, содержащих группировку донорных атомов [>N–OH].

4.3.3 Реакции гидроксиламинатных комплексов уранила

При изучении свойств дигидроксиламинатов уранила было отмечено, что они довольно устойчивы в отношении замещения внутрисферных молекул воды и не взаимодействуют даже при нагревании с нейтральными кислородсодержащими лигандами. Однако длительное выдерживание $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$ в водно-ацетоновой смеси приводит к частичному переходу урана в раствор. При этом образующиеся растворы не кристаллизуются. Учитывая, что аналогичное взаимодействие $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$ с диметилсульфоксидом или диметилформамидом не приводит к заметному переходу урана в раствор, мы предположили, что в случае с ацетоном происходит его присоединение к гидроксиламину с образованием хорошо растворимого комплекса с ацетоксимом.

Для проверки нашего предположения мы провели взаимодействие $[UO_2(NH_2O)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$ с ацетофеноном в воде с добавкой диметилсульфоксида и получили красное кристаллическое вещество состава (по данным элементного анализа) $[UO_2(C_8H_8NO)_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$. Сравнение кристаллографических параметров монокристаллов этого соединения

показало их полную идентичность с параметрами **XXXIX**, полученного при прямом взаимодействии соединений уранила с ацетофеноноксимом.

Эксперимент также показал, что взаимодействие гидроксиламинатных комплексов уранила с кетонами не зависит от типа исходного соединения. Действием ацетофенона на водную суспензию $(CN_3H_6)[UO_2(C_2O_4)(NH_2O)]$ (**VIII**) удалось выделить $(CN_3H_6)[UO_2C_2O_4(C_8H_8NO)]\cdot H_2O$ (**XLVIII**) с почти количественным выходом.

Таким образом, полученные результаты позволяют использовать гидроксиламинатные комплексы уранила для синтеза новых соединений с оксимами различного строения со сборкой лиганда на матрице исходного комплекса. Предварительные эксперименты с циклопентаноном, гексафторацетоном и глутаровым альдегидом показали перспективность такого направления.

4.3.4 Дигидроксиламинатные соединения уранила как промежуточные продукты при получении диоксида урана

При выборе новых систем для получения диоксида урана следует, на наш взгляд, учитывать следующее:

Во-первых, осаждение урана(VI) из растворов должно проходить без окислительно-восстановительных процессов и наиболее полно.

Во-вторых, термическое разложение образующихся при осаждении соединений должно протекать при относительно низких температурах с образованием диоксида урана.

По-видимому, наиболее полно этим требованиям отвечают гидроксиламин и его N-замещенные производные.

Выше было показано, что осаждение урана(VI) из растворов в присутствии гидроксиламина и его производных протекает гладко без окислительно-восстановительных процессов, почти количественно. При этом образуются молекулярные комплексы, плохо растворимые в воде и обычных органических растворителях, инертные в реакциях замещения и устойчивые на воздухе. Такие свойства дигидроксиламинатных комплексов позволяют использовать для их получения урансодержащие растворы без предварительной очистки от катионов и ряда анионов. Могут использоваться, например, хлоридные, нитратные, сульфатные и даже карбонатные (если использовать солянокислые гидроксиламины) урансодержащие растворы.

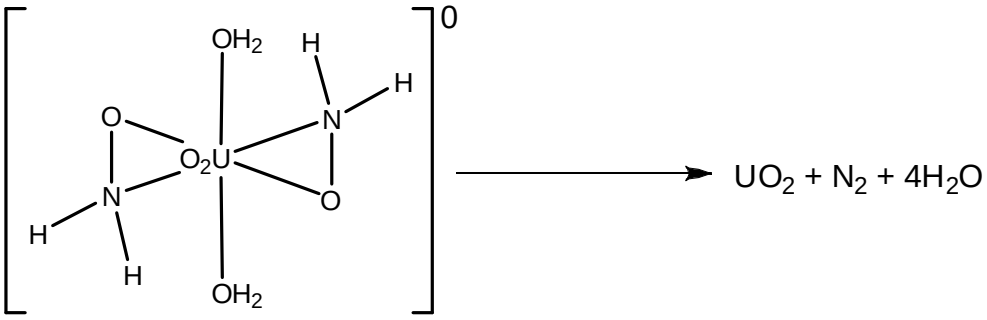
Мы предположили, что очень быстрое нагревание соединений до температуры, немного превышающей температуру разложения, в инертной атмосфере должно приводить к образованию диоксида урана.

Нами было изучено термическое разложение комплексов $[UO_2(NH_2O)_2(OH_2)_2]\cdot H_2O$; $[UO_2(NH_2O)_2]$; $[UO_2(i\text{-}C_3H_7NHO)_2(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$; $[UO_2\{(CH_3)_2NO\}_2(OH_2)_2]$. Рентгенограммы продуктов разложения соответствуют рентгенограмме эталонного диоксида урана UO_2.

Термолиз дигидроксиламинатных комплексов в атмосфере чистого кислорода также приводит к образованию диоксида урана, только не

стехиометрического состава, в то время как очень медленное нагревание соединений на воздухе приводит к образованию диураната аммония.

Следует отметить, что в дигидроксиламинатных комплексах $[UO_2(R_1R_2NO)_2(OH_2)_2]$ уран(VI) и гидроксиламины находятся в соотношении 1 : 2. Такое соотношение является стехиометрическим для окислительно-восстановительного процесса, который происходит во время термического разложения данных соединений. Тогда схему термолиза дигидроксиламината уранила можно представить следующим образом:



Следовательно, при медленном нагревании соединений на воздухе происходит гидролиз (за счет гидратной и координированных молекул воды) и окислительно-восстановительное взаимодействие гидроксиламинов с кислородом, а не с ураном(VI), что приводит в итоге к образованию диураната аммония. Быстрый нагрев способствует стехиометрическому окислительно-восстановительному термолизу, который приводит даже в окислительной атмосфере к образованию диоксида урана.

Проведенное исследование позволило нам предложить способ получения диоксида урана, включающий осаждение урана из урансодержащих растворов гидроксиламинами в виде комплексов $[UO_2(R_1R_2NO)_2(OH_2)_2]\cdot nH_2O$ и термообработку данных соединений при 200–500°C в инертной атмосфере.

Глава 5. Экспериментальная часть

Приводится описание методов анализа, характеристика исходных веществ, методики синтеза комплексов уранила с гидроксиламинами и оксимами (Таблица 2), а также их аналитические данные, спектральные и структурные характеристики.

Таблица 2 — Синтезированные и исследованные комплексы уранила с гидроксиламинами

$(CN_3H_6)_3[UO_2(CO_3)_2(NH_2O)]$ (**I**)	$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(C_2H_5NHO)]\cdot H_2O$ (**XIX**)
$(CN_3H_6)_2[UO_2(CO_3)(NH_2O)_2]$ (**II**)	$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2\{(CH_3)_2NO\}]\cdot H_2O$ (**XX**)
$(NH_4)_3[UO_2(C_2O_4)_2NH_2O]\cdot H_2O$ (**III**)*	$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)_2]\cdot H_2O$ (**XXI**)*
$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2NH_2O]$ (**IV**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(i\text{-}C_3H_7NHO)]$ (**XXII**)
$K_3[UO_2(C_2O_4)_2NH_2O]\cdot H_2O$ (**V**)	$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(NH_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (**XXIII**)
$Rb_3[UO_2(C_2O_4)_2NH_2O]\cdot H_2O$ (**VI**)	$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(CH_3NHO)_2]\cdot 3H_2O$ (**XXIV**)
$Cs_3[UO_2(C_2O_4)_2NH_2O]\cdot H_2O$ (**VII**)	$(C_2N_2H_{10})[(UO_2)_2(C_2O_4)_3\{(CH_3)_2NO\}_2]\cdot 8H_2O$ (**XXV**)
$NH_4[UO_2(C_2O_4)NH_2O]\cdot H_2O$ (**VIII**)	$NH_4[UO_2(C_2O_4)(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XXVI**)

с гидроксиламинами	
$(CN_3H_6)[UO_2(C_2O_4)NH_2O]$ (**IX**)	$K[UO_2(C_2O_4)(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XXVII**)
$Na[UO_2(C_2O_4)NH_2O]\cdot 2H_2O$ (**X**)	$Rb[UO_2(C_2O_4)(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XXVIII**)
$K[UO_2(C_2O_4)NH_2O]\cdot H_2O$ (**XI**)	$Cs[UO_2(C_2O_4)(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XXIX**)
$Rb[UO_2(C_2O_4)NH_2O]\cdot 2H_2O$(**XII**)	$NH_4[UO_2(C_2O_4)(C_2H_5NHO)]\cdot H_2O$ (**XXX**)
$Cs[UO_2(C_2O_4)NH_2O]\cdot H_2O$ (**XIII**)	$(CN_3H_6)[UO_2(C_2O_4)(C_2H_5NHO)]\cdot H_2O$ (**XXXI**)
$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot 4H_2O$ (**XIV**)	$(CN_3H_6)[UO_2(C_2O_4)(i\text{-}C_3H_7NHO)]\cdot H_2O$ (**XXXII**)
$(NH_4)(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XV**)*	$NH_4[UO_2(C_2O_4)(i\text{-}C_3H_7NHO)]\cdot H_2O$ (**XXXIII**)
$K(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XVI**)	$(CN_3H_6)[UO_2(C_2O_4)\{(CH_3)_2NO\}]\cdot 0{,}5H_2O$ (**XXXIV**)*
$Rb(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XVII**)	$[UO_2(i\text{-}C_3H_7NHO)_2(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$(**XXXV**)
$Cs(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3NHO)]\cdot H_2O$ (**XVIII**)	$[UO_2\{(CH_3)_2NO\}_2(H_2O)_2]$ (**XXXVI**)*
с простыми оксимами	
$[UO_2(C_6H_{10}NO)_2(H_2O)_2]\cdot 0{,}5H_2O$ (**XXXVII**)	$(CN_3H_6)[UO_2C_2O_4(C_6H_{10}NO)]\cdot 2H_2O$ (**XLIII**)
$[UO_2(C_8H_8NO)_2(H_2O)_2]$ (**XXXVIII**)	$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(C_6H_{10}NO)_2]\cdot H_2O$ (**XLIV**)
$[UO_2(C_8H_8NO)_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$ (**XXXIX**)*	$(CN_3H_6)[UO_2C_2O_4\{(CH_3)_2CNO\}]\cdot 0{,}5H_2O$ (**XLV**)
$[UO_2(C_8H_8NO)(NO_3)\{(CH_3)_2SO\}_2]$ (**XL**)*	$(CN_3H_6)[UO_2C_2O_4(CH_3CHNO)]\cdot H_2O$ (**XLVI**)
$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2\{(CH_3)_2CNO\}]\cdot 2H_2O$ (**XLI**)*	$NH_4[UO_2(C_2O_4)_2(C_6H_{10}NO)]\cdot H_2O$ (**XLVII**)
$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(CH_3CHNO)]\cdot 4H_2O$ (**XLII**)	$(CN_3H_6)[UO_2C_2O_4(C_8H_8NO)]\cdot H_2O$ (**XLVIII**)
с α-оксимами	
$[UO_2(C_2H_2N_2O_2)(H_2O)_2]\cdot 0{,}5H_2O$ (**XLIX**)	$(NH_4)_2(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_2H_2N_2O_2)(C_2O_4)_4]\cdot 2H_2O$ (**LXVI**)
$[UO_2(C_4H_6N_2O_2)(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$ (**L**)	$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(C_2H_3N_2O_2)]\cdot H_2O$ (**LXVII**)
$[UO_2(C_5H_8N_2O_2)(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (**LI**)	$(CN_3H_6)_3[UO_2(C_2O_4)_2(C_3H_5N_2O_2)]\cdot 3H_2O$ (**LXVIII**)*
$[UO_2(C_2H_2N_2O_2)(C_2H_6SO)_2]$ (**LII**)	$(CN_3H_6)_3[(UO_2)_2(C_6H_9N_2O_2)(C_6H_8N_2O_2)(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ (**LXIX**)*
$[UO_2(C_3H_5N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (**LIII**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_4H_6N_2O_2)]\cdot H_2O$ (**LXX**)
$[UO_2(C_6H_9N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$ (**LIV**)*	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_2H_2N_2O_2)]$ (**LXXI**)
$[UO_2(C_6H_9N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$ (**LV**)*	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_6H_8N_2O_2)]\cdot 3H_2O$ (**LXXII**)
$[(UO_2)_2(C_7H_{10}N_2O_2)_2(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$ (**LVI**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_3H_4N_2O_2)]\cdot H_2O$ (**LXXIII**)
$[UO_2(C_3H_5N_2O_2)_2\{(NH_2)_2CO\}_2]$ (**LVII**)*	$(NH_4)(CN_3H_6)_3[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_3H_4N_2O_2)]\cdot H_2O$ (**LXXIV**)
$[UO_2(C_3H_5N_2O_2)_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$ (**LVIII**)	$(C_2N_2H_{10})_2[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_3H_4N_2O_2)]\cdot H_2O$(**LXXV**)*
$[UO_2(C_3H_5N_2O_2)_2(C_3H_7NO)_2]$ (**LIX**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_7H_{10}N_2O_2)]\cdot 2H_2O$ (**LXXVI**)
$[UO_2(C_6H_9N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot 2C_2H_5NO\cdot 2H_2O$ (**LX**)*	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_5H_8N_2O_2)]\cdot 1{,}5H_2O$ (**LXXVII**)*
$[UO_2(C_6H_9N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot C_3H_7NO$ (**LXI**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_4H_6N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot H_2O$ (**LXXVIII**)*
$[UO_2(C_6H_9N_2O_2)_2(H_2O)_2]\cdot 2C_3H_8N_2O\cdot 2H_2O$ (**LXII**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_6H_8N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot 4H_2O$ (**LXXIX**)
$[(UO_2)_2(C_7H_{10}N_2O_2)_2\{(CH_3)_2SO\}_3]$ (**LXIII**)*	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_3H_4N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot H_2O$ (**LXXX**)
$[(UO_2)_2(C_6H_8N_2O_2)_2(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$ (**LXIV**)*	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_7H_{10}N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot 2H_2O$ (**LXXXI**)
$(CN_3H_6)_6[(UO_2)_2(C_4H_6N_2O_2)(C_2O_4)_4]\cdot 2H_2O$ (**LXV**)	$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_5H_8N_2O_2)(CO_3)_3]\cdot 2H_2O$ (**LXXXII**)
с оксалато-группой	
$(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_3]$ (**LXXXIII**)*	$(C_2H_{10}N_2)_3[UO_2(C_2O_4)_2F]_2\cdot 6H_2O$ (**LXXXV**)*
$(NH_4)_2(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]\cdot 2H_2O$ (**LXXXIV**)*	$(C_3H_{12}N_2)[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]$ (**LXXXVI**)*
*****_Строение комплекса определено методом РСА_	

Выводы

1. Впервые проведенное систематическое исследование комплексов уранила с N,O-донорными хелатными лигандами — гидроксиламином, его N-замещенными производными, оксимами и диоксимами позволило установить, что основным типом координации этого класса лигандов является бидентатное присоединение к уранил-иону через атомы азота и кислорода с образованием трехчленного хелатного цикла. Установлены условия образования моно-, би- и полиядерных смешаннолигандных комплексов уранила. Изучены особенности химического поведения гидроксиламинатов и оксиматов уранила. Выявлена зависимость формирования и химического поведения данных комплексов от строения лиганда. Проведенные исследования позволили выделить гидроксиламинаты и оксиматы уранила в новую группу координационных соединений урана(VI), характеризующуюся общими способами координации лигандов и типами образующихся соединений.

2. Синтез и исследование строения большого числа (более 80) впервые полученных комплексов уранила с гидроксиламином, его N-алкил-замещенными производными и оксимами позволили установить общий характер полученных соединений: молекулярные и анионные комплексы. Молекулярные комплексы содержат бис-хелатный структурный фрагмент на основе двух трехчленных циклов, а анионные комплексы — трис-хелатный фрагмент с одним обязательным трехчленным циклом в своем составе.

3. Впервые синтезированы и изучены комплексы уранила с N-алкил-замещенными гидроксиламинами и простыми оксимами. Показано, что заместители при атоме азота не влияют на способ координации лиганда (бидентатное присоединение через атомы азота и кислорода с образованием трехчленного хелатного цикла), а также на состав, строение и свойства образующихся соединений.

4. Исследованы реакции замещения в оксалатных комплексах уранила с гидроксиламином, N-алкилзамещенными гидроксиламинами и простыми оксимами. Показано, что взаимодействия в оксалатных комплексах идут с изменением координационного числа группы уранила от пяти в исходных соединениях до шести в продуктах реакции. На ход реакций замещения влияют характер внешнесферного катиона и заместителя в составе лиганда.

5. Исследовано взаимодействие соединений уранила с α-диоксимами. Установлены основные способы координации α-диоксимов уранил-ионом:

а) *транс*-тетрадентатный хелатно-мостиковый;

б) бидентатный (координация только одной оксимной группой);

в) *цис*-тетрадентатный хелатно-мостиковый.

Показано, что способы координации α-диоксимов в комплексах уранила существенно зависят от многих факторов, включающих в первую очередь строение самого лиганда. *Транс*-тетрадентатный хелатно-мостиковый способ координации (**а**) реализуется в полиядерных комплексах (соотношение уран : лиганд = 1 : 1) для диоксимов с нециклическими

симметричными удаленными заместителями (глиоксим и диметилглиоксим) и метилэтилглиоксимом, а в биядерных комплексах (соотношение уран : лиганд = 1 : 0,5) — только для глиоксима и диметилглиоксима. Бидентатный способ координации (**б**) характерен для «несимметричного» метилглиоксима и алициклического ниоксима, в основном, в моноядерных аквакомплесах. *Цис*-тетрадентатный хелатно-мостиковый способ координации (**в**) не зависит от строения лиганда и наблюдается в комплексах уранила с любыми α-диоксимами.

6. Впервые обнаружена изомеризация 1,2-циклогександиондиоксима и 1,2-циклогептандиондиоксима из *анти*- в *амфи*-форму. Изомеризация происходит во время синтеза комплексов уранила с алициклическими диоксимами: исходный лиганд находится в *анти*-форме, образующийся комплекс содержит две изомерные формы координированного лиганда — *анти* и *амфи*. Определены условия образования комплексов, содержащие изомерные формы алициклических диоксимов.

7. Для реализации *цис*-мостикового присоединения α-диоксимов в соединениях уранила необходимо наличие так называемого второго мостикового лиганда, один донорный атом которого выполняет бидентатно-мостиковую функцию. В исследованных комплексах в качестве «второго мостикового лиганда» выступает тридентатная карбонато-группа, а для соединений с алициклическими диоксимами — *амфи*-изомер лиганда с пентадентатным мостиковым способом координации.

8. Разработан метод получения порошка диоксида урана, который включает осаждение урана из урансодержащих растворов гидроксиламинами в виде $[UO_2(R_1R_2NO)_2OH_2]$ и термообработку образующихся соединений в инертной атмосфере.

Посвящается светлой памяти
Щелокова Роберта Николаевича

Автор выражает искреннюю признательность **Г.Т.Болотовой, Ю.Е.Горбуновой, Т.М.Дымовой, Е.Г.Ильину, А.С.Канищевой, Г.М.Ларину, Г.М.Лобановой, Н.А.Минаевой, Ю.Н.Михайлову, И.М.Орловой, Г.В.Поднебесновой, В.И.Привалову, Г.А.Разгоняевой, А.В.Ротову, С.Г.Сахарову, А.В.Сергееву, Н.А.Чумаевскому** за ценные советы, помощь и поддержку при выполнении этой работы.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М., Сергеев А.В., Бейрахов А.Г. Смешанные соединения уранила диоксалатного ряда //Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 113–115.
2. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М., Бейрахов А.Г., Канищева А.С. Диоксалатогидроксиламинатные соединения уранила // Коорд. химия 1984. Т. 10. № 12. С. 1644–1658.
3. Щелоков Р.Н., Орлова И.М., Бейрахов А.Г. Гидроксиламинатогруппа в составе монооксалатоуранила // Коорд.химия. 1984. Т. 10. № 12. С. 1651–1657.
4. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М., Бейрахов А.Г. Смешанные оксалато-N-алкилгидроксиламинатные соединения уранила //Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 1. С. 118–223.
5. Щелоков Р.Н., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Ашуров З.Р. Смешанные комплексы уранила с оксимами // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 901–905.
6. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ашуров З.Р. Смешанные гидроксиламинато- и N-алкилгидроксиламинато-оксалатные соединения уранила с мостиковой оксалато-группой // Журн.неорган.химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 2050–2054.
7. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ашуров З.Р. Монооксалато-N-алкилгидроксиламинатокомплексы уранила // Журн.неорган.химии. 1986. Т. 31. № 9. С. 2339–2344.
8. Щелоков Р.Н., Бейрахов А.Г., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М., Лобанова Г.М. Диоксалато-N-алкилгидроксиламинатные соединения уранила // Журн.неорган.химии. 1987. Т. 32. № 5. С. 1173–1179.
9. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Координационные соединения уранила с гидроксиламином и родственными лигандами // В кн. «Химия урана». Под ред.Б.Н. Ласкорина, Б.Ф.Мясоедова. М.: Наука. 1989. С. 55–65.
10. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ашуров З.Р., Лобанова Г.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Соединения уранила с простыми оксимами // Журн.неорган.химии. 1990. Т. 35. № 12. С. 3139–3144.
11. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ашуров З.Р., Лобанова Г.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Соединения уранила с простыми оксимами // Журн.неорган.химии. 1990. Т. 35. № 12. С. 3139–3144.
12. Ашуров З.Р., Тошев М.Т., Парпиев Н.А., Бейрахов А.Г., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Координационно-химическое поведение производных гидроксиламина и оксимов в смешанных оксалато-комплесах уранила // Узб.химический журнал. 1990. № 1. С. 17–18.
13. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ашуров З.Р., Лобанова Г.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Соединения уранила с α-диоксимами — смешанные оксалатные комплексы // Журн.неорган.химии. 1991. Т. 36. № 3. С. 647–653.

14. Бейрахов А.Г., Ашуров З.Р., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Соединения уранила с α-диоксимами — смешанные карбонатные комплексы // Журн.неорган.химии. 1991. Т. 36. № 3. С. 654–658.
15. Чумаевский Н.А., Разгоняева Г.А., Привалов В.И., Бейрахов А.Г. ИК-, Раман- и ЯМР ^{13}С-спектроскопия оксалатогидроксиламинатных комплексов уранила в твердом состоянии //Журн.неорган.химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2009–2015.
16. Ионов С.П., Бейрахов А.Г., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Роль стерического фактора заместителя в деформации экваториальной плоскости шестикоординационных соединений уранила // Журн.неорган.химии. 1996. Т. 41. № 9. С. 1499–1501.
17. Чумаевский Н.А., Разгоняева Г.А., Привалов В.И., Бейрахов А.Г. Способы координации оксалатогрупп в поликристаллических смешаннолигандных комплексах уранила по данным колебательной и ЯМР ^{13}С-спектроскопии // Коорд.химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 407–409.
18. Чумаевский Н.А., Разгоняева Г.А., Привалов В.И., Бейрахов А.Г. Корреляция колебательных частот и химических сдвигов ^{13}С со структурными параметрами оксалатогрупп в комплексах уранила //Журн.неорган.химии. 1997. Т. 42. № 1. С. 84–91.
19. Чумаевский Н.А., Минаева Н. А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Бейрахов А.Г., Щелоков Р.Н. Спектральные характеристики "вынужденных" способов координации оксалатогруппы в комплексах уранила // Журн.неорган.химии. 1998. Т. 43. № 5. С. 789–795.
20. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Гидроксиламинаты и оксиматы уранила. // Коорд.химия. 1998. Т. 24. № 4. С. 276–281.
21. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Соединения уранила с α-диоксимами — смешанные карбонато-оксалатные комплексы // Журн.неорган.химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1492–1498.
22. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Строение α-диоксимов и способы их координации в комплексах уранила // ДАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 60–62.
23. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Комплексы уранила с ацетофеноноксимом // Журн.неорган.химии 2007. Т. 52. № 1. С. 34–41
24. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. α-Диоксиматы уранила с нейтральными лигандами // Журн.неорган.химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 9–16.
25. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Сахаров С.Г., Чураков А.В., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Вынужденные способы координации 1,2-циклогександиондиоксима в комплексах уранила // Журн.неорган.химии. 2008. Т. 53. № 12. С. 1–11.

26. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Чураков А.В., Канищева А.С., Михайлов Ю.Н. Аквагидроксиламинатные комплексы уранила //Журн.неорган.химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1282–1287.
27. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Влияние катиона на реакции замещения в аквадиоксалатных комплексах уранила // Журн.неорган.химии. 2009. Т. 58. № 11. С. 1821–1828.
28. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г. Способы координации α-диоксимов в комплексах уранила // В сб. «Современные проблемы общей и неорганической химии». Москва. 2009. С. 272–279.
29. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Авторское свидетельство СССР № 238854. 1986.
30. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Авторское свидетельство СССР № 238855. 1986.
31. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Авторское свидетельство СССР № 243427. 1986.
32. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М., Бейрахов А.Г. Диоксалатогидроксиламинатные соединения уранила // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Химия и технология редких, цветных металлов и солей». Фрунзе.: Илим. 1982. С. 296.
33. Shchelokov R.N., Orlova I.M., Mikhailov Yu.N., Sergeev A.V., Beyrakhov A.G., Kanishcheva A.S., Lobanova G.M. Uranyl Mixed Compounds of the Dioxalato Series // Proc. I International Conference on the Chemistry and Technology of the Lanthanides and Actinides, Venice, Italy, 1983, p. 77.
34. Shchelokov R.N., Mikhailov Yu.N., Orlova I.M., Ashurov Z.R., Beyrakhov A.G. The interaction of uranyl oxalate compounds with hydroxylamine and its N-derivatives //International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Lindau. FRG. 1984. P. 62.
35. Щелоков Р.Н., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Ашуров З.Р. Координационнохимическое поведение гидроксиламина и N-производных // Тезисы докладов XV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Киев. 1985. Т. 2. С. 565.
36. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Поднебеснова Г.В., Сергеев А.В., Ашуров З.Р., Лобанова Г.М. Химические и структурные аспекты диоксалатной матрицы в соединениях уранила //В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии урана. М.: Наука. 1985. С. 13–14.
37. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Координационные соединения уранила с гидроксиламином и родственными лигандами // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии урана. М.: Наука. 1985. С. 10–11.
38. Shchelokov R.N., Mikhailov Yu.N., Orlova I.M., Sergeev A.V., Beyrakhov A.G., Mistryukov V.E., Ashurov Z.R. Predicative Substitution in the Uranyl Compounds and Unusual Structures of their products // Proc.

International Conference “Actinides-85”. Aix en Provence. France. 1985. P. 103.
39. Щелоков Р.Н., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Ашуров З.Р. Синтез и исследование дикарбонато-μ-(карбонатодиметилглиоксимато)диуранилата гуанидония. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии урана. М.: Наука. 1985. С. 11.
40. Ашуров З.Р., Тошев М.Т., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н., Орлова И.М., Сергеев А.В., Бейрахов А.Г. Кристаллохимические особенности смешанных оксалатокомплексов уранила // Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Бухара. 1986. С. 28.
41. Shchelokov R.N., Mikhailov Yu.N., Beyrakhov A.G., Orlova I.M., Ashurov Z.R. Uranyl Mixed Oxalatocomplexes // Proc. XXIV Int. Conference on Coordination Chemistry. Athens. Greece. 1986. p. 446.
42. Ашуров З.Р., Тошев М.Т., Бейрахов А.Г., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Способы координации оксимов в соединениях уранила // Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Бухара. 1986. С. 98.
43. Бейрахов А.Г., Ашуров З.Р., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Координационные соединения уранила с α-диоксимами // Тезисы докладов XVI Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Красноярск. 1987. Ч. 2. С. 368.
44. Ашуров З.Р., Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Синтез и строение комплексов уранила с оксимами // Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Дифракционные методы в химии». Суздаль. 1988. С. 34.
45. Shchelokov R.N., Mikhailov Yu.N., Beyrakhov A.G., Mistryukov V.E. Structural and Chemical Aspect in Mixed Ligand Uranyl Complexes and Related Compounds // Int. Conf. “Actinides-89”. Tashkent. USSR. 1989. P. 184.
46. Shchelokov R.N., Mikhailov Yu.N., Beyrakhov A.G., Orlova I.M., Mistryukov V.E. Specific Chemical Behavior of α-Dioximes in Uranyl Complexes // Int. Conf. “Actinides-89”. Tashkent. USSR. 1989. P. 193.
47. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Поднебеснова Г.В., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Координационные соединения уранила с нетрадиционными лигандами // Тезисы докладов XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск. 1990. С. 52.
48. Чумаевский Н.А., Разгоняева Г.А., Привалов В.И., Бейрахов А.Г. Способы координации оксалатогрупп в поликристаллических смешаннолигандных комплексах уранила по данным ИК, Раман и ЯМР ^{13}С-спектроскопии // Тезисы докладов XXI съезда по спектроскопии. Звенигород. 1995. С. 169.

49. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Влияние заместителей в боковых цепях α-диоксимов на состав и строение диоксиматов уранила. // Тезисы докладов XVIII Международной конференции по химии координационных соединений. Москва. Россия. 1996. С. 13.
50. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н., Горбунова Ю.Е. Координационные соединения уранила с оксимами // Тезисы докладов XXII Международной конференции по координационной химии. Кишинев. Молдова. 2005. с. 85–86.
51. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Гидроксиламинаты и оксиматы уранила — новый класс координационных соединений урана(VI) // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 5. С. 269.
52. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Координационные соединения уранила с 1,2-циклогександиондиоксимом // Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. СПб. 2009. С. 233.