

На правах рукописи

Артемьева Мария Юрьевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

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

Самара - 2005

Работа выполнена в ГОУ ВПО
“Самарский государственный университет”

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Серезкин Виктор Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Михайлов Олег Васильевич

доктор химических наук, профессор

Сулейманов Евгений Владимирович

Ведущая организация:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится 11 ноября 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.218.04 при ГОУ ВПО “Самарский государственный университет” по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО “Самарский государственный университет”.

Автореферат разослан 10 октября 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

Бахметьева Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Как известно, самым важным и наиболее распространенным классом соединений урана являются комплексы уранила, содержащие в своей структуре практически линейные и симметричные диоксокатионы UO_2^{2+} (ионы уранила). Среди соединений уранила важную роль играют оксалатсодержащие, которые используются в гидрометаллургических методах переработки урансодержащих материалов. К настоящему времени достаточно подробно изучены оксалатоуранилаты одновалентных катионов, тогда как разнолигандные оксалатсодержащие комплексы с другими ацидо- или электронейтральными лигандами исследованы сравнительно слабо. Возможности оксалатной группировки как лиганда широки: имея четыре атома кислорода, каждый из которых способен координировать атом урана, ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ способен выступать в качестве моно-, би-, три- и тетрадентатного лиганда. При этом образуются пяти- и четырехчленные металлоциклы, а сам лиганд может играть роль не только хелатного, но и мостикового. Благодаря этим качествам оксалатсодержащие комплексы уранила являются удобным объектом исследования реакций замещения в координационной сфере атомов U(VI) . Изучение способности лигандов замещать друг друга при синтезе соединений позволит в будущем управлять ходом химических реакций с целью получения комплексов необходимого состава с заранее известным строением и интересующими исследователей свойствами.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений А03-2.11-292) и РФФИ (грант № 05-02-17466).

Целью работы явились синтез и физико-химическое исследование новых оксалатсодержащих комплексов уранила, содержащих в своем составе другие ацидо- (NCS^- , SO_4^{2-}) или электронейтральные (карбамид и вода) лиганды. Одновременно в рамках данной работы планировалось с помощью полиэдров Вороного-Дирихле провести кристаллохимический анализ всех изученных на сегодняшний день оксалатсодержащих соединений и установить характерные для оксалат-ионов типы координации атомами комплексообразователями.

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

- сведения о составе, термографических, ИК, КР спектроскопических и рентгенографических характеристиках семи комплексных соединений уранила;
- данные о структуре кристаллов восьми комплексных соединений уранила;
- совокупность данных о кристаллохимической роли ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, особенностях геометрии и характеристиках полиэдров Вороного-Дирихле

атомов углерода и кислорода 1400 кристаллографически разных оксалат-ионов в структуре кристаллов оксалатсодержащих соединений.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные рентгенографические, термографические, кристаллоструктурные, ИК- и КР-спектроскопические характеристики синтезированных комплексов уранила требуются для их надежной идентификации. Полученные сведения о строении кристаллов комплексов уранила уже включены в Кембриджский банк кристаллоструктурных данных и могут быть использованы при анализе зависимостей между составом, строением и свойствами соединений урана. Установленные сведения о характерных типах координации оксалат-ионов позволят повысить достоверность прогнозов о строении еще неизученных соединений и дадут возможность совершенствования методов направленного синтеза комплексов заданного состава и строения.

Апробация работы и публикации

Результаты диссертационной работы докладывались на XX и XXI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г. и Киев, 2003 г.), на Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, 2001 г.), на III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003 г.), на Четвертой Российской конференции по радиохимии (Озерск, 2003 г.) и на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004» (Екатеринбург). По теме диссертации опубликовано 8 статей в журнале «Журнал неорганической химии» и тезисы 8 докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (105 наименований) и приложение. Текст диссертации изложен на 138 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 49 таблиц (в том числе 19 рисунков и 21 таблицу в приложении).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость работы, сформулирована цель работы, приведены основные новые научные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из четырех частей. В *первой части* приводится краткая характеристика иона уранила как комплексообразователя, во *второй* – обсуждаются координационные возможности оксалат-иона как лиганда и особенности его колебательных спектров. *Третья часть* содержит имеющуюся в литературе информацию о синтезе, строении и физико-химических свойствах разнолигандных (включающих H_2O , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, OH^- , NCS^- или SO_4^{2-}) оксалатсодержащих комплексов уранила.

В *четвертой части* даются основные понятия кристаллохимического анализа неорганических и координационных соединений с помощью полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) [1]. Полиэдр ВД представляет собой выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, соединяющих рассматриваемый атом в структуре кристалла со всеми его соседними атомами, перпендикулярно этим отрезкам. Полиэдры ВД позволяют получить ряд новых геометрических характеристик координационной сферы атомов, в частности, объем полиэдра ВД ($V_{\text{пвд}}$), смещение атома из центра тяжести полиэдра ВД (D_A), характеризующее асимметрию координационной сферы, и степень сферичности полиэдра ВД (G_3). Радиус сферического домена ($R_{\text{сд}}$), объем которого равен объему полиэдра ВД, может служить характеристикой атома в сферически усредненном кристаллическом поле. Рассмотрен метод пересекающихся сфер [2] для определения координационных чисел (КЧ) атомов, опирающийся на модель межатомного взаимодействия, в рамках которой каждый атом аппроксимируется двумя сферами (радиус одной – r_s , второй – $R_{\text{сд}}$) с общим центром в ядре атома. Одна из сфер характеризует условно изолированный (химически несвязанный) атом и ее радиус (r_s) является константой, которая для атомов данного химического сорта в структуре любого соединения равна слейтеровскому радиусу. В качестве критерия образования между двумя атомами в структуре соединения сильной химической связи (ковалентной, ионной или металлической) принято одновременное наличие двух (Π_2), трех (Π_3) или всех четырех (Π_4) возможных парных пересечений указанных сфер этих атомов, при этом перекрывание только внешних сфер (Π_1) рассматривается как ван-дер-ваальсово взаимодействие и при определении КЧ не учитывается.

Обсуждены основные положения метода кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ -лигандами [3], активно используемого в данной работе. Предлагаемый подход опирается на анализ кристаллохимических (КХ) формул, заменяющих словесное или графическое описание основных особенностей топологии структуры соединения. Число атомов лиганда, участвующих в образовании координационных связей с атомами металла А, называется общей дентатностью (D_i). Она обозначается буквенным символом: М – моно-, В – би-, Т – три-, К – тетрадентатность. Характер окружения лиганда атомами А обозначается надстрочными цифровыми индексами в символе D_i^{mbtk} , последовательность которых определяет «парциальную» дентатность лиганда по отношению к каждому из атомов А (соответственно m – моно-, b – би-, t – три-, k – тетрадентатность), а сама цифра – количество атомов А, по отношению к которым лиганд проявляет данную дентатность.

Вторая глава посвящена методическим аспектам работы и состоит из семи частей. В *первой части* кратко охарактеризованы исходные вещества и методы исследования, использованные в работе. Методом химического анализа

определяли содержание оксалат-ионов, урана и воды в синтезированных соединениях. Съемку рентгенограмм поликристаллических веществ проводили с использованием камеры-монокроматора FR-552 и камеры типа Гинье ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$). Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализ осуществляли с помощью дериватографа ОД-103 «МОМ». ИК спектры записывали на спектрофотометре SPECORD 75IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. КР спектры получали на спектрометре ДФС-24, гелий-неоновый лазер, $\lambda = 638$ нм. Рентгеноструктурный анализ (РСтА) монокристаллов проводили на четырехкружном автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (излучение $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$, графитовый монокроматор) с использованием метода функции Паттерсона в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН и в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН. Уточнение позиционных и тепловых параметров для всех неводородных атомов проводили в анизотропном приближении. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL, ver. 5.10. Нейтронографические измерения для уточнения кристаллической структуры тригидрата оксалата уранила (использовались монокроматические нейтроны с длиной волны 1.3833\AA) проведены на 48-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре, установленном на реакторе ВВР-М ПИЯФ им. Б.П. Константинова РАН. Расчет характеристик полиэдров ВД и определение КЧ всех атомов, анализ межатомных расстояний, валентных и диэдрических углов в структуре оксалатсодержащих соединений проводили с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS.

Пользуясь предоставившейся возможностью, автор выражает свою глубокую признательность за помощь в проведении рентгеноструктурного или нейтронографического исследования изучавшихся в работе соединений к.х.н. Михайлову Ю.Н. и к.х.н. Горбуновой Ю.Е. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), к.х.н. Долгушину Ф.М. и чл.-корр. РАН Антипину М.Ю. (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН), к.ф.-м.н. Смирнову О.П. и д.ф.-м.н. Плахтию В.П. (ПИЯФ им. Б.П. Константинова РАН).

Во *второй, третьей, четвертой и пятой частях* представлены условия синтеза семи комплексов уранила, а также сведения об их составе, термографических, рентгенографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках. Синтез всех описываемых соединений проводили в водных растворах медленным испарением при комнатной температуре. Важнейшие данные рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл.1.

Атомы водорода в структурах I-IV и VII выявлены объективно из разностных синтезов и включены в уточнение в модели "наездника". Позиции атомов водорода в структурах комплексов V и VI определить не удалось. Согласно РСтА, в структуре кристаллов всех изученных соединений координационными полиэдрами атомов урана являются пентагональные бипирамиды UO_7 или UO_6N , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики синтезированных комплексов уранила

№	Состав и кристаллохимическая формула комплекса	a, Å b, Å c, Å	α, град. β, град. γ, град.	Z	Пр. гр.	R _f , %	Число независимых отражений	Количество уточняемых параметров	№ рис.
I	$K_2[UO_2(C_2O_4)_2\{CO(NH_2)_2\}] \cdot H_2O$ $AB^{01}_2M^1$	8.831(1) 6.500(1) 24.033(4)	- 95.83(2) -	4	$P2_1/c$	2.7	2094	203	1а
II	$(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2\{CO(NH_2)_2\}] \cdot H_2O$ $AB^{01}_2M^1$	6.907(1) 9.852(4) 14.408(5)	74.20(3) 80.69(2) 74.51(2)	2	$P\bar{1}$	3.1	3309	266	1а
III	$(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ $AB^{01}_2M^1$	7.002(2) 11.367(2) 10.846(2)	- 100.71(3) -	2	$P2/n$	3.1	1776	115	1а
IV	$(NH_4)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(NCS)_2] \cdot 2H_2O$ $A_2K^{02}B^{01}_2M^1_2$	7.786(5) 8.839(4) 9.465(3)	108.30(3) 92.18(4) 92.73(4)	1	$P\bar{1}$	2.6	3885	173	1б
V	$NH_4[UO_2(C_2O_4)(NCS)] \cdot 2H_2O$ $AK^{02}M^1$	9.129(2) 13.102(3) 8.981(2)	- 99.19(3) -	4	$C2/c$	2.0	1271	72	1в
VI	$K_2[UO_2(C_2O_4)(SO_4)] \cdot 3H_2O$ $AK^{02}M^1$	5.743(1) 9.544(2) 11.845(2)	89.49(3) 84.95(3) 83.01(3)	2	$P\bar{1}$	2.4	3465	172	1г
VII	$NH_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_2(OH)] \cdot 2H_2O$ $A_2K^{02}_2M^2$	5.650(10) 13.628(3) 9.498(2)	- 96.64(3) -	2	$P2_1/m$	3.2	1244	107	1д

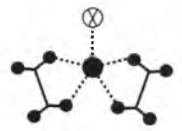
Оксалатогруппы играют роль лигандов типа B^{01} (структуры I, II и III) или K^{02} (структуры V, VI и VII) и координированы атомом урана с образованием пятичленных металлоциклов. В комплексе IV присутствуют сразу два типа оксалат-ионов: B^{01} и K^{02} . Молекулы воды и карбамида, а также изотиоцианат- и сульфат-ионы являются монодентатными концевыми лигандами (тип M^1). Ионы гидроксила выступают в качестве монодентатных мостиковых (тип M^2) лигандов. Изученные структуры принадлежат к четырем топологическим типам комплексов уранила, строение которых схематично изображено на рис. 1. Уранилсодержащие комплексные группировки исследованных соединений имеют островное одноядерное (I-III) или двухъядерное (IV), цепочечное (V и VI) и слоистое (VII) строение.

При спектроскопическом исследовании в ИК спектрах всех синтезированных комплексов обнаружены полосы поглощения в области $895\text{--}935\text{ см}^{-1}$, которые отвечают антисимметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} . В КР спектрах наблюдаются интенсивные полосы в области $812\text{--}860\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют полностью симметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} . Для соединений I-III в ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в областях $1260\text{--}1275$ и $1400\text{--}1420\text{ см}^{-1}$, которые отвечают симметричным колебаниям карбонильных группировок, что свидетельствует о бидентатноциклической координации оксалат-ионов. Наличие полос в области $1290\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ для IV-VII подтверждает данные рентгеноструктурного эксперимента о тетрадентатноциклической координации $C_2O_4^{2-}$.

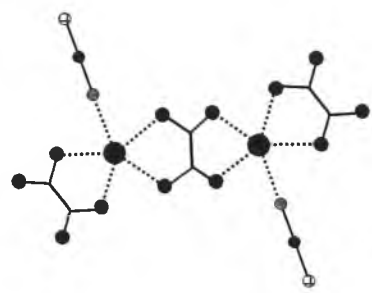
Валентные колебания изотиоцианатной группы в комплексах IV и V лежат в области 790 и 2040 см^{-1} , что хорошо согласуется с координацией иона NCS^- к атому урана атомом азота. В ИК спектре соединения VI в области полос поглощения $\nu_3(SO_4)$ и $\nu_4(SO_4)$, отвечающих трижды вырожденным соответственно валентным и деформационным колебаниям группы SO_4^{2-} , наблюдаются две составляющие, что согласуется с понижением симметрии точечной группы T_d до C_{3v} , происходящим при монодентатной координации сульфат-ионов. Полоса в области 965 см^{-1} в КР спектре соответствует $\nu_1(SO_4)$.

При исследовании термического разложения синтезированных соединений выяснено, что в интервале температур от 80 до 180°C происходит потеря внешнесферных молекул воды, при дальнейшем нагревании образуется оксалат уранила. Разложение комплексов в области $500\text{--}900^\circ\text{C}$ приводит к образованию оксида урана U_3O_8 либо ураната калия. В случае соединения VI образуется смесь K_2SO_4 и UO_3 .

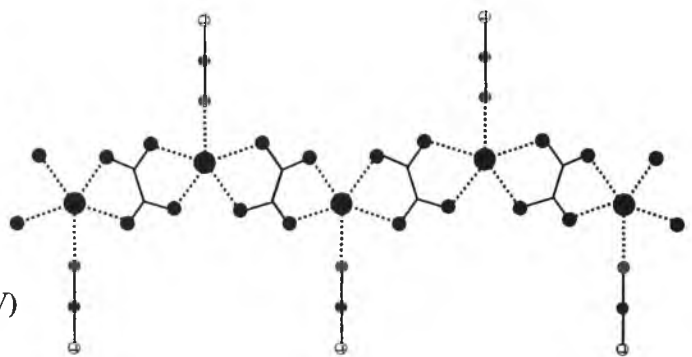
В шестой части описаны синтез и нейтронографическое исследование оксалата уранила. Порошкообразный образец $UO_2C_2O_4 \cdot 3D_2O$ был получен взаимодействием водных растворов нитрата уранила и щавелевой кислоты, которые предварительно несколько раз перекристаллизовывались в тяжелой воде. Полученная нейтронограмма включала в себя дифракционные отражения для межплоскостных расстояний в интервале $0.83\text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 12.73\text{ \AA}$. Координаты атомов водорода и тепловые факторы всех атомов в элементарной ячейке уточнялись методом полнопрофильного анализа с помощью программы FULLPROF в рамках пространственной группы $P2_1/c$.



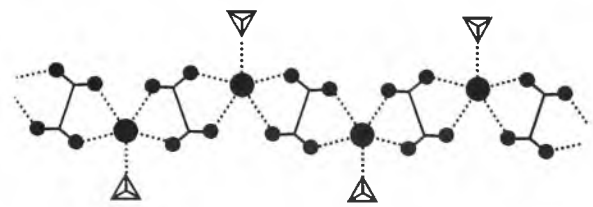
а - $\{ \text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\} \}^{2-}$ (I и II)
 $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (III)



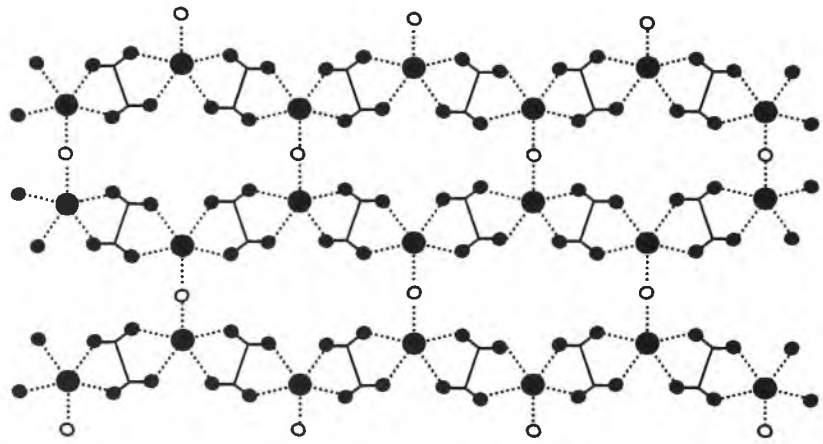
б - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$ (IV)



в - $[(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]^-$ (V)



г - $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)]^{2-}$ (VI)



д - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]^-$ (VII)

UO_2^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	SO_4^{2-}	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или H_2O
NCS^-	OH^-		

Рис. 1. Схематическое строение синтезированных комплексов.

Таблица 2. ИК и КР спектроскопические характеристики синтезированных комплексов уранила

Соединение	UO ₂ ²⁺		C ₂ O ₄ ²⁻	
	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$\nu_s(\text{OCO}), \text{см}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{OCO}), \text{см}^{-1}$
I	832	900	1268 1420	1665
II	812	895	1260 1400	1650
III	832	905	1275 1410	1650
IV	860	935	1300 1340	1610
V	850	930	1290 1340	1600
VI	850	920	1310	1605
VII	850	935	1290	1630

При этом координаты атомов урана, углерода и кислорода, определенные рентгенографически [4], были фиксированы. Параметры моноклинной элементарной ячейки были уточнены при температуре 290 К: $a = 5.608(1)$, $b = 17.016(3)$, $c = 9.410(2)$ Å, $\beta = 98.9369(2)^\circ$, $Z = 4$, $R_F = 4.2\%$.

В седьмой части описана методика отбора исходных данных для анализа с помощью полиэдров ВД кристаллохимической роли оксалат ионов в организации структуры кристаллов неорганических и координационных соединений. Отбор первичной информации из баз кристаллоструктурных данных был осуществлен с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS. Учитывались только те соединения, для которых выполнялись следующие условия: структура кристалла определена с R-фактором < 0.1 , при этом отсутствует статистическое размещение атомов, входящих в состав комплексов. В качестве атомов комплексообразователей в структуре кристаллов учитывали любые атомы металла А, валентное усилие s ($s = V / \text{КЧ}$, где V – степень окисления атома А) которых в одну связь А-О с кислородом оксалат-иона превышает 0.25. С учетом последнего ограничения соединения типа $R_2C_2O_4$, где R – атом щелочного металла, не рассматривали, так как в их структуре $s(\text{R-O}) < 0.25$. Координационные числа всех атомов в структуре кристаллов определяли по методу пересекающихся сфер.

Указанным условиям удовлетворяли данные о структуре 822 соединений, содержащих в своем составе 1400 кристаллографически разных оксалат-ионов, которые проявляют лишь 15 различных типов координации, схематически изображенных на рис. 2. Согласно полученным данным, в зависимости от типа координации один анион $C_2O_4^{2-}$ образует в структуре кристаллов от 1 до 8 связей O...А (рис. 2). Наиболее часто оксалат-ионы реализуют два из 15 обнаруженных типов координации, а именно: бидентатно-циклический B^{01} -5 и

тетраэдратный K^{02} , которые встречаются соответственно в 57 и 33% случаев. Максимальное число металлоциклов, образованных одним лигандом, равно трем (из них два пяти- и один четырехчленный) и возникает при типе координации K^{03} . Отсутствие типов координации, при которых оксалат-ион образует с одним и тем же атомом металла более двух координационных связей, по-видимому, является следствием специфики пространственного строения самих ионов $C_2O_4^{2-}$, для которых характерна плоская структура, обусловленная sp^2 -гибридным состоянием атомов углерода. Поэтому в структуре большинства соединений диэдрический угол (φ) между плоскостями, проходящими через три атома двух карбоксильных групп аниона $C_2O_4^{2-}$, чаще всего равен или близок нулю. Так, для всех 1400 оксалатогрупп, содержащихся в кристаллах 822 рассмотренных соединений, в среднем $\varphi = 4(6)^\circ$. Большое среднеквадратичное отклонение вызвано тем, что в рассматриваемой выборке наряду с 1056 почти плоскими оксалат-ионами (для них $0 \leq \varphi < 6^\circ$ при среднем $\varphi = 2(2)^\circ$) одновременно содержится еще 334 и 10 сортов ионов $C_2O_4^{2-}$, для которых соответственно $6 \leq \varphi \leq 30^\circ$ и $30 < \varphi \leq 89^\circ$. В связи с этим заметим, что расстояние между атомами углерода оксалат-иона в среднем равно $1.54(3) \text{ \AA}$ и отвечает одинарной σ -связи С-С (табл. 3). Поэтому оксалат-ионы, несмотря на sp^2 -гибридное состояние атомов углерода, являются структурно нежесткими и, в общем случае, должны проявлять способность к вращению карбоксильных групп вокруг σ -связи С-С, изменяя при этом свою конформацию от плоской ($\varphi = 0$) до развернутой ($\varphi = 90^\circ$).

Из табл. 3 видно, что среднее значение φ зависит от типа координации оксалат-ионов. При этом для тех десяти типов координации (B^{01-5} , B^{11} , T^{11} , T^{21} , K^{02} , K^{03} , K^{12} , K^{21} , K^{22} , K^{42}), при которых в структуре кристаллов оксалат-ионы обязательно образуют пятичленные металлоциклы, среднее значение φ не превышает 8° и в пределах $2\sigma(\varphi)$ ионы имеют плоскую конформацию. Такая же ситуация наблюдается и в том случае, когда оксалат-ионы не образуют металлоциклов, но связаны сразу с четырьмя (тип K^4) или восемью (K^8) атомами комплексообразователя А. Если же пятичленные металлоциклы отсутствуют и при этом оксалат-ион координирован лишь одним или двумя атомами металла, а это возможно только при остальных трех типах координации (M^1 , B^{01-4} и B^2), то средние значения φ увеличиваются до $26-39^\circ$.

Третья глава – обсуждение результатов состоит из двух частей. В *первой части* рассмотрены характеристики полиэдров Вороного-Дирихле оксалат-ионов в структуре оксалатсодержащих соединений. При этом объектами исследования явились только 347 соединений, для которых были определены координаты всех без исключения атомов, в том числе и атомов водорода.

Итоговые характеристики полиэдров ВД атомов, образующих в структуре обсуждаемых соединений 419 кристаллографически разных сортов оксалат-ионов, даны в табл. 4.

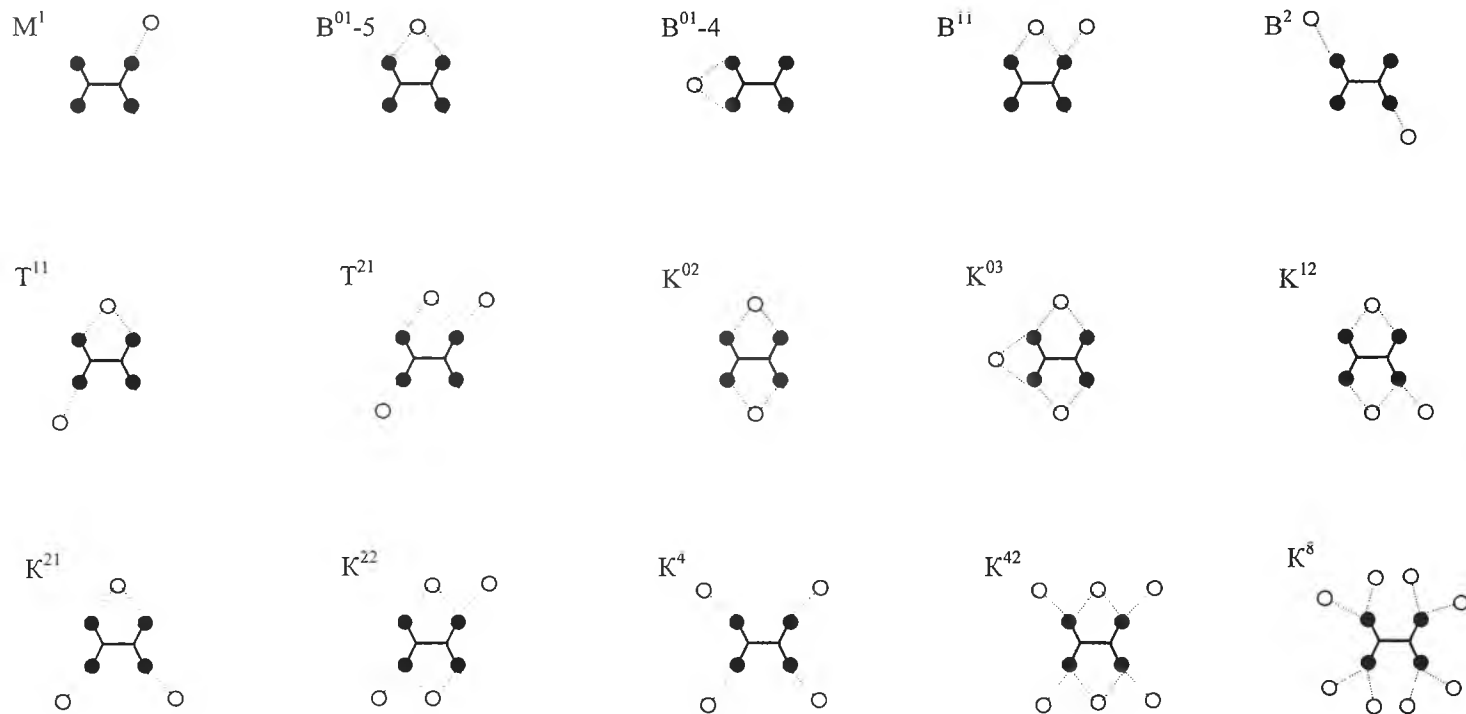


Рис. 2. Обнаруженные типы координации оксалат-ионов. Светлые кружки – атомы металла А, черные – атомы кислорода оксалат-ионов. Тонкие линии – координационные связи А – О.

Таблица 3. Зависимость диэдрического угла в ионе $C_2O_4^{2-}$ от типа координации

Тип координации оксалат-ионов	Число сортов оксалат-ионов	ϕ , град	$r(C-C)$, Å *
B^{01-5}	798	5(4)	1.54(3)
B^{11}	7	8(7)	1.58(4)
T^{11}	23	7(5)	1.54(4)
T^{21}	3	3(1)	1.56(1)
K^{02}	467	1(3)	1.54(3)
K^{03}	2	6(0)	1.54(0)
K^{12}	11	3(3)	1.55(2)
K^{21}	7	3(3)	1.56(2)
K^{22}	39	1(3)	1.55(2)
K^{42}	2	8(5)	1.58(2)
M^1	7	39(31)	1.55(2)
B^{01-4}	2	36(1)	1.55(2)
B^2	13	26(36)	1.56(4)
K^4	14	5(6)	1.53(4)
K^8	5	3(6)	1.51(6)

* Средняя длина связи С-С в оксалат-ионе.

Таблица 4. Характеристики полиэдров ВД атомов С и О в оксалатах

Атом	КЧ	Число сортов атомов	N_f	$V_{ПВД}$, Å ³	$R_{СД}$, Å	D_A , Å	G_3	$r(C-O)$, Å
С	3	809	14(2)	7.9(7)	1.24(4)	0.12(7)	0.120(9)	1.25(3)
О	1	528	18(3)	13.4(2.4)	1.47(8)	0.30(11)	0.097(5)	1.22(2)
	2	1046	18(2)	12.8(1.6)	1.45(6)	0.31(8)	0.097(3)	1.27(3)
	3	35	18(2)	13.9(1.7)	1.49(6)	0.28(6)	0.094(3)	1.25(2)
	1÷3	1609	18(2)	13.0(1.9)	1.46(7)	0.31(9)	0.097(4)	1.25(3)

N_f - среднее число граней полиэдра ВД; $r(C-O)$ – средняя длина связи в оксалат-ионе. В скобках даны среднеквадратичные отклонения. Для всех оксалат-ионов в среднем $r(C-C) = 1.55(2)$ Å.

В зависимости от типа координации оксалатогрупп их атомы кислорода могут проявлять все КЧ в диапазоне от 1 до 3. Обнаружено, что полиэдры ВД атомов углерода оксалат-ионов имеют в структуре кристаллов от 7 до 22 граней (в среднем 14(2)). Так как атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, их полиэдры ВД имеют форму, близкую к искаженной треугольной призме, в которой три большие боковые грани отвечают одной связи С-С и двум связям С-О. Три большие боковые грани призмы «видны» из ядра атома углерода под телесным углом (Ω), который лежит в диапазоне от 23 до 33%. При этом для каждой из двух граней, которые эквивалентны связям С-О, $\Omega \approx 31(1)\%$, а для третьей грани, соответствующей связи С-С, в среднем $\Omega \approx 26(1)\%$. В то же время для многочисленных невалентных взаимодействий среднее значение $\Omega(\text{C}\dots\text{Z})$ равно всего 1(2)%. Чаще всего в роли атомов Z выступают атомы Н и О.

Полиэдры ВД атомов кислорода оксалат-ионов имеют от 11 до 28 граней (в среднем 18(2)) и сложную форму. Во всех случаях, в том числе и при любых КЧ атомов кислорода, самая большая грань полиэдра (для нее $\Omega \approx 31(1)\%$) соответствует связи О-С карбоксильной группы оксалат-иона. Поскольку в 822 рассматриваемых оксалатах в роли комплексообразователей А выступают атомы около 50 разных элементов с КЧ в широком диапазоне от 4 (Be) до 12 (Sm), длина связей О-А изменяется в очень широком интервале от 1.6 до 2.4Å. Этот факт, в конечном итоге, сказывается на форме полиэдров ВД атомов кислорода и обуславливает сравнительно большие среднеквадратичные отклонения их параметров, указанных в табл. 3. В целом полученные данные показывают, что координация оксалат-ионов атомами металлов А сопровождается небольшим уменьшением объема полиэдра ВД атома кислорода, который по существу не зависит от числа возникших связей О-А. Постоянство объемов полиэдров ВД атомов углерода и кислорода обуславливает и постоянство объема «молекулярных» полиэдров ВД (V_L) оксалат-ионов, образующихся при объединении соответствующих атомных полиэдров ВД. Так, согласно полученным данным, для 419 сортов оксалат-ионов среднее значение $V_L = 68(6)\text{Å}^3$, а соответствующая величина $R_{\text{CD}} = 2.53(8)\text{Å}$.

Как видно из табл. 4, средняя длина связей С-О в оксалат-ионах равна 1.25(3)Å и практически совпадает с таковой в структуре кристаллов щавелевой кислоты (1.26(5)Å), где для протонированного атома кислорода $r(\text{C}-\text{O})$ составляет 1.30(1)Å, а для концевого – 1.21(1)Å. В структуре обсуждаемых оксалатов наиболее короткие связи С-О (1.22Å), которые в пределах $\sigma(r(\text{C}-\text{O})) = 0.02\text{Å}$ совпадают по длине с двойной связью, отвечают именно концевым атомам кислорода ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Для атомов же кислорода оксалат-ионов, которые образуют координационные связи О-А, расстояния С-О в среднем увеличены до 1.25(2)-1.27(3)Å и в пределах $2\sigma(r)$ совпадают с длиной одинарной связи. В то же время разность между средними значениями длин связей С-О для концевых и мостиковых атомов кислорода оксалат-ионов (0.03-

0.05Å) заметно меньше, чем в щавелевой кислоте (0.09Å). Этот факт, указывающий на эффект выравнивания длин связей C-O и C=O, по-видимому, обусловлен уменьшением ковалентной и усилением ионной составляющей связей C-O за счет образования атомами кислорода координационных связей O-A. Параметром, количественно характеризующим указанное изменение, может служить безразмерная величина степени сферичности полиэдра ВД G₃. Так, для атомов кислорода в щавелевой кислоте G₃ = 0.104, тогда как в структуре обсуждаемых оксалатов G₃ лежит уже в области 0.097–0.094, уменьшаясь с ростом КЧ атомов кислорода (табл. 4) и приближаясь к пороговому значению G₃ = 0.082, ниже которого связи имеют уже преимущественно ненаправленный (ионный) характер.

Во второй части рассмотрены особенности строения синтезированных комплексов уранила (табл. 5), обсуждены системы реализующихся водородных связей (табл. 6), с помощью метода пересекающихся сфер проведен анализ кристаллохимической роли внешнесферных катионов и предложены возможные механизмы образования оксалатоуранилатов.

Выяснено, что объем полиэдров Вороного-Дирихле атомов урана в синтезированных комплексах, имеющих форму пентагональной призмы, хорошо согласуется со средним значением этой величины 9.2(3) Å³ для атомов U(VI) в кислородном окружении (табл. 5). Межатомные расстояния r(U=O) в уранильных группировках UO₂²⁺ также несущественно отклоняются от среднего 1.78(3) Å и хорошо согласуются со значениями, вычисленными на основании ИК-спектров (табл. 5). В экваториальной плоскости иона уранила расстояния U–O или U–N изменяются соответственно в пределах 2.26–2.47 и 2.32–2.38 Å. Оксалат-ионы во всех соединениях имеют практически плоское строение (диздрический угол не превышает 7°). Среднее расстояние C–C в исследуемых оксалатоуранилатах составляет 1.54 Å, что характерно для одинарной связи. Длины связей C–O в оксалатных группировках хорошо согласуются с найденным средним значением этой величины 1.25(3) Å. Большое значение объемов ПВД оксалат-ионов в комплексах I, V и VII по сравнению со средней величиной 68(6) Å³ объясняется частичным или полным отсутствием координат атомов водорода в этих структурах.

Комплексы NH₄[(UO₂)(C₂O₄)(NCS)]·2H₂O (V) и K₂[UO₂(C₂O₄)(SO₄)]·3H₂O (VI) имеют цепочечное строение и относятся к кристаллохимической группе AK⁰²M¹ (A = UO₂²⁺) комплексов уранила (рис. 3). Поскольку представителем этой же кристаллохимической группы является и [UO₂(C₂O₄)(H₂O)]·2H₂O (VIII), также имеющий цепочечную структуру, аналогичную V и VI, то образование цепей [UO₂(C₂O₄)(NCS)]⁻ и [UO₂(C₂O₄)(SO₄)]²⁻ можно рассматривать как результат замещения молекул воды в цепях [UO₂(C₂O₄)(H₂O)] тиоцианат- и сульфат-ионами. Отметим, что изученная структура V является экспериментальным подтверждением предположения Р.Н. Щелокова о способности тиоцианат-ионов селективно вытеснять молекулы воды из экваториальной плоскости ионов уранила, входящих в состав акваоксалатоуранилатных комплексов.

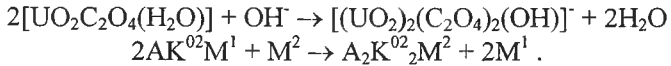
Таблица 5. Некоторые геометрические характеристики синтезированных соединений

№	Состав соединения	Пентагональная бипирамида UO ₂ O ₅ или UO ₂ O ₄ N			C ₂ O ₄ ²⁻			V _{ПВД} , Å ³	
		r(U=O), Å	r _{ИК} (U=O), Å *	r(U-O _{эква}), [r(U-N _{эква})], Å	r(C-O), Å	r(C-C), Å	φ, °	U(VI)	C ₂ O ₄ ²⁻
I	K ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ {CO(NH ₂) ₂ }]·H ₂ O	1.77-1.78	1.77	2.32-2.39	1.21-1.30	1.54	0-2	9.0	80.4- 92.0
II	(CN ₃ H ₆) ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ {CO(NH ₂) ₂ }]·H ₂ O	1.78-1.79	1.78	2.35-2.40	1.22-1.28	1.54-1.55	4-7	9.2	60.0- 69.9
III	(CN ₃ H ₆) ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	1.81	1.77	2.37-2.41	1.22-1.27	1.56	7	9.3	65.7
IV	(NH ₄) ₄ [(UO ₂) ₂ (C ₂ O ₄) ₃ (NCS) ₂]·2H ₂ O	1.76-1.77	1.76	2.36-2.47 [2.42]	1.22-1.29	1.55	0-5	9.4	66.1- 72.4
V	NH ₄ [(UO ₂)(C ₂ O ₄)(NCS)]·2H ₂ O	1.76	1.76	2.42 [2.38]	1.24-1.25	1.54	0	9.3	82.6
VI	K ₂ [UO ₂ (C ₂ O ₄)(SO ₄)]·3H ₂ O	1.75-1.77	1.77	2.26-2.47	1.24-1.26	1.53-1.54	0	9.3	67.8- 73.2
VII	NH ₄ [(UO ₂) ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (OH)]·2H ₂ O	1.75-1.76	1.76	2.30-2.46	1.24-1.27	1.50-1.52	0	9.3	79.8- 86.8

* r_{ИК} определяли по данным ИК спектроскопии по уравнению r_{ИК} = 1.236 + 50.02 · [ν₃(UO₂²⁺)]^{-2/3}.

Указанное сходство строения комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}]^z$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, NCS^- или SO_4^{2-} , а z соответственно 0, 1 или 2, обуславливает и близкие значения периодов повторяемости (T , рис. 3) вдоль оси цепи. Так, значения T для структур V, VI и VIII равны соответственно 11.74, 11.72 и 11.68 Å. Различие значений T обусловлено разной степенью гофрировки цепей, которую можно охарактеризовать величиной угла между плоскостями, проходящими через атомы С и О двух оксалат-ионов, координированных одним и тем же ионом уранила. Как и следовало ожидать, уменьшение значения T при переходе от структуры V к VIII сопровождается ростом угла от 2° для V и 7° для VI до 13° для VIII.

Кристаллы $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VII) являются первым изученным представителем класса гидроксооксалатуранилатов. С учетом данных о структуре VIII образование слоев $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]^-$ в VII можно рассматривать как результат замещения в цепях VIII координированных молекул воды ионами гидроксила. С помощью кристаллохимических формул такое замещение можно описать схемой:



Хотя указанная взаимосвязь структуры цепочечного комплекса VIII со слоистым VII имеет формальный характер, тем не менее, она проявляется в топологии и метрике уранилоксалатных группировок в структуре кристаллов. Так, в слоях комплекса VII (рис. 1д) последовательно чередующиеся ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и UO_2^{2+} образуют бесконечные цепочечные фрагменты (рис. 3), топология которых полностью совпадает с таковой для цепей $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]$, если из их состава исключить молекулы воды. Значения периода повторяемости T для указанного фрагмента в комплексе VII равно 11.60Å, а значения диэдрического угла между плоскостями соседних оксалат-ионов, координированных одним и тем же атомом урана, составляет 11.1° .

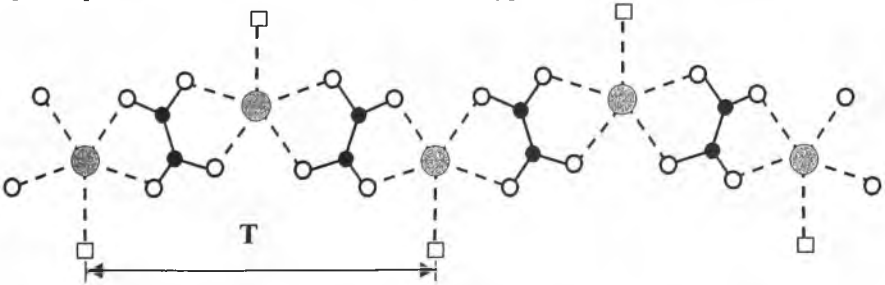


Рис. 3. Схематичное строение цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\square]^z$

Большие серые кружки – атомы урана, маленькие черные – атомы углерода, а светлые – атомы кислорода. Для упрощения рисунка атомы кислорода ионов уранила не приведены. T – период повторяемости вдоль оси цепи. Квадратами обозначены позиции, которые в структурах V, VI и VIII заняты соответственно иотиоцианат-, сульфат-ионами и молекулами воды, а в VII – атомами кислорода мостиковых ионов гидроксила.

Выяснено, что связывание комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}]^{2-}$ в структуре I в каркас осуществляется не только за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными ионами калия, но и совокупностью водородных связей с участием атомов водорода групп NH_2 молекул карбамида. Так, по данным метода пересекающихся сфер у полиэдров Вороного-Дирихле атомов H, имеющих от 15 до 17 граней, очень резко выделяются две грани. Самая большая из них (имеет телесный угол в области 32.9-33.3% от полного телесного угла 4π стерadian и характеризуется пересечением P_3) соответствует связи N-H. Вторые по величине грани (с телесным углом в интервале 20.4-20.7% и пересечением типа P_1) во всех случаях отвечали водородным связям (табл. 6) с межатомными расстояниями $r(\text{H}\cdots\text{O})$ от 1.97 до 2.22 Å и валентными углами $\angle(\text{X}-\text{H}\cdots\text{O})$ в области 173-140°. Связывание комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (II и III) в каркас осуществляется за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными ионами гуанидиния, а также за счет образования системы водородных связей, в которых участвуют молекулы воды, аминные группировки гуанидиния и атомы кислорода оксалат-ионов (табл. 6). В структуре IV при объединении в каркас островных двухъядерных центросимметричных группировок $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$, а также при связывании цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]^-$ (V) в трехмерную структуру, значительную роль играют водородные связи, которые образуются между внешнесферными молекулами воды, ионами аммония и атомами кислорода оксалат-ионов. Положение атомов водорода в комплексе V определить не удалось, поэтому возможным водородным связям предположительно соответствуют взаимодействия типа $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{O}\cdots\text{N}$ с межатомным расстоянием от 2.83 до 2.95 Å. В структуре VI цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)]^{2-}$ связываются в трехмерный каркас за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными ионами калия и системы водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода оксалато- и сульфатогрупп. Связывание слоев $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]^-$ (VII) осуществляется электростатическими взаимодействиями с ионами аммония и водородными связями, в которых участвуют внешнесферные молекулы воды, ионы аммония и атомы кислорода оксалат- и гидроксид-ионов. Наиболее короткие выявленные контакты типа $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{O}\cdots\text{N}$, которые предположительно отвечают водородным связям, лежат в диапазоне 2.72 - 2.92 Å.

Результаты нейтронографического исследования в согласии с рентгеноструктурным [4] показывают, что основной структурной единицей кристаллов тригидрата оксалата уранила являются цепи состава $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{D}_2\text{O})]$, относящиеся к кристаллохимической группе AK^{02}M^1 ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$) комплексов уранила. Выяснено, что каждый атом водорода (далее D = H) кроме одной ковалентной связи O-H с длиной от 0.72 до 1.10 Å образует одну водородную связь типа O-H \cdots O. Для водородных связей $r(\text{O}\cdots\text{H})$ изменяется от 1.65 до 2.33 Å, а углы O-H \cdots O лежат в диапазоне 124-172°.

Таблица 6. Параметры водородных связей в синтезированных комплексах

№	Соединение	Число межкомплексных водородных связей		Внутрикомплексные водородные связи		Диапазон		
		средних	слабых	r(H...O), Å	∠(X-H...O), °	r(H...O), Å	∠(X-H...O), °	Ω(H...O), %
I	$K_2[UO_2(C_2O_4)_2\{CO(NH_2)_2\}] \cdot H_2O$	4	2	2.19	145	1.97-3.00	173-140	20.7-10.7
II	$(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2\{CO(NH_2)_2\}] \cdot H_2O$	16	4	1.99	152	1.85-2.89	176-93	22.4-10.1
III	$(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$	10	1	-	-	1.87-2.58	176-136	23.2-13.5
IV	$(NH_4)_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(NCS)_2] \cdot 2H_2O$	10	4	-	-	2.00-2.60	169-113	22.3-11.5
VI	$K_2[UO_2(C_2O_4)(SO_4)] \cdot 3H_2O$	6	-	-	-	1.96-2.29	174-123	22.5-8.1
VIII	$[UO_2C_2O_4(D_2O)] \cdot 2D_2O$	6	-	-	-	1.65-2.33	172-124	22.0-0.2

№	Состав комплекса	r(X...O), Å
V	$NH_4[UO_2(C_2O_4)(NCS)] \cdot 2H_2O$	2.83-2.95
VII	$NH_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_2(OH)] \cdot 2H_2O$	2.72-2.92

Молекулы воды в структуре $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ благодаря водородным связям объединяются в спиралеобразные цепи (рис. 4), распространяющиеся вдоль $[100]$.

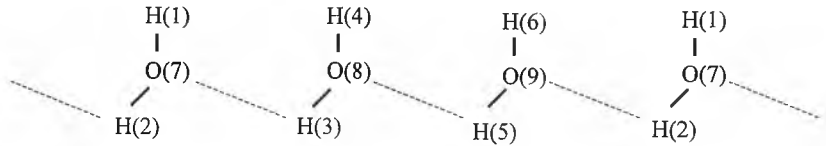


Рис.4. Схематическое строение цепи, образованной молекулами воды в структуре $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пунктиром обозначены водородные связи между атомами соседних молекул.

Аква-цепи совместно с уранил-оксалатными цепями, проходящими вдоль $[101]$, образуют бесконечные слои состава $\{[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, которые распространяются в структуре перпендикулярно трансляции b . Благодаря водородным связям между слоями, последние соединены в трехмерный каркас.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез, установлены состав, кристаллографические, термографические, ИК и КР спектроскопические характеристики семи оксалатсодержащих соединений уранила. Выполнено рентгеноструктурное исследование монокристаллов синтезированных соединений.
2. Выяснено, что изученные соединения принадлежат к четырем разным кристаллохимическим группам комплексов уранила, содержащим в своей структуре одноядерные группировки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}]^{2-}$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; двухядерные комплексы $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$, цепочечные $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}]^{2-}$, где $\text{L} = \text{NCS}^-$ ($z=1$) или SO_4^{2-} ($z=2$) и слоистые $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]^-$. На примере структуры $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показано, что образование ураниланионных цепей состава $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]^-$ является экспериментальным подтверждением предположения Р.Н. Щелокова о способности тиоцианат-ионов селективно вытеснять молекулы воды из экваториальной плоскости ионов уранила, входящих в состав акваоксалатуранилатных комплексов.
3. Проведен синтез $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 3\text{D}_2\text{O}$ и методом нейтрографии порошка установлено положение атомов водорода в структуре. Выяснено, что каждый атом водорода кроме одной ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$ участвует также в образовании одной водородной связи типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Благодаря водородным связям уранилсодержащие цепи соединены в трехмерный каркас $\{[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$.
4. Установлено, что в структуре цепочечных и слоистых оксалатуранилатов содержатся топологически однотипные цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\square]^{z-}$. Показано, что изменение природы лигандов (H_2O , NCS^- , SO_4^{2-} или OH^-), занимающих вакантную позицию \square в координационной сфере атома $\text{U}(\text{VI})$, практически

не влияет на величину периода повторяемости вдоль уранилоксалатной цепи, составляющего 11.60 – 11.74 Å.

5. С помощью полиэдров Вороного-Дирихле проведен кристаллохимический анализ соединений, содержащих в структуре кристаллов 1400 разных оксалат ионов. Показано, что в этих соединениях по отношению к атомам комплексообразователям оксалат-ионы проявляют 15 разных типов координации, причем на два из них (K^{02} и B^{01}) приходится около 90%.
6. Обнаружено, что наряду с оксалат-ионами, имеющими практически плоское строение, известны соединения с оксалатными лигандами, карбоксильные группы которых развернуты относительно друг друга на угол, практически достигающий в ряде случаев 90° . Показано, что причиной реализации неплоской геометрии оксалат-ионов в структуре кристаллов являются такие типы координации $C_2O_4^{2-}$, при которых анионы не в состоянии образовать пятичленные циклы с участием металлов комплексообразователей, внешнесферных одновалентных катионов либо атомов водорода групп NH_2 или молекул воды.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V.45. Suppl. 2. P. S105-S222.
2. Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. №12. С. 2036-2077.
3. Порай-Кошиц М.А., Сerezкин В.Н. Кристаллоструктурная роль лигандов в диаминных комплексонах. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. №7. С. 1109-1132.
4. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Шишкина О.В. и др. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $(NH_4)_6[(UO_2)_2(C_2O_4)(SeO_4)_4] \cdot 2H_2O$ и уточнение кристаллической структуры $[UO_2C_2O_4 \cdot H_2O] \cdot 2H_2O$. // Журн. неорганической химии. 1999. Т.44. № 9. С.1448-1453.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Артемьева М.Ю. и др. Рентгеноструктурное исследование $K_2[UO_2(C_2O_4)_2\{CO(NH_2)_2\}] \cdot H_2O$. // Журн. неорганической химии. 2002. Т.47. №6. С.936-939. 4/0.8.
2. Артемьева М.Ю., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Кристаллическая структура $(CN_3H_6)_2[UO_2(C_2O_4)_2\{CO(NH_2)_2\}] \cdot H_2O$. // Журн. неорганической химии. 2002. Т.47. №11. С.1822-1825. 4/0.8.
3. Артемьева М.Ю., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Рентгеноструктурное исследование $NH_4[UO_2(C_2O_4)(NCS)] \cdot 2H_2O$. // Журн. неорганической химии. 2003. Т.48. №9. С.1470-1472. 3/0.6.
4. Артемьева М.Ю., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Рентгеноструктурное исследование $NH_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_2(OH)] \cdot 2H_2O$. // Журн. неорганической химии. 2003. Т.48. №9. С.1473-1475. 3/0.6.

5. Артемьева М.Ю., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю. и др. Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49. №3. С.419-422. 4/0.8.
6. Артемьева М.Ю., Вологжанина А.В., Ф.М. Долгушин и др. Кристаллическая структура $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49. №12. С.2068-2073. 6/1.
7. Артемьева М.Ю., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е. и др. Синтез и рентгеноструктурное исследование $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. // Журн. неорган. химии. 2005. Т.50. № 8. С. 1269-1272. 4/0.8.
8. Серезкин В.Н., Артемьева М.Ю., Серезкина Л.Б., Михайлов Ю.Н. Кристаллохимическая роль оксалат-ионов. // Журн. неорган. химии. 2005. Т.50. № 7. С. 1106-1117. 12/3.
9. Шишкина О.В., Баева Е.Э., Артемьева М.Ю. и др. Особенности строения оксалат-, сульфат- и селенатсодержащих комплексов уранила. // Тез. докл. XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Ростов-на-Дону, 2001. С.510-511. 2/0.4.
10. Баева Е.Э., Артемьева М.Ю., Шишкина О.В. и др. Синтез и строение новых оксалатуранилатов. // Тез. докл. Уральская конференция по радиохимии. Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 2001. С.20-21. 2/0.4.
11. Артемьева М.Ю. Рентгеноструктурное исследование карбамиддиоксалатуранилатов калия и гуанидиния. // Тез. докл. II Школа-семинар. Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения. Дубна. 2002. С. 5. 1/1.
12. Артемьева М.Ю., Долгушин Ф.М. Кристаллическая структура роданооксалатуранилата аммония. // Тез. докл. Вторая всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород, 2002. С. 18. 1/0.5.
13. Артемьева М.Ю., Ахмеркина Ж.В., Михайлов Ю.Н. и др. Кристаллическая структура некоторых роданооксалатуранилатов. // Тез. докл. III Нац. кристаллохимическая конференция. Черногловка. 2003. С.157-158. 2/0.4.
14. Артемьева М.Ю., Ахмеркина Ж.В., Горбунова Ю.Е. и др. Строение роданооксалатуранилатов. // Тез. докл. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Киев. 2003. С.195. 1/0.2.
15. Артемьева М.Ю., Ахмеркина Ж.В., Горбунова Ю.Е. и др. Синтез и рентгеноструктурное исследование некоторых роданооксалатуранилатов. // Тез. докл. Четвертая Российская конференция по радиохимии. Озерск. ФГУП «ПО «Маяк»», 2003. С.64-65. 2/0.4.
16. Серезкин В.Н., Артемьева М.Ю., Михайлов Ю.Н., Серезкина Л.Б. Кристаллохимический анализ оксалат-ионов в структуре неорганических и координационных соединений с помощью комплекса программ *TOPOS*. // Тез. докл. Всерос. конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004”. Екатеринбург. ИХТТ УрО РАН, 2004. С.20. 1/0.25.