

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ U(VI) В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 2006 В.Н. Сereжкин, Л.Б. Сereжкина¹

С позиций стереоатомной модели рассмотрены важнейшие особенности стереохимии U(VI) в структуре кристаллов, содержащих 1465 кристаллографически разных координационных полиэдров UO_n . Установлено, что объем полиэдров Вороного-Дирихле атомов урана практически не зависит от их координационного числа — 5, 6, 7 или 8. На примере аква-, нитрат- и карбонатсодержащих комплексов показано, что в сочетании с правилом 18 электронов характеристики полиэдров Вороного-Дирихле позволяют прогнозировать состав и строение комплексов уранила, образующихся в водно-солевых системах.

Введение

К настоящему времени установлено строение кристаллов более 3000 урансодержащих веществ, в том числе целого ряда природных минералов урана или их синтетических аналогов, а также разнообразных неорганических, комплексных и металлоорганических соединений. Анализ информации, содержащейся в базах кристаллоструктурных данных [1, 2], показывает (рис. 1), что с середины XX века исследование структуры урансодержащих веществ идет с нарастающей скоростью, причем в настоящее время ежегодно изучается строение кристаллов не менее ста новых соединений или минералов урана.

Как известно, в соответствии с электронной структурой валентной оболочки ($5f^3 6d^1 7s^2$) уран способен проявлять степени окисления II, III, IV, V и VI. Последняя из них является наиболее устойчивой и реализуется в многочисленных соединениях, обычно содержащих практически линейные и равноплечные катионы UO_2^{2+} (ионы уранила). Поэтому большинство структурно изученных соединений урана относится именно к классу соединений уранила. В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой атомы урана в ионах уранила связаны с атомами кислорода кратными ковалентными связями (двойными — в классической или тройными — в квантово-механической модели межатомного взаимодействия). Образование двух кратных связей с атомами кислорода иона уранила атомы U(VI) не исчерпывают свои валентные возможности и способны образовать еще от 3 до 6 дополнительных координационных связей с атомами X разных по составу и строению неорганических или органических лигандов. Независимо от количества и природы атомов X все они располагаются примерно в одной плоскости, которая перпендикулярна линейной группе UO_2 и проходит

¹Сережкин Виктор Николаевич (serezhkin@ssu.samara.ru), Сережкина Лариса Борисовна (serezhkin@ssu.samara.ru), кафедра неорганической химии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

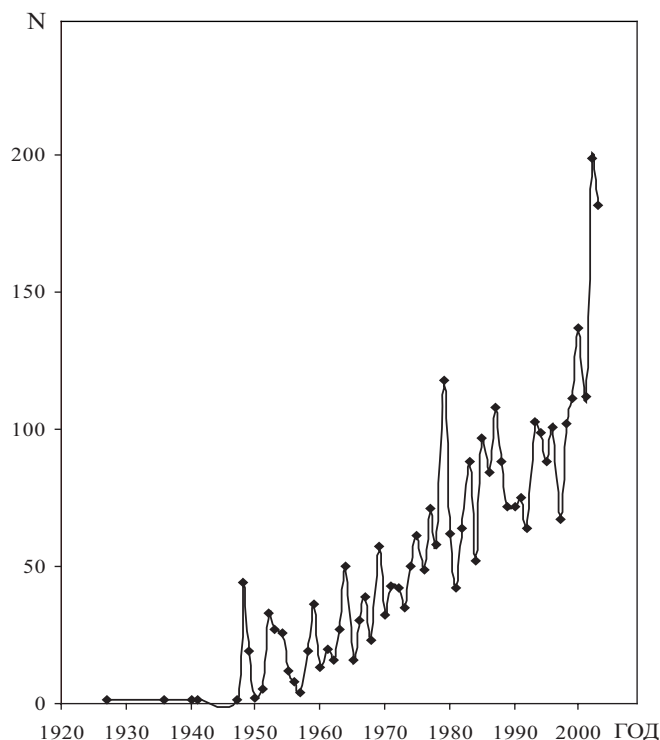


Рис. 1. Число соединений урана (N), для которых установлена структура кристаллов, в зависимости от года публикации

через атом урана. В стереохимии U(VI) эта плоскость называется экваториальной, а атомы X — экваториальными лигандами. С учетом экваториальных лигандов координационные полиэдры атома урана (рис. 2) имеют форму соответственно тригональной (UO_2X_3), тетрагональной (UO_2X_4), пентагональной (UO_2X_5) и гексагональной (UO_2X_6) бипирамиды, сжатой вдоль главной оси, так как длина связей U—X, как правило, значительно превышает длину связей U=O в ураниле. В качестве экваториальных атомов X могут выступать F, Cl, Br, I, O, S, Se, N или C. Однако в структуре кристаллов большинства изученных соединений U(VI) роль атомов X играют атомы кислорода. Поскольку именно кислородсодержащие соединения U(VI) являются основным объектом исследования в данной работе, то межатомные расстояния от урана до атомов кислорода ионов уранила далее обозначаются как $r(\text{U}=\text{O})$, а до экваториальных атомов кислорода — как $r(\text{U}-\text{O})$.

В зависимости от кристаллохимической роли экваториальных атомов кислорода соединения U(VI) можно разделить на две основные группы. В одной из них атомы кислорода можно рассматривать как изолированные ионы O^{2-} , которые связаны только с атомами металлов, в том числе и U(VI). Соединения этой группы представляют собой простые (UO_3) или смешанные оксиды (например, Na_2UO_4 , Na_4UO_5 , $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$). В другой группе, представляющей собой комплексные или координационные соединения уранила, координированные ураном атомы кислорода образуют ковалентные связи с атомами неметаллов (C, N, S, H и др.) и входят в состав многоатомных ацидо- (например, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^-) или электронейтральных (в частности, H_2O , карбамид, ацетамид) лигандов.

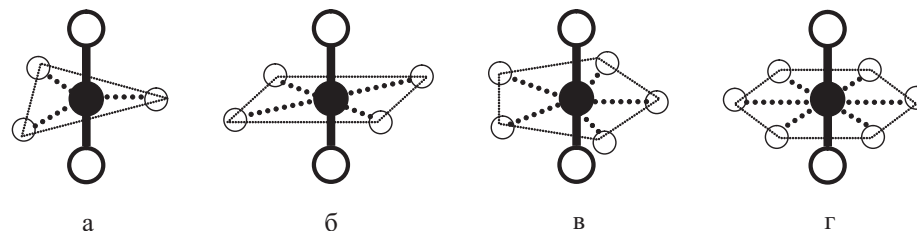


Рис. 2. Схематическое строение координационных полиэдров UO_2X_n при $n=3$ (а), 4 (б), 5 (в) и 6 (г) в структуре соединений уранила. Во всех случаях черные кружки — атомы U(VI), светлые — атомы кислорода линейной группы UO_2^{2+} , а заштрихованные — атомы X, находящиеся в экваториальной плоскости. Пунктирные линии — координационные связи U—X, штриховкой выделена экваториальная плоскость, перпендикулярная линии $\text{O}=\text{U}=\text{O}$

В смешанных оксидах, обычно называемых уранатами, атомы U(VI) содержатся в составе тех или иных оксоанионов, в частности UO_4^{2-} , UO_5^{4-} , $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ и других, причем в структуре большинства таких анионов, обычно имеющих полимерное строение, формально можно выделить ионы уранила. Например, в кристаллах Na_2UO_4 {79423} атом U(VI) с КЧ 6 образует две коротких связи U—O с длиной 1.90 Å и четыре более длинных (2.19 Å). Здесь и далее для сокращения списка литературы в фигурных скобках, стоящих за формулой соединения, указывается цифровой или буквенный код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные для вещества зарегистрированы соответственно в базах данных [1, 2]. Однако существуют и такие уранаты, в структуре которых реализуется "антиуранильная" координация. Примером соединений такого рода является Na_4UO_5 {68360}, в структуре которого атом U(VI) с КЧ 6 образует четыре коротких (по 2.03 Å) и две длинных (2.32 Å) связи U—O. Известны также уранаты, в структуре которых для U(VI) вообще невозможно выделить линейную группировку, эквивалентную иону уранила. Примером таких соединений могут служить $\alpha\text{-Li}_6\text{UO}_6$ {48209}, $\alpha\text{-Ca}_3\text{UO}_6$ {35457} и Cr_2UO_6 {15133}, в кристаллах которых каждый атом U(VI) образует шесть одинаковых по длине связей с $r(\text{U}-\text{O})$ 2.07(1) Å. В результате координационный полиэдр UO_6 имеет форму почти правильного октаэдра, а не тетрагональной бипирамиды UO_2O_4 , сжатой (при "уранильной" координации) или, наоборот, вытянутой (при "антиуранильной" координации) вдоль оси C_4 .

В координационных соединениях U(VI) обычно присутствуют диоксокатионы UO_2^{2+} , наличие которых отражается в общепринятых химических формулах веществ, например, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. В общем случае состав координационных соединений описывают формулой типа $\text{R}_c[(\text{UO}_2)_d \sum_i \text{L}_i] \cdot n\text{L}_j$, где R — внешнесферные катионы; L_i — координированные (или внутрисферные) лиганды; L_j — внешнесферные ацидо- или электронейтральные лиганды; c, d, n — стехиометрические индексы. При обсуждении строения соединений уранила основное внимание, как правило, уделяется комплексам $[(\text{UO}_2)_d \sum_i \text{L}_i]^{z\pm}$. В зависимости от природы и числа координированных лигандов L_i такие комплексы могут являться электронейтральными (например, $[\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$) либо иметь отрицательный (например, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$) или положительный (в частности, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) заряд. Хотя в большинстве координационных соединений U(VI) содержатся диоксокатионы UO_2^{2+} , однако среди них, так же как и в уранатах, встречаются вещества, в структуре которых невоз-

можно выделить ион уранила. Примером может служить гексакис (неопентокси) уран(VI) {ХЕВВОР}, в котором атом урана при КЧ 6 образует шесть равноценных связей с $r(\text{U}-\text{O})=2.00\text{\AA}$.

Расстояния $r(\text{U}-\text{O})$ в экваториальной плоскости бипирамид UO_n лежат в диапазоне 2.1–2.6 $\text{\AA}$ и значительно превышают $r(\text{U}=\text{O})$, которые обычно находятся в области 1.7–1.9 $\text{\AA}$ [3]. По существующим представлениям вариация длины связей $\text{U}=\text{O}$ и $\text{U}-\text{O}$ в полиэдрах UO_n объясняется тем, что между атомами кислорода экваториальных лигандов и ионами уранила осуществляется как электростатическое, так и донорно-акцепторное взаимодействие (в последнем случае за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода и вакантных орбиталей атомов урана). Поскольку атомы кислорода групп UO_2^{2+} также имеют неподеленные электронные пары, то и они могут участвовать в этом донорно-акцепторном взаимодействии с "собственным" атомом урана, конкурируя с экваториальными атомами кислорода. Разная способность к взаимодействию с ураном атомов кислорода ионов уранила и экваториальных лигандов в конечном итоге и обуславливает вариацию длины связей в полиэдрах UO_n .

Хотя обсуждению электронного строения и стереохимии U(VI) посвящено сравнительно большое число работ, однако вопрос о том, какие факторы определяют сам "выбор" атомами урана конкретного значения КЧ из четырех (5, 6, 7 или 8) реально возможных в соединениях уранила, до последнего времени не рассматривался. Насколько нам известно, первая попытка получить ответ на этот принципиально важный для химии и стереохимии урана вопрос была предпринята в работах [4, 5]. Поскольку анализ строения соединений уранила в [4, 5] проводился с позиций развиваемой нами принципиально новой (стереоатомной) модели структуры кристаллических веществ, кратко рассмотрим ее основные положения.

1. Основные понятия стереоатомной модели структуры кристаллов

Как известно, в классической кристаллохимии атомы рассматриваются как жесткие шары, радиус которых зависит от природы атомов и типа связей (ковалентных, ионных, ван-дер-ваальсовых) между ними. С учетом принципа максимального заполнения пространства структура кристаллов обычно трактуется как упаковка жестких шаров, которые могут только соприкасаться друг с другом (рис. 3, а). В рамках стереоатомной модели [4–15] структура кристалла рассматривается как разбиение трехмерного пространства (рис. 3, в), в котором геометрическим образом любого атома является соответствующий ему полиэдр Вороного–Дирихле (ВД). Полиэдром ВД (или атомным доменом) некоторого атома А называется выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, соединяющих этот атом со всеми его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Каждому кристаллографическому сорту атомов в структуре соединения соответствует определенный полиэдр ВД. Поскольку любая точка пространства принадлежит хотя бы одному полиэдру ВД, то структуру кристалла в целом можно также рассматривать и как покрытие, образованное совокупностью полиэдров ВД, которые соприкасаются конгруэнтными гранями. Различие между упаковкой, покрытием и разбиением на примере одной и той же двухмерной гексагональной решетки показано на рис. 3.

В общем случае полиэдр ВД некоторого атома А имеет состав AX_nZ_m , где Х —

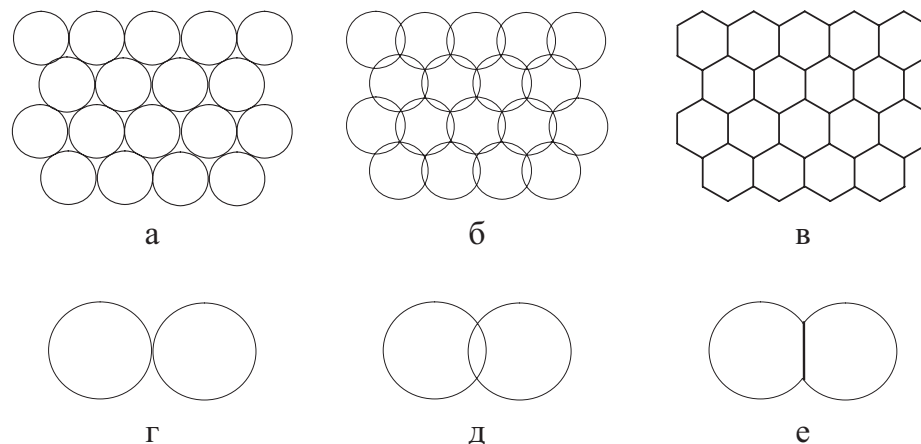


Рис. 3. Фрагмент двухмерной кристаллической решетки, рассматриваемой как плотнейшая шаровая упаковка (а), редчайшее покрытие плоскости равными шарами (б) и разбиение Вороного–Дирихле (в). При образовании плотнейшей упаковки два соседних ”жестких” атома могут только соприкоснуться друг с другом (г), тогда как при образовании покрытия два соседних ”мягких” атома должны перекрываться (взаимопроникать) (д), а при образовании разбиения — взаимно деформироваться (е), сохраняя постоянным свой объем

атомы, образующие химические связи с центральным атомом А, а Z — атомы, полиэдры ВД которых также имеют общие грани с полиэдром ВД атома А, но соответствующие им контакты (далее обозначаются А/Z) не являются химическими связями. Поэтому общее число граней полиэдра ВД (N_f) равно сумме $n+m$, где n — КЧ атома А, а m — число невалентных контактов А/Z. Число граней, форма и объем полиэдра ВД ($V_{\text{ВД}}$) любого атома в структуре кристаллов однозначно определяются способом взаимного размещения всех атомов в пространстве. В качестве одномерного параметра, характеризующего размер атома в кристалле, далее используется радиус сферы ($R_{\text{сд}}$), объем которой совпадает с $V_{\text{ВД}}$ этого атома.

Отметим, что любая грань полиэдра ВД атома А, находящегося в окружении атомов Х, отвечает определенному межатомному взаимодействию. В классической кристаллохимии каждое такое взаимодействие количественно характеризуют только межатомным расстоянием $r(A-X_i)$. Использование же полиэдров ВД позволяет охарактеризовать каждое взаимодействие А- X_i тремя новыми параметрами: величиной площади общей грани (S_i) полиэдров ВД соседних атомов А и X_i , значением телесного угла (Ω_i), под которым общая грань полиэдров ВД атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из них, а также объемом бипирамиды, в основании которой лежит общая грань полиэдров ВД атомов А и Х, а ядра атомов находятся в апикальных позициях этой бипирамиды. Численное значение Ω_i равно величине площади сегмента сферы единичного радиуса, высекаемого пирамидой, в вершине которой находится атом А, а в основании лежит грань S_i полиэдра Вороного–Дирихле этого атома. Существенно, что в структуре кристаллов сумма телесных углов Ω_i , отвечающих всем парным межатомным взаимодействиям с участием некоторого атома, постоянна и равна 4π стерадиан. Далее для упрощения телесные углы во всех случаях будут выражаться не в стерадианах, а в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан.

Итак, в отличие от общепринятой геометрической модели структуры кристал-

ла (упаковки жестких сфер), в которой, по существу, единственной характеристикой химической связи А–Х является межатомное расстояние $r(\text{А–Х})$, в стереоатомной модели трехмерным образом химической связи А–Х является бипирамида, в аксиальных позициях которой находятся сами атомы А и Х, а в экваториальной плоскости – общая грань полиэдров ВД этих атомов [4, 9]. Основными характеристиками этой бипирамиды являются ее высота, которая тождественна межатомному расстоянию $r(\text{А–Х})$, и телесный угол при вершине бипирамиды, занятый атомом А (или Х). Существенно, что постоянство $r(\text{А–Х}_i)$ в полиэдре АХ_n является лишь необходимым условием для вывода о равноценности связей А–Х, тогда как достаточным условием является только одновременное постоянство как $r(\text{А–Х}_i)$, так и (А–Х_i) в структуре кристалла.

В общем случае стереоатомная модель одновременно рассматривает не только первую (т.е. валентную), но и вторую (невалентную) координационную сферу всех атомов. Однозначно и объективно разделить все межатомные взаимодействия любого атома А на валентные А–Х и невалентные А/З (наклонная черта отмечает наличие общей грани у полиэдров ВД химически несвязанных атомов, указанных слева и справа от черты) позволяет метод пересекающихся сфер [6], использующий характеристики полиэдров ВД всех атомов, содержащихся в структуре кристалла.

В рамках этого метода каждый атом в структуре кристаллов аппроксимируется сразу двумя сферами (с радиусами $R_{\text{сд}}$ и $r_{\text{с}}$) с общим центром в ядре атома. Сфера радиуса $R_{\text{сд}}$ характеризует химически связанный атом, так как для любого кристаллографического сорта атомов численное значение $R_{\text{сд}}$ однозначно зависит от структуры вещества. Вторая сфера характеризует условно изолированный (химически несвязанный) атом. Радиус этой сферы ($r_{\text{с}}$) является константой, в качестве которой для атомов каждого элемента в структуре кристаллов любых соединений принят соответствующий квазиорбитальный слейтеровский радиус. Согласно [6], в качестве критерия образования между некоторыми двумя атомами сильной химической связи принято одновременное наличие двух (Π_2), трех (Π_3) или всех четырех (Π_4) возможных парных пересечений указанных сфер этих атомов в структуре соединения (рис. 4). Перекрывание только наружных сфер двух атомов (Π_1) или отсутствие пересечения сфер (Π_0) рассматривается как вандер-ваальсово взаимодействие и при определении КЧ атомов не учитывается. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты анализа координации атомов U(VI) в структуре некоторых соединений по методу пересекающихся сфер. Полиэдры ВД атомов урана в структуре кристаллов тех же соединений изображены на рис. 5. Нумерация атомов в табл. 1 и на рис. 5 совпадает.

Полиэдры ВД дают возможность ввести два принципиально новых (по сравнению с классической кристаллохимией) параметра, позволяющих количественно характеризовать степень искажения координационной сферы атома в структуре кристалла [8, 14]. Один из них – вектор $D_{\text{А}}$ – указывает величину и направление смещения атома из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД. Согласно [9], величина $D_{\text{А}}$ пропорциональна градиенту локального электрического поля, созданного в области атома А всеми атомами, окружающими его в структуре кристалла. Второй параметр – безразмерный второй момент инерции G_3 , характеризует степень отклонения формы полиэдра ВД от сферической и указывает равномерность размещения атомов Х и З вокруг центрального атома А. В качестве примера отметим, что для сферы $G_3 = 0.077$, а для координационного полиэдра в виде идеального октаэдра АХ_6 (ему отвечает полиэдр ВД в виде куба)

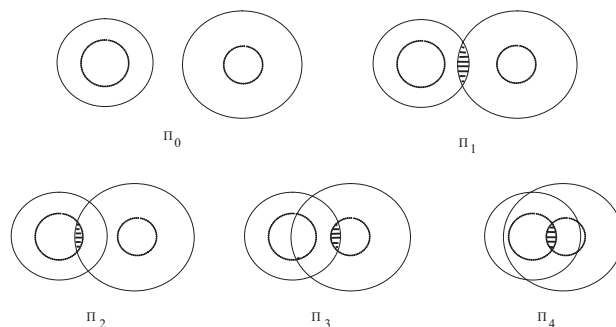


Рис. 4. Схематическое изображение пяти возможных типов перекрывания (пересечения) "двухсферных" атомов [6]. Штриховкой выделены области пересечения сфер соседних атомов, наличие которых является необходимым и достаточным условием реализации соответствующего типа перекрывания. Подстрочный индекс в обозначении типа перекрывания указывает суммарное число реализовавшихся парных пересечений, количество которых реально может изменяться от 0 (тип Π_0) до 4 (тип Π_4)

$G_3 = 0.0833$ [8]. Указанные, а также некоторые другие характеристики полиэдров ВД атомов в структуре кристаллов любого состава, симметрии и строения можно определить с помощью комплекса программ TOPOS [7]. При этом для любых расчетов, в том числе и для определения КЧ атомов по методу пересекающихся сфер, в качестве исходной информации требуются сведения только о пространственной группе симметрии кристалла, параметрах его элементарной ячейки и координатах базисных атомов.

2. Полиэдры ВД атомов U(VI) в кислородсодержащих соединениях

Именно на примере кислородсодержащих соединений урана нами еще в 1995 г. впервые было установлено, что объем полиэдров ВД атомов А, образующих комплексы AX_n , зависит только от природы атомов А и Х, а также валентного состояния центрального атома [11–13]. Существенно, что в пределах погрешности структурного эксперимента объем полиэдров ВД атомов комплексообразователей А практически не зависит от их КЧ по отношению к атомам Х. Экспериментальные доказательства, указывающие на существование указанной закономерности, получены к настоящему времени для координационных центров разной химической природы, в том числе как атомов металлов (от Li до Bk), так и неметаллов.

Поскольку первые данные о структуре соединений уранила, содержащих атомы урана с КЧ 5, появились только в 1999 г., в рамках данной работы было интересно рассмотреть характеристики полиэдров ВД атомов U(VI) с учетом сведений для КЧ 5, тем более, что общее число изученных соединений уранила за последнее десятилетие существенно увеличилось. Первичная кристаллоструктурная информация была отобрана из баз данных о строении неорганических [1] и координационных [2] соединений при помощи комплекса программ TOPOS [7]. Сведения о строении соединений учитывали только при условии, что структура определена с R-фактором ≤ 0.1 и при этом отсутствует статистическое размещение атомов урана или кислорода, образующих координационные полиэдры UO_n . Указанным требованиям удовлетворяли данные для 908 соединений, содержащих

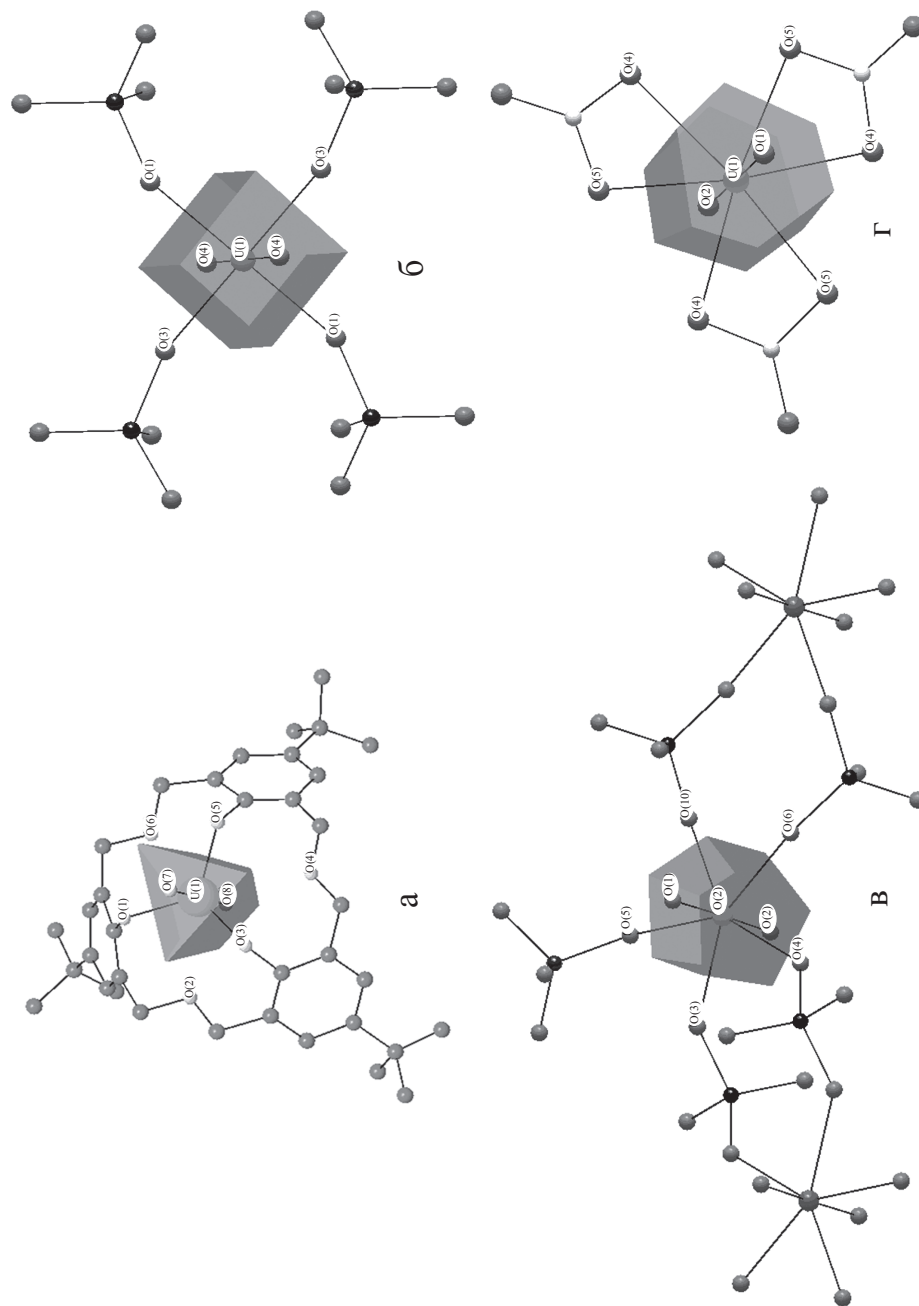


Рис. 5. Полиэдры ВД атомов U(VI) в структуре кристаллов $\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}[\text{UO}_2(\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ BINKIS (а), $\text{K}_8[\text{UO}_2(\text{CrO}_4)_4](\text{NO}_3)_2$ {98718} (б), $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CrO}_4)_3]$ {98653} (в) и $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ {93968} (г)

1465 кристаллографически разных атомов U(VI), 15, 306, 906 и 238 из которых имели соответственно КЧ 5, 6, 7 и 8.

В большинстве случаев координационные полиэдры UO_n , а следовательно, и соответствующие полиэдры ВД атомов урана, которые являются дуальными мно-

Таблица 1

Анализ координации атомов U(VI) в структуре некоторых соединений U(VI) по методу пересекающихся сфер

Характеристики полиэдра ВД атома U*			Величина перекрытия ($\text{\AA}^3$) двух сфер атомов U и O с радиусами**				Тип и число пересе- чений
Атомы оку- жения	Межатомное расстояние $r(\text{U-O})$, $\text{\AA}$	Телесный угол $\Omega(\text{U-O})$,	$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{\text{сд}}$	$R_{\text{сд}} \times r_s$	$R_{\text{сд}} \times R_{\text{сд}}$	
{NH(C ₂ H ₅) ₃ }[UO ₂ (C ₃₆ H ₄₅ O ₆)]·3H ₂ O {BINKIS}							
O(7)	1.782	21.14	0.360	5.783	0.032	2.862	Π ₄
O(8)	1.787	21.57	0.355	5.365	0.030	2.615	Π ₄
O(3)	2.152	16.32	0.052	2.851	0	1.048	Π ₃
O(5)	2.203	15.97	0.029	2.524	0	0.864	Π ₃
O(1)	2.223	15.35	0.022	2.350	0	0.771	Π ₃
O(2)	3.069	3.45	0	0.002	0	0	Π ₁
O(6)	3.075	3.63	0	<0.001	0	0	Π ₁
O(4)	3.158	2.58	0	0	0	0	Π ₀
K ₈ [UO ₂ (CrO ₄) ₄](NO ₃) ₂ {98718}							
O(4)	1.808(×2)	20.81(×2)	0.332	6.342	0.011	2.911	Π ₄ (×2)
O(3)	2.245(×2)	14.67(×2)	0.015	2.765	0	0.847	Π ₃ (×2)
O(1)	2.259(×2)	14.51(×2)	0.011	2.675	0	0.801	Π ₃ (×2)
Na ₄ [UO ₂ (CrO ₄) ₃] {98653}							
O(1)	1.780	21.01	0.361	5.528	0.016	2.444	Π ₄
O(2)	1.782	21.38	0.359	5.509	0.015	2.433	Π ₄
O(6)	2.334	12.17	<0.001	1.951	0	0.445	Π ₃
O(5)	2.337	11.45	<0.001	2.139	0	0.524	Π ₃
O(3)	2.338	11.77	<0.001	2.074	0	0.496	Π ₃
O(10)	2.395	11.05	0	2.012	0	0.459	Π ₂
O(4)	2.398	11.18	0	1.911	0	0.417	Π ₂
Na ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃] {93968}							
O(2)	1.807	20.95	0.333	4.741	0.010	2.026	Π ₂
O(1)	1.815	20.67	0.325	4.557	0.009	1.923	Π ₂
O(5)	2.385(×3)	10.05(×3)	0	1.632	0	0.316	Π ₂ (×3)
O(4)	2.427(×3)	9.41(×3)	0	1.548	0	0.278	Π ₂ (×3)

* При наличии симметрично равных контактов с участием атома U их число (×n) указано в скобках. Все контакты расположены по мере увеличения их межатомных расстояний.

** Первым указан соответствующий радиус атома U(VI), а вторым — O.

гогранниками, в той или иной степени искажены. Первопричиной искажения является, по-видимому, низкая сайт-симметрия атомов урана в большинстве кристаллов. Так, хотя в обсуждаемой выборке для атомов U(VI) встречается 19 разных по симметрии позиций, чаще всего реализуется асимметричный вариант C₁ (для 1017 из 1465 атомов). Сравнительно часто присутствуют также атомы урана с позиционной симметрией C_s, C_i и C₂ (соответственно 138, 129 и 71 атом), тогда как остальные варианты сайт-симметрии встречаются менее 20 раз. Заметим, что для атомов кислорода также характерны низкосимметричные позиции. Так, из 11113 сортов атомов кислорода 9973 (90%) занимают позиции с симметрией C₁, 809 —

C_8 , $124 - C_2$, а остальные 15 обнаруженных типов сайт-симметрии встречаются лишь от 1 до 59 раз.

Значение безразмерного параметра G_3 , характеризующего степень сферичности полиэдров ВД атомов урана, в структуре обсуждаемых соединений изменяется в диапазоне от 0.081 до 0.092. Как и для других комплексов AX_n , с ростом КЧ атомов металла A величина G_3 в целом закономерно уменьшается (табл. 2), то есть равномерность окружения $U(VI)$ всеми соседними атомами в структуре кристалла увеличивается. Для подавляющего большинства атомов урана $G_3 > 0.082$. Согласно [8], этот факт дает основание считать, что все связи уран-кислород имеют преимущественно направленный (ковалентный) характер, степень которого увеличивается по мере снижения КЧ атома $U(VI)$.

В структуре кристаллов полиэдры ВД 1465 кристаллографически разных атомов урана в сумме имеют 10871 грань. Проведенный с помощью метода пересекающихся сфер [6] анализ показал, что связям $U=O$ или $U-O$ соответствует 10157 граней. В роли атомов Z , образующих 714 невалентных контактов U/Z , чаще всего выступают атомы O или H , на которые приходится соответственно 381 и 243 грани. Остальные 90 невалентных граней отвечают атомам 14 других элементов, в том числе как неметаллов (C, N, Se, Cl), так и некоторых металлов (в частности, Li, Na, Cs, Sr, Ba и др.). Несмотря на разные КЧ атомов $U(VI)$ и значительное разнообразие формы и симметрии их полиэдров ВД, по данным регрессионного анализа, как валентные, так и невалентные взаимодействия уран-кислород описываются единой линейной зависимостью

$$\Omega(U-O) = 44.26(9) - 13.51(4) \cdot r(U-O) \quad (2.1)$$

с коэффициентом корреляции $\rho = -0.957$ для всех 10538 граней типа $U=O$, $U-O$ или U/O (рис. 6, а). Для сравнения на рис. 6, б приведен фрагмент рис. 6, а, представляющий распределение (Ω, r) только для атомов $U(VI)$ с КЧ 5. На рис. 6, б видно, что при КЧ 5 взаимодействиям $U=O$, $U-O$ и U/O отвечают три непересекающихся области. В то же время, на распределении (Ω, r) для 1465 атомов урана со всеми возможными КЧ (рис. 6, а) из-за суперпозиции целого ряда факторов (искажения полиэдров UO_n , в частности, вызванного невалентными контактами U/Z , наличия экспериментальных погрешностей в кристаллоструктурных определениях, а также существования полиэдров, в которых по кристаллохимическим причинам происходит выравнивание длин аксиальных и экваториальных связей или даже возникает "антиуранильная" координация) провести четкую границу между взаимодействиями $U=O$, $U-O$ и U/O только на основании межатомных расстояний или телесных углов граней полиэдров ВД в общем случае невозможно.

Согласно полученным данным (табл. 2), объем полиэдров ВД 1465 атомов $U(VI)$ в среднем составляет $9.3(4)\text{\AA}^3$. В пределах погрешности этот результат совпал с установленным ранее ($V_{\text{ВД}} = 9.2(3)\text{\AA}^3$ [11-13]) на примере 354 атомов $U(VI)$. Вместе с тем, как видно из табл. 2, для атомов урана с КЧ 5 значение $V_{\text{ВД}}$ повышено по сравнению с атомами, имеющими КЧ 6, 7 или 8, примерно на $1\text{\AA}^3$. Такой эффект — небольшое увеличение $V_{\text{ВД}}$ центральных атомов при $\text{КЧ} < 6$ — к настоящему времени обнаружен нами для атомов разных d- и f-элементов, которые при фиксированной степени окисления находятся в окружении атомов галогенов или халькогенов. Отметим, что во всех случаях увеличение $V_{\text{ВД}}$ при $\text{КЧ} < 6$ сопровождается резким увеличением числа ($N_{\text{nb}} = (N_f - \text{КЧ}) / \text{КЧ}$) невалентных контактов A/Z , приходящихся на одну связь $A-X$. Так, например, в обсуждаемых соединениях для атомов урана с КЧ 8 к 7, 6 и 5 соответственно $N_{\text{nb}} = 0.03, 0.01, 0.27$ и 0.94. В связи с этим заметим, что в структуре любого кристалла для полиэдра

Таблица 2
Характеристики полиэдров Вороного–Дирихле атомов U(І) в кислородном окружении*

КЧ	Число атомов U	N _f	N _{нб}	V _{пвд} , Å ³	S _{пвд} , Å ²	R _{сд} , Å	D _а , Å	G ₃	Длина связей в полиэдрах UO _n , Å		
									диапазон	среднее	Δ
5	15	9.7	0.94	10.2 (2)	28.3 (4)	1.343(8)	0.02 (1)	0.089(1)	1.75–2.27	2.05 (22)	0.52
6	306	7.6	0.27	9.4 (5)	27(1)	1.309(23)	0.03 (4)	0.086(2)	1.61–2.50	2.12 (21)	0.89
7	906	7.1	0.01	9.2 (3)	25.8 (6)	1.299 (14)	0.03 (2)	0.084(1)	1.51–2.86	2.21 (28)	1.35
8	238	8.2	0.03	9.3 (3)	25.7(5)	1.306 (13)	0.02 (2)	0.084(1)	1.60–2.80	2.29 (31)	1.20
5÷8	1465	7.4	0.07	9.3 (4)	26.0 (8)	1.303 (17)	0.03 (3)	0.084(1)	1.51–2.86	2.21 (28)	1.35
											μ
											75
											1836
											6342
											1904
											10157

* Для каждого типа атомов урана указаны: КЧ — координационное число по отношению к атомам кислорода; общее число кристаллографически разных атомов; N_f — среднее число граней полиэдра ВД; N_{нб} — среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну связь U–O; V_{пвд} — объем полиэдра ВД; S_{пвд} — общая площадь граней полиэдра ВД; R_{сд} — радиус сферы, объем которой равен ПВД; D_а — смещение ядра атома урана из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G₃ — безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД, Δ — разность между самой длинной и самой короткой связью в координационных полиэдрах UO_n, μ — общее число связей. Во всех случаях в скобках даны среднеквадратичные отклонения.

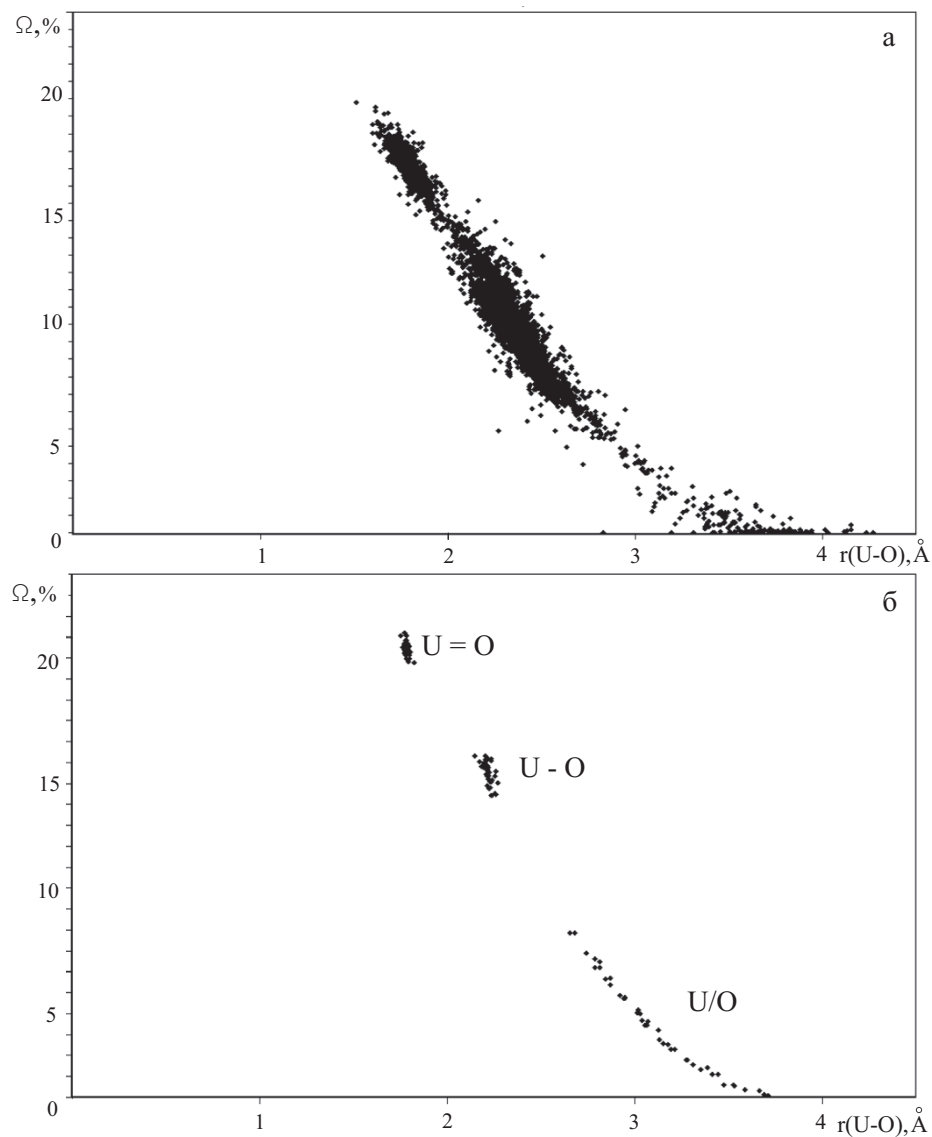


Рис. 6. Зависимость телесных углов Ω (выражена в % от 4π ср.) граней полиэдров ВД атомов U(VI) от межатомных расстояний, соответствующих этим граням: — 10538 граней типа U=O, U-O или U/O у полиэдров ВД 1465 атомов урана с КЧ 5, 6, 7 и 8; — 120 граней типа U=O, U-O или U/O у полиэдров ВД 15 атомов урана с КЧ 5

ВД AX_nZ_m некоторого атома А обязательно выполняется соотношение

$$\Omega = \Omega^{A-X} + \Omega^{A/Z}, \quad (2.2)$$

где Ω — полный телесный угол (4π стерадиан или 100%), Ω^{A-X} — суммарный телесный угол, который отвечает всем химическим связям А-Х в координационном полиэдре AX_n , а A/Z — общий телесный угол, соответствующий всем невалентным взаимодействиям А/З. Соотношение вкладов А-Х и А/З в общем случае зависит от природы и КЧ центрального атома А. Так, в обсуждаемых соединениях для

атомов U(VI) с КЧ 8, 7, 6 и 5 соответственно $A/Z = 0.05, 0.07, 1.96$ и 10.47% от 4π стерадиана.

Использование полиэдров ВД позволяет наглядно охарактеризовать особенности координационной сферы атомов комплексообразователей с помощью (r, φ) распределений [14]. В соответствии с [14], каждой грани полиэдра ВД атома U(VI) на рис. 7 отвечает точка, положение которой определяется межатомным расстоянием $r(U=O)$, $r(U-O)$ или $r(U/O)$ и полярным углом между вектором D_A и линией соответствующей связи уран-кислород. Ядра атомов U находятся в начале полярной системы координат, вектор D_A направлен из начала координат вправо вдоль горизонтальной оси. Если $D_A = 0$, то с полярной осью абсцисс совмещается ось z кристаллографической системы координат. Как видно из рис. 7, точки, отвечающие ядрам атомов кислорода, образуют контактные кривые в виде полуокружностей с центром в начале координат. Ближайшая к началу координат полуокружность с радиусом $R_1 \approx 1.78(4)\text{\AA}$ отвечает кратным связям $U=O$ в ионах уранила. Вторая полуокружность с $R_1 \approx 2.4(1)\text{\AA}$ отвечает экваториальным связям $U-O$, а точки, отстоящие от начала координат более чем на $2.9\text{\AA}$, соответствуют невалентным взаимодействиям U/O . Такой вид графика (r, φ) является типичным именно для квазисферического распределения электронной плотности вокруг атома комплексообразователя, при котором $D_A \approx 0$ (для 1465 атомов U(VI) $D_A = 0.03(3)\text{\AA}$, табл. 2).

В целом имеющиеся данные показывают, что если не учитывать невалентные взаимодействия, то объем полиэдров ВД атомов U(VI) практически не зависит от их КЧ. Так, хотя в полиэдрах UO_n длина связей уран-кислород изменяется более чем на $1\text{\AA}$ (табл. 2), радиус сферического домена атомов урана независимо от их КЧ в среднем составляет $1.30(2)\text{\AA}$, при этом величина $\sigma(R_{сд})$ сопоставима с погрешностью оценки длины связей даже при современных рентгеноструктурных исследованиях.

Именно примерное постоянство объема полиэдров ВД атомов при разных КЧ, на наш взгляд, дает основание рассматривать атомы в структуре кристалла как "мягкие" (способные легко деформироваться) сферы постоянного объема. Сближение соседних атомов за счет химического взаимодействия между ними сопровождается взаимной деформацией таких сфер (рис. 3, е), которая, в конечном итоге, приводит к превращению сферических атомов в равные им по объему полиэдры ВД. Форма возникающих полиэдров ВД полностью зависит от способа взаимного пространственного размещения всех атомов в структуре кристалла, которую с указанных позиций можно рассматривать и как плотнейшую упаковку мягких сфер.

3. Правило 18 электронов в кислородсодержащих соединениях U(VI)

По существующим представлениям межатомные взаимодействия при образовании неорганических и координационных соединений обусловлены стремлением каждого атома вещества к созданию стабильной электронной конфигурации валентной оболочки за счет образования общих электронных пар, отдачи или присоединения электронов. Опирающиеся на эти представления правила "октета" и 18 электронов получили широкое распространение и успешно используются при определении взаимосвязи между химическим составом и пространственным строением

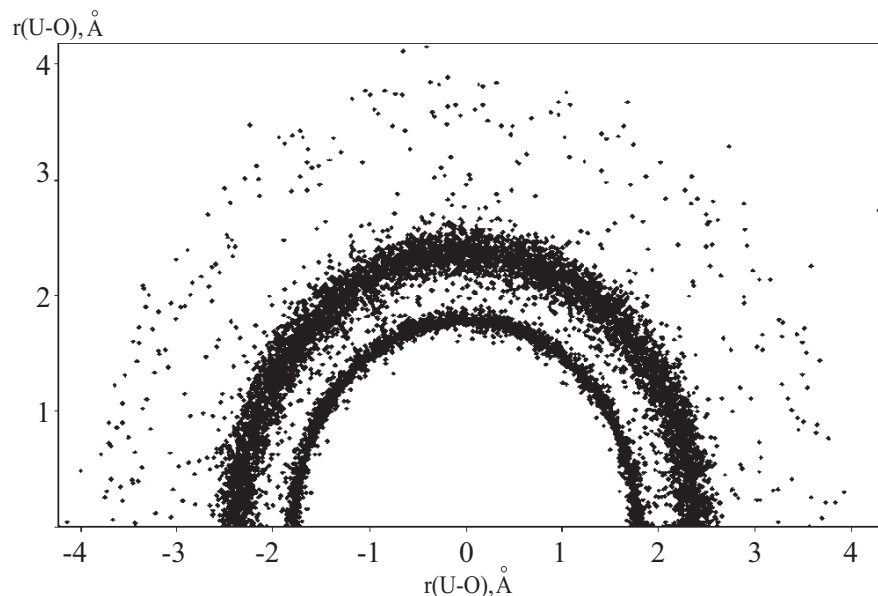


Рис. 7. Распределение (r, φ) для 1465 атомов U(VI) полиэдров UO_n . Каждой из 10538 граней типа $\text{U}=\text{O}$, $\text{U}-\text{O}$ или U/O отвечает одна точка, положение которой определяется соответствующим межатомным расстоянием r и полярным углом между векторами r и D_A . Ядра всех атомов урана находятся в начале полярной системы координат, вектор D_A всегда направлен вправо вдоль горизонтальной оси

молекул [16]. Поэтому факт постоянства объема полиэдров ВД атомов урана (VI) при различных КЧ мы, как и ранее [4, 5], считаем следствием образования атомами урана в координационных полиэдрах UO_5 , UO_6 , UO_7 или UO_8 в структуре кристаллов одной и той же устойчивой электронной конфигурации, возникающей за счет их донорно-акцепторного взаимодействия с атомами кислорода лигандов.

Как известно, с позиций правила 18 электронов в структуре соединений уранила [4, 5] среднее число электронов, предоставляемых одним "активным" атомом кислорода лиганда определенной химической природы и некоторого типа координации в одну связь $\text{O}-\text{U}$, равно

$$E_i = 0.18 \cdot \Omega_i, \quad (3.1)$$

где Ω_i — телесный угол (в процентах от полного телесного угла), отвечающий грани, общей для полиэдров ВД атомов U и O_i . В табл. 3 для обсуждающихся далее лигандов указаны наиболее характерные типы координации атомами урана, общее число координационных связей $\text{O}-\text{U}$, образованных одним лигандом (N_b), и среднее число таких связей (N_b/D , где D — численное значение дентатности лиганда), приходящихся на один "активный" атом лиганда. Кроме того, приведены среднестатистические значения E_i , E_L и объем соответствующих выборок. Здесь и далее E_L — среднее значение электронодонорной способности одного лиганда данного типа координации [4, 5], которое определяется по уравнению

$$E_L = E_i \cdot N_b. \quad (3.2)$$

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что электронодонорная способность некоторого лиганда определяется его типом координации к атомам

Таблица 3

Электронодонорные характеристики некоторых лигандов в структуре соединений уранила*

Лиганд	Тип координации	N _b	N _b /D	E _i	E _L = E _i ·N _b	μ
O ²⁻	M ¹	1	1	3.87(11)	3.9(1)	347
OH ⁻	M ³	3	3	1.90(8)	5.7(1)	15
	M ²	2	2	2.04(6)	4.1(1)	34
	M ¹	1	1	2.25	2.25	1
H ₂ O	M ¹	1	1	1.88(10)	1.9(1)	78
NO ₃ ⁻	B ⁰¹	2	1	1.53(6)	3.1(1)	79
CO ₃ ²⁻	B ⁰¹	2	1	1.72(4)	3.44(5)	38
UO ₂ ²⁺	M ¹	1	1	1.73(5)	1.73(5)	3
Urea **	M ¹	1	1	2.07(8)	2.07(8)	27

* μ — объем выборки. Во всех случаях учитывали только кристаллографически разные связи уран-кислород.

** Urea — CO(NH₂)₂.

урана и не зависит от КЧ самих атомов урана. Наиболее четко эта закономерность прослеживается на примере самой представительной выборки — ”уранильных” атомов кислорода, которые независимо от КЧ_U (6, 7 или 8) предоставляют на одну связь U=O в среднем 3.9(1) электрона (табл. 3). Согласно аналогичному расчету для 30 разных связей U=O во всех известных соединениях, содержащих атомы U(VI) с КЧ 5, которые не были учтены в [4, 5], E_i = 3.87(6) электрона. Эти результаты, полученные для независимых выборок, хорошо согласуются с классическим взглядом на строение групп UO₂²⁺, согласно которому каждую связь U=O в ионе уранила образуют две обобществленные электронные пары, т.е. 4 электрона. Для удобства дальнейшего изложения условимся, что тип координации лиганда атомом урана указывается сразу после двойного знака ”//”, стоящего за обозначением химического состава лиганда. Например, запись O²⁻//M¹ в табл. 3 отвечает ”уранильным” атомам кислорода, а OH⁻//M² или OH⁻//M³ — экваториальным атомам кислорода гидроксогрупп, которые одновременно связаны с двумя (тип M²) или тремя (M³) атомами урана. Отметим, что в табл. 3 учтен и очень редкий для кристаллохимии U(VI) случай, при котором один и тот же атом кислорода одновременно является ”уранильным” для одного атома урана и экваториальным — для другого. Этот тип координации, указывающий наличие катион-катионного взаимодействия UO₂²⁺...UO₂²⁺ (поскольку в роли экваториального лиганда выступает атом кислорода соседнего иона уранила), обозначен в табл. 3 и далее как UO₂²⁺//M¹. При обсуждении факторов, определяющих ”выбор” атомами U(VI) конкретного КЧ в структуре определенного соединения, в соответствии с [4, 5] будем опираться на следующие положения.

1. В водно-солевых системах, содержащих ионы уранила, сосуществуют одноядерные или полиядерные комплексы типа [UO₂(L)_n]^{z±}, состав которых определяется природой и относительной концентрацией ацидо- и (или) электронейтральных лигандов L, их электронодонорными характеристиками и возможными типами координации к атомам урана.

2. Электронодонорные характеристики (табл. 3), установленные на основе кристаллоструктурных данных, соответствуют лигандам определенного химического сорта и типа координации как в кристаллах, так и в водных растворах.

3. Наиболее устойчивыми являются такие комплексы $[\text{UO}_2(\text{L})_n]^{z\pm}$, в структуре которых атомы U(VI) могут образовать стабильную 18 электронную конфигурацию валентной оболочки за счет электронодонорного взаимодействия со всеми координированными лигандами L. При этом общее число электронов в валентной оболочке атомов урана (N_e) в комплексах $[\text{UO}_2(\text{L})_n]^{z\pm}$ определяется уравнением

$$N_e = \sum_i^n \nu_{L(i)} \cdot E_{L(i)}, \quad (3.3)$$

где ν_L — стехиометрические коэффициенты, указывающие количество лигандов L_i со среднестатистическим значением E_L , приходящихся на один атом U(VI) в составе комплекса. Так как для O^{2-}/M^1 $E_L = 3.9e$ и два "уранильных" атома кислорода сообща предоставляют "своему" атому урана 7.8 электрона, то для упрощения последующих расчетов (3.3) можно записать в виде

$$N_e = 7.8 + \sum_i^n \nu_{L(i)} \cdot E_{L(i)}, \quad (3.4)$$

где L — стехиометрические коэффициенты, указывающие количество экваториальных лигандов L_i со средним значением E_L , приходящихся на один ион уранила в составе комплекса.

4. Поскольку значения электронодонорных "констант" E_L в табл. 3 определены с погрешностями $\sigma(E_L)$, обусловленными как погрешностями рентгеноструктурного анализа, так и относительно слабыми эффектами взаимного влияния лигандов, постулируем, что стабильным комплексам уранила отвечает значение $N_a = 18.0 \pm 0.3$ электрона или

$$\Delta N_e = |18 - N_e| \leq 0.3. \quad (3.5)$$

5. Комплексы $[\text{UO}_2(\text{L})_n]^{z\pm}$ с $N_e \ll 18$ будем считать электронодефицитными, так как для них должны быть характерны реакции с увеличением $K\text{Ч}_U$ за счет координации таких лигандов, которые позволят увеличить N_e до 18. Кроме того, для этих же комплексов возможны и реакции с сохранением $K\text{Ч}_U$ при замещении во внутренней координационной сфере лигандов с меньшим значением E_i лигандами с большим значением E_i . Те комплексы, для которых $N_e \gg 18$, будем считать электроноизбыточными. Для них должны быть характерны реакции, сопровождающиеся понижением N_e до 18, в частности, с уменьшением $K\text{Ч}_U$ в результате вытеснения из внутренней координационной сферы во внешнюю некоторого лиганда с "подходящим" значением E_L .

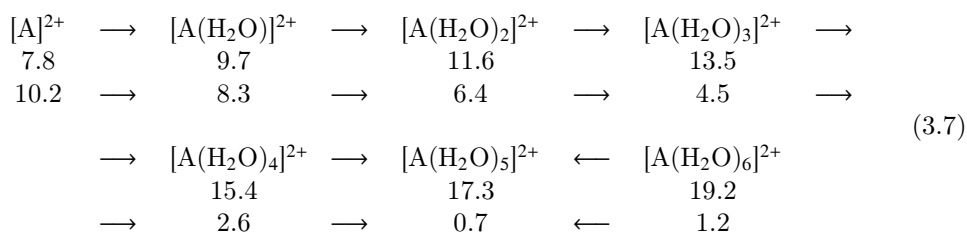
6. Рассматривая комплексообразование как многостадийный процесс, каждая стадия которого характеризуется собственной константой равновесия, примем, что реакции замещения, присоединения или диссоциации протекают самопроизвольно в прямом направлении (слева направо) лишь при условии, что ΔN_a возникающего комплекса меньше, чем у исходного. Если же ΔN_a образующегося комплекса больше, чем у исходного, то соответствующие реакции самопроизвольно идут в обратном направлении, то есть справа налево. Для демонстрации практических возможностей использования кристаллоструктурных данных в сочетании с правилом 18 электронов попытаемся на основе вышеизложенного получить ответ на следующие вопросы:

1. Сколько молекул воды координирует один ион уранила в водном растворе?

2. Какой состав имеют наиболее устойчивые в водном растворе карбонат- или нитратсодержащие комплексы уранила? Для ответа на первый вопрос рассмотрим систему $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, в которой ионы уранила сосуществуют с перхлоратионами и молекулами воды. Учитывая, что перхлоратионы практически замыкают кристаллохимический ряд электронодонорной способности лигандов [4, 5], примем, что в водном растворе они не координируются ионами уранила. Так как молекулы воды по отношению к ионам уранила могут играть роль только монодентатных концевых лигандов с $E_L = 1.9e$ (табл. 3), то для аквакомплексов состава $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ уравнение (3.4) преобразуется в следующее:

$$N_e = 7.8 + n \cdot 1.9, \quad (3.6)$$

в котором n — число молекул воды, координированных одним ионом уранила. Ступенчатое образование аквакомплексов уранила можно описать схемой (3.7), в которой для компактности принято, что $\text{UO}_2 = \text{A}$.

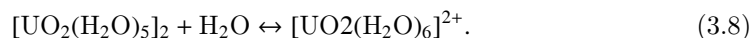


Непосредственно под составом каждого комплекса указано рассчитанное по уравнению (3.6) значение ΔN_e для атома U(VI), а в следующей строке приведена величина ΔN_e (уравнение (3.5)), стрелки указывают направления, в которых значения N_e уменьшаются. Как видно из схемы, первые пять стадий гидратации иона уранила протекают с закономерным уменьшением ΔN_e и завершаются образованием $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, для которого ΔN_e имеет минимальное значение, так как для любых аквакомплексов с $n > 5$ в соответствии с (3.6) ΔN_e будет закономерно повышаться на 1.9e при увеличении n на единицу. С учетом вышеизложенного полученный результат позволяет считать, что только первые пять стадий реакции (3.7) будут протекать самопроизвольно в прямом направлении (шестая и любые последующие стадии будут идти самопроизвольно только в обратном направлении). Таким образом, из всех теоретически возможных аквакомплексов уранила наиболее устойчивым является $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ с $K\text{Ч}_U = 7$ и пентагонально-бипирамидальной координацией атома урана. Поэтому именно пентааквакомплексы уранила должны преимущественно присутствовать в водных растворах и реализоваться в структуре соединений, кристаллизующихся в таких системах.

Указанное заключение совпадает с результатами недавно выполненного квантово-химического расчета [17] и полностью согласуется с тем фактом, что в изученных на сегодняшний день соединениях U(VI), содержащих в своей структуре аквакомплексы уранила, зафиксированы комплексы только состава $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (например, структуры $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {412809}, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$ {412808} и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{B}_{12}\text{H}_{12}.6\text{H}_2\text{O}$ {201402}). То обстоятельство, что обнаружены аквакомплексы уранила лишь с $K\text{Ч}_U = 7$ (но не 8, 6 или 5), объясняется, на наш взгляд, не тем, что соединения, содержащие $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ или $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, "случайно" еще не были изучены или пока не получены, а тем, что образование таких комплексов, (по сравнению с $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) энергетически менее выгодно. Более того, даже сами пентааквакомплексы крайне ред-

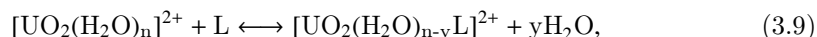
ко реализуются в структуре соединений уранила, несмотря на то, что в составе соединений отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{UO}_2$ может достигать, по крайней мере 18, как в структуре $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ {32101}. Это обусловлено тем, что сами комплексы $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ являются сравнительно неустойчивыми (реакционноспособными), поскольку даже для них $N_{\text{a}} = 17.3 < 18e$, в связи с чем они являются электронодефицитными. Поэтому в структуре кристаллов комплексы $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ реализуются только тогда, когда в составе соединения (или в системе, в которой соединение было синтезировано) отсутствуют лиганды, способные вытеснить молекулы воды из координационной сферы атома U(VI) и уменьшить при этом N_e исходного аквакомплекса.

Вместе с тем, учитывая, что для комплексов $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ с $n = 5$ и 6 значения ΔN_e (соответственно 17.3 и 19.2e) располагаются примерно симметрично относительно идеальной с точки зрения правила 18 электронов величины $N_e = 18 \pm 0.3e$, на наш взгляд, можно считать, что в водных растворах сосуществуют оба аквакомплекса, находящиеся в динамическом равновесии



Заключение, что в системе $\text{UO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ из всех возможных равновесий (частично указаны на схеме (3.7)) наиболее значимым является именно (3.8), обусловлено тем, что реальная возможность повысить N_e до 18 для электронодефицитных комплексов $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ в этой системе состоит только в присоединении еще одного электронодонорного лиганда — молекулы воды. Поскольку возникающие при этом комплексы $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ оказываются электроноизбыточными, так как для них $N_{\text{a}} = 19.2 > 18e$, то они будут стремиться понизить N_e до 18e. Наиболее вероятный способ уменьшить N_{a} для $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ заключается в отщеплении одного из координированных лигандов, т.е. молекулы воды. Отметим, что возможность изменения N_e обсуждаемыми аквакомплексами за счет координации атома кислорода иона уранила соседнего комплекса $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, что могло бы изменить ситуацию, так как $E_L(\text{UO}_2^{2+}/\text{M}^1) = 1.73e$ (табл. 3), мы не рассматриваем, поскольку молекулы воды, как более сильные доноры (по сравнению с UO_2^{2+}), будут легко вытеснять атомы кислорода одного иона уранила из экваториальной плоскости соседнего.

Так как для указанных в схеме (3.8) аквакомплексов $\Delta N_e > 0.3e$, то оба они будут реакционноспособны и склонны вступать в реакции типа



если в образующемся разнолигандном комплексе (для простоты взят пример с электронейтральным лигандом L) значение ΔN_e окажется меньше, чем в исходном аквакомплексе. На наш взгляд, именно то обстоятельство, что все возможные аквакомплексы уранила имеют $\Delta N_e > 0$, и является основной причиной известной химической активности ионов уранила, способных в водно-солевых и водно-органических системах образовывать комплексы с разнообразными органическими и неорганическими лигандами.

Переходя к поиску ответа на второй вопрос, заметим, что выбор для теоретического анализа систем $\text{UO}_2^{2+} - \text{EO}_3^{x-} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{C}$ или N) вызван двумя обстоятельствами. С одной стороны, они достаточно подробно изучены экспериментально, так как карбонатные и нитратные комплексы уранила играют исключительно важную роль в технологии урана. С другой стороны, изоэлектронные ионы EO_3^{x-} ($\text{E} = \text{C}$ или N), имеющие однотипное плоское строение (симметрия D_{3h}), координированы к ионам уранила, как правило, бидентатно-циклически (тип B^{01}), хотя

их электронодонорные характеристики заметно отличаются: для NO_3^- и CO_3^{2-} значения $E_L = 3.1$ и 3.4 электрона соответственно (табл. 3). В связи с этим было интересно выяснить, как различие электронодонорной способности этих лигандов отразится на комплексообразовании в указанных системах.

Для упрощения задачи примем, что в соответствии с вышеуказанными результатами в водном растворе в динамическом равновесии, описываемом реакцией (3.8), находятся комплексы $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ соответственно с $K^*_{\text{U}} = 7$ и 8 . В этом растворе постепенно увеличивается концентрация анионов ЭO_3^{x-} ($\text{Э} = \text{C}$ или N), т.е. отношение $\text{ЭO}_3^{x-} : \text{UO}_2^{2+}$, причем природа внешнесферных катионов R не влияет на комплексообразование в рассматриваемых системах. Анионы могут присоединяться к урану только бидентатно-циклически, вследствие чего координация ионом уранила одного аниона должна сопровождаться вытеснением из внутренней сферы комплекса сразу двух молекул воды, так как они связаны с ураном только монодентатно. Для образующихся комплексов, которые имеют в общем случае состав $[\text{UO}_2(\text{ЭO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{z\pm}$, уравнение (3.4) преобразуется к виду

$$N_e = 7.8 + m \cdot E_L(\text{ЭO}_3^{x-}) + n \cdot E_L(\text{H}_2\text{O}). \quad (3.10)$$

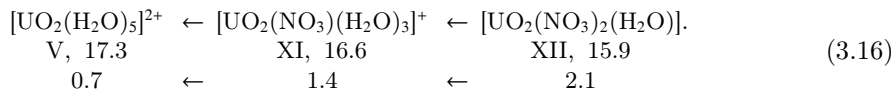
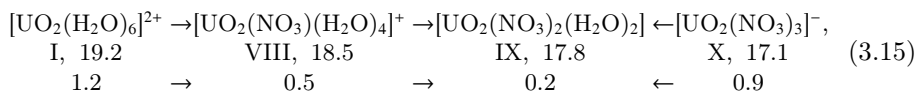
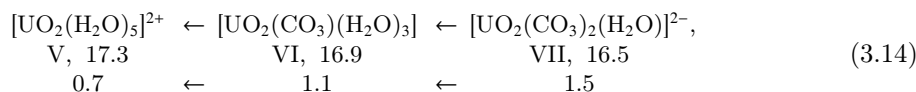
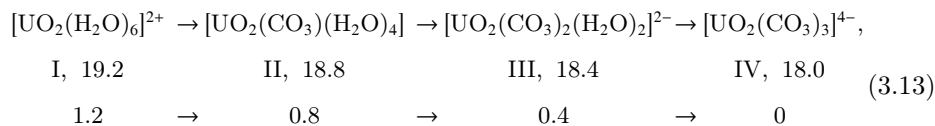
После подстановки в (3.10) соответствующих значений E_L из табл. 3 в случае карбонатсодержащих комплексов получим

$$N_e = 7.8 + m \cdot 3.4 + n \cdot 1.9, \quad (3.11)$$

а для нитратсодержащих комплексов —

$$N_e = 7.8 + m \cdot 3.1 + n \cdot 1.9. \quad (3.12)$$

С учетом сказанного комплексообразование в обсуждаемых системах можно кратко описать следующими четырьмя схемами:



Для каждого из 12 комплексов, учтенных в схемах (3.13)–(3.16), непосредственно под формулами указаны номера комплексов (римские цифры) и установленные по уравнениям (3.11) или (3.12) значения ΔN_e . В нижней строке даны значения ΔN_e этих же комплексов, связанные между собой стрелками, направленными в сторону уменьшения ΔN_e комплексов, находящихся в равновесии.

Анализ полученных данных показывает, что при равновесиях, описываемых схемами (3.14) и (3.16), замещение молекул воды в комплексах V карбонат- или нитрат-ионами сопровождается закономерным уменьшением значений N_e , которое уже для исходного $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ было меньше 18. Другими словами, последовательное увеличение отношения $\text{EO}_3^z : \text{UO}_2^{2+}$ в составе комплексов VI, VII, XI и XII при переходе слева направо сопровождается закономерным увеличением N_a от 0.7 (в исходном пентааквакомплексе уранила) до 1.5 и 2.1е в $[\text{UO}_2(\text{EO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^{z-}$ соответственно при $\text{E} = \text{C}$ и N . Поэтому с позиций правила 18 электронов, согласно которому наиболее стабильным комплексам уранила отвечает $N_e = 18 \pm 0.3\text{е}$, протекание реакций, описываемых схемами (3.14) и (3.16), в прямом направлении (слева направо) энергетически невыгодно. Иначе говоря, реакции, указанные на этих схемах, самопроизвольно будут протекать только справа налево, так как аквакомплексы V оказываются стабильнее любых их ацидопроизводных (комплексов VI, VII, XI и XII).

В равновесиях, описываемых двумя другими схемами — (3.13) и (3.15), замещение молекул воды в аквакомплексах $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ацидолигандами также сопровождается закономерным уменьшением исходного значения $N_e = 19.2\text{е}$. При этом в карбонатсодержащей системе (3.13) все три стадии увеличения отношения $\text{CO}_3 : \text{UO}_2$ в составе комплекса сопровождаются уменьшением ΔN_e (от 1.2 до 0.8, 0.4 и 0 соответственно для I, II, III и IV). С учетом вышеизложенных критериев можно заключить, что в системе $\text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ превращение, описываемое схемой (3.13), будет протекать самопроизвольно в прямом направлении и завершится образованием очень стабильных (так как $N_e = 0$) комплексов IV, а именно $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ с $K_{\text{CU}} = 8$. Этот вывод полностью согласуется с известными экспериментальными фактами о комплексообразовании в карбонатсодержащих системах [18] и подтверждается существованием многочисленных минералов уранила и их синтетических аналогов, в структуре которых содержатся именно комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Поскольку трикарбонатуранилатам отвечает $\Delta N_e = 0$, то соединения типа $\text{R}_4^+[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ или $\text{R}_2^+[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ можно легко перекристаллизовывать из водных растворов, в которых эти комплексы также должны быть очень устойчивы (их существование зафиксировано даже в морской воде), поскольку самопроизвольное протекание процессов, описанных схемой (3.13), в направлении справа налево энергетически невыгодно, так как будет сопровождаться увеличением ΔN_e .

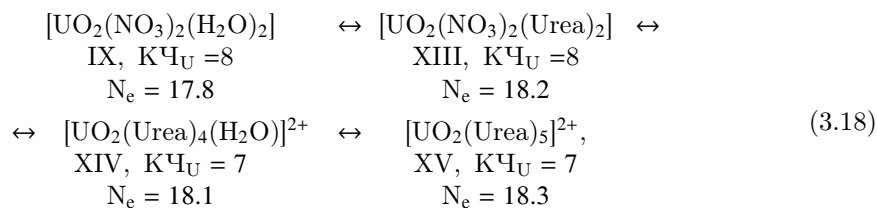
Хотя в нитратсодержащей системе (3.15) увеличение отношения $\text{NO}_3 : \text{UO}_2$ в составе комплексов при переходе слева направо, так же как и в случае (3.13), сопровождается последовательным уменьшением N_e , ситуация в этой системе имеет принципиальное отличие, поскольку величина ΔN_e изменяется немонокотонно. Так, комплексам I, VIII, IX, X (схема 3.15), в которых отношение $\text{NO}_3 : \text{UO}_2$ равно 0, 1, 2 и 3, отвечает ΔN_e соответственно 1.2, 0.5, 0.2 и 0.9е. Согласно вышеизложенному, этот результат означает, что в системе $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчивым является комплекс IX, для которого $\Delta N_e = 0.2\text{е}$ и значение $N_e = 17.8\text{е}$ попадает в диапазон, отвечающий стабильным комплексам уранила. Поэтому в случае схемы (3.15) самопроизвольно будут протекать реакции, сопровождающиеся образованием комплексов IX (так как $\text{I} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{IX} \leftarrow \text{X}$). Действительно, именно нейтральные комплексы IX, имеющие состав $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, обнаружены в структуре как всех известных гидратов нитрата уранила, так и большого числа соединений, образующихся в многочисленных изученных водно-солевых системах с участием нитрата уранила. Поскольку отношение $\text{NO}_3 : \text{UO}_2$ в наиболее устойчивых комплексах IX совпадает с таковым в самом нитрате уранила, то можно заклю-

чить, что в обсуждаемых системах $R^I\text{NO}_3$ (или $R^{II}(\text{NO}_3)_2$) – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – H_2O при стандартных термодинамических условиях, которым отвечают использованные значения E_L , а следовательно, и рассчитанные значения N_e и ΔN_e , комплексобразование вообще не должно наблюдаться. Иначе говоря, указанные системы должны являться простыми эвтоническими, а их изотермы растворимости должны содержать поля кристаллизации только $R^I\text{NO}_3$ (или $R^{II}(\text{NO}_3)_2$) и нитрата уранила. Более того, на основании изложенного можно утверждать, что попытки перекристаллизовать и з водных растворов соединения типа $R^I[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ (которые можно получить только в особых условиях [18]) должны неминуемо привести к их разложению на исходные нитраты. Подчеркнем, что все сделанные выше заключения, опирающиеся на результаты кристалло-структурных исследований, находятся в полном согласии с многочисленными и давно известными экспериментальными фактами [18], которые до настоящего времени не удавалось интерпретировать с единых позиций.

В то же время в системах $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – H_2O – L, где L – электронейтральный лиганд с электронодонорной способностью E_L , превышающей таковую для нитратионов или молекул воды, может происходить образование разнолигандных комплексов. Рассмотрим в качестве примера систему $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – H_2O , где $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – карбамид (Urea), учитывая, что для Urea// M^I $E_L = 2.1e$. К настоящему времени в этой системе установлено образование девяти соединений, трем из которых, а именно $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Urea}$ (далее **XIII**), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XIV**) и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XV**), отвечают поля кристаллизации на изотерме растворимости системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – Urea – H_2O при 25°C , а остальные шесть получены или из неводных сред или методом твердофазного синтеза [19]. Для разнолигандных комплексов состава $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_m(\text{Urea})_u(\text{H}_2\text{O})_n]^{Z+}$, образующихся в водных растворах, в соответствии с (6) и данными табл. 3 получим

$$N_e = 7.8 + m \cdot E_L(\text{NO}_3^-) + u \cdot E_L(\text{Urea}^-) + n \cdot E_L(\text{H}_2\text{O}) = 7.8 + m \cdot 3.1 + u \cdot 2.1 + n \cdot 1.9. \quad (3.17)$$

Считая, что все нитрат-ионы кристаллохимически эквивалентны и поэтому могут одновременно являться только внутрисферными лигандами (при этом $m=2$) либо внешнесферными ионами (при этом $m=0$), опираясь на правило 18 электронов, трем указанным соединениям на основании (3.17) следует записать координационные формулы в виде $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_2]$ (**XIII**), $[\text{UO}_2(\text{Urea})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (**XIV**) и $[\text{UO}_2(\text{Urea})_5](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XV**). Отметим, что это заключение полностью подтверждается имеющимися кристаллоструктурными данными для указанных соединений. Таким образом, уменьшение КЧ атомов урана от 8 до 7, происходящее при увеличении отношения Urea : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в системе $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – Urea – H_2O на второй стадии в цепи превращений, описываемых схемой



которая полностью опирается на надежные данные рентгеноструктурного исследования всех указанных комплексов, в соответствии с вышеизложенным следует рассматривать как результат действия электронных, а не стерических факторов.

Заключение

Рассмотренные выше примеры показывают, что стереоатомная модель строения кристаллических веществ открывает новые возможности для использования уже имеющихся кристаллоструктурных данных в химии и кристаллохимии урана. В частности, уже известные сведения о параметрах полиэдров ВД атомов U(VI), U(V), U(IV), U(III) и U(II) в полном согласии с результатами квантово-химических расчетов позволяют дать количественную оценку валентного состояния атомов урана в соединениях, содержащих кристаллографически разные атомы металла с формально нецелочисленной степенью окисления (например, α - и β -U₃O₈ [12]). Отметим также, что предлагаемый подход уже доказал свою работоспособность в случае неорганических или координационных соединений и некоторых других металлов, в частности — нептуния. Так, на основе правила 18 электронов удается объяснить, почему катион-катионные взаимодействия, крайне редко встречающиеся в соединениях уранила, являются характерной особенностью стереохимии и кристаллохимии кислородсодержащих соединений нептуноила [20]. Поскольку рассмотренный метод количественной оценки электронодонорной способности лигандов позволяет применять уже накопленные к настоящему времени многочисленные кристаллоструктурные данные для решения ряда проблем координационной химии, можно надеяться, что его использование, с одной стороны, значительно повысит практическую значимость имеющихся результатов рентгеноструктурных исследований, а с другой стороны — будет способствовать прогрессу в решении основной проблемы химии — выяснении взаимосвязи между составом, строением и свойствами соединений.

Литература

- [1] Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2004.
- [2] Cambridge structural database system. November 2004 Release. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2004.
- [3] Блатов, В.А. Некоторые особенности геометрии координационных полиэдров урана в комплексах уранила / В.А.Блатов, В.Н.Серезжкин // Радиохимия. 1991. Т. 33. №1. С. 14–22.
- [4] Серезжкина, Л.Б. Полиэдры Вороного–Дирихле атомов урана и правило 18 электронов в сульфатсодержащих комплексах уранила / Л.Б.Серезжкина, В.Н.Серезжкин // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. №3. С. 427–437.
- [5] Серезжкина, Л.Б. Полиэдры Вороного–Дирихле атомов урана и правило 18 электронов в нитратсодержащих комплексах уранила / Л.Б.Серезжкина, В.Н.Серезжкин // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. №3. С. 438–446.
- [6] Серезжкин, В.Н. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов / В.Н.Серезжкин, Ю.Н.Михайлов, Ю.А.Буслаев // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. №12. С. 2036–2077.
- [7] Блатов, В.А. Автоматизация кристаллохимического анализа — комплекс компьютерных программ TOPOS / В.А.Блатов, А.П.Шевченко, В.Н.Серезжкин // Коорд. химия. 1999. Т. 25. №7. С. 483–497.
- [8] Blatov, V.A. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds / V.A. Blatov, V.N. Serezhkin // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 2. P S105–S222.

- [9] Серезкин, В.Н. Определение констант квадрупольной связи с помощью характеристик полиэдров Вороного–Дирихле / В.Н. Серезкин, Л.Б. Серезкина, Д.В. Пушкин [и др.] // Доклады РАН. 2001. Т. 379. №4. С. 497–500.
- [10] Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов: насыщенные углеводороды / В.Н. Серезкин [и др.] // Ж. физич. химии. 2005. Т. 79. №6. С. 1058–1069.
- [11] Серезкин, В.Н. Полиэдры Вороного–Дирихле атомов урана (VI) в кислородсодержащих соединениях / В.Н. Серезкин, В.А. Блатов, А.П. Шевченко // Коорд. химия. 1995. Т. 21. №3. С. 163–171.
- [12] Блатов, В.А. Области действия атомов урана (II–VI) в кислородсодержащих соединениях / В.А. Блатов, А.П. Шевченко, В.Н. Серезкин // Доклады РАН. 1995. Т. 343. №6. С. 771–774.
- [13] Blatov, V.A. Crystal space analysis by means of Voronoi–Dirichlet polyhedra / V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, V.N. Serezhkin // Acta Crystallogr. 1995. V A51. No. 6. P. 909–916.
- [14] Серезкин, В.Н. Стереозффект неподеленной электронной пары во фторидах сурьмы / В.Н. Серезкин, Ю.А. Буслаев // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. №7. С. 1178–1185.
- [15] Корольков, Д.В. "Теоретическая химия" / Д.В. Корольков, Г.А. Скоробогатов. Изд-во С.Петербургского университета. 2005. с. 503–582.
- [16] Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Ростов-на-Дону.: Феникс. 1997. 560 с.
- [17] Tsushima, S. Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl and plutonyl / S. Tsushima, A. Suziki // J. Molecular Struct. (Theochem). 2000. V. 529. No. 1. P. 21–25.
- [18] Комплексные соединения урана / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 502с.
- [19] Кобец, Л.В. Комплексообразование в системе $UO_2(NO_3)_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$. Химия урана / Л.В. Кобец, Н.Н. Костюк, Е.А. Филиппов. М.: Наука. 1989. С. 143.
- [20] Серезкин, В.Н. Полиэдры Вороного–Дирихле атомов нептуния и правило 18 электронов в комплексах $Np(V)$ с тетраэдрическими оксоанионами / В.Н. Серезкин, М.А. Кривопалова, Л.Б. Серезкина // Коорд. химия. 1998. Т. 24. №1. С. 64–71.

Поступила в редакцию 4/XI/2005;
в окончательном варианте — 4/XI/2005.

SOME FEATURES OF U(VI) STEREOCHEMISTRY IN OXYGEN CONTAINING COMPOUNDS

© 2006 V.N.Serezhkin, L.B.Serezhkina²

The major features of U(VI) stereochemistry in the structure of crystals containing 1465 crystallographically different coordination polyhedra UO_n are considered from the perspective of stereoatomic model. It is found, that the volume of Voronoi–Dirichlet polyhedra of uranium atoms practically does not depend on their coordination number—5, 6, 7 or 8. On an example of aqua-, nitrate- and carbonatecontaining complexes it is shown, that in a combination to a rule 18 electrons, characteristics of Voronoi–Dirichlet polyhedra allows one to predict composition and structure of uranyl complexes, formed in water-salt systems.

Paper received 4/*XI*/2005.

Paper accepted 4/*XI*/2005.

²Serezhkin Viktor Nikolaevich (serezhkin@ssu.samara.ru), Serezhkina Larisa Borisovna (serezhkin@ssu.samara.ru), Dept. of Inorganic Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russia.