

44
УМК-1

На правах рукописи

Марухнов Александр Викторович

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СЕЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА
И СТЕРЕОЭФФЕКТ НЕПОДЕЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПАРЫ
В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Самара – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Самарский государственный университет”

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сережкин Виктор Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Курбатова Светлана Викторовна

кандидат химических наук, доцент
Морозов Игорь Викторович

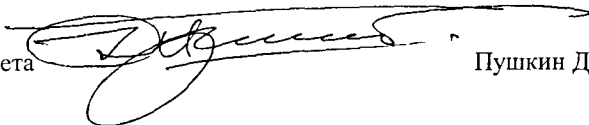
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

Защита состоится 17 декабря 2008 г. в 13.00 на заседании
диссертационного совета Д 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 “13” ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Пушкин Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Комплексы, содержащие катионы UO_2^{2+} (ионы уранила), которые являются наиболее характерной формой существования U(VI) в структуре соединений, активно и всесторонне изучаются в последние десятилетия. Непреходящий интерес к соединениям уранила обусловлен важной ролью урана в атомной энергетике, поскольку для совершенствования методов переработки урансодержащих веществ и материалов необходимо знать важнейшие физико-химические свойства комплексов, способных существовать в используемых системах. Одновременно исследование комплексов U(VI) имеет и важное научно-теоретическое значение, поскольку соединения уранила являются модельными объектами для некоторых других актинидов, способных образовывать линейные диоксокатионы. До сих пор одним из малоизученных классов соединений уранила являются селенитсодержащие комплексы. Так, хотя к настоящему времени установлено строение уже более трех тысяч урансодержащих соединений, селенитсодержащих комплексов уранила среди них менее тридцати. Исследование же таких комплексов, а некоторые селенитсодержащие соединения существуют даже в виде природных минералов урана, представляет особый интерес в связи с тем, что атомы Se(IV), входящие в состав пирамидальных ионов SeO_3^{2-} или $HSeO_3^-$, имеют стереохимически активную неподеленную электронную пару (**Е-пару**). Как известно, особенностью стереохимии элементов с Е-парой является сильное искажение их координационных полиэдров. Классические методы кристаллохимии не всегда позволяют однозначно разделить первую и вторую координационные сферы таких атомов и однозначно установить их координационные числа в структуре кристаллов. Особенности строения соединений, включающих атомы р-элементов, содержащих Е-пару (в частности, Sn(II), Pb(II), Se(IV) и Te(IV)), определяют наличие у них целого ряда практически важных свойств (магнитных, оптических, фотоэлектрических и др.). Поэтому несомненный интерес представляет изучение факторов, влияющих на стереохимическую активность неподеленных электронных пар в структуре кристаллов таких соединений.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Самарской области (конкурс «Молодой ученый» 2008 года, грант 202Е2.5А).

Целью работы явились синтез и физико-химическое исследование, включая рентгеноструктурный анализ монокристаллов, новых комплексов уранила, содержащих селенит-ионы, а также нейтронографическое исследование дейтерированного дигидрата селената уранила. Одновременно в рамках работы при помощи полиэдров Вороного-Дирихле планировалось изучить влияние Е-пары на особенности стереохимии атомов А (А = Sn, Pb, Se или Te) в комплексах $AХ_n$ (Х – халькоген или галоген), а также установить характерные типы координации селенит-ионов в структуре всех изученных на сегодняшний день селенитсодержащих соединений.

Научная новизна и практическая ценность работы обусловлены совокупностью результатов систематического исследования особенностей стереохимии олова, свинца, селена и теллура в халькоген- или галогенсодержащих соединениях, впервые проведенного с позиций стереоатомной модели строения кристаллических веществ. Выявленные критерии наличия E-пары могут быть использованы при кристаллохимическом анализе структуры кристаллических веществ. Полученные сведения о строении кристаллов новых комплексов уранила уже включены в банки кристаллоструктурных данных и могут быть использованы при анализе зависимостей между составом, строением и свойствами соединений урана. Установленные сведения о характерных типах координации селенит-ионов позволят повысить достоверность прогнозов о строении еще неизученных соединений и дадут возможность совершенствования методов направленного синтеза комплексов заданного состава и строения. Результаты работы могут быть использованы в лекционных курсах “Кристаллохимия” и “Неорганическая химия”.

На защиту выносятся:

- сведения о методах синтеза, составе, ИК и КР спектроскопических, рентгенографических характеристиках и структуре пяти новых соединений уранила, а также особенностях системы водородных связей в структуре кристаллов $[UO_2SeO_4 \cdot 2H_2O]$;

- совокупность данных о кристаллохимической роли селенит-ионов в структуре кристаллов всех изученных к настоящему времени селенитсодержащих соединений;

- данные о параметрах полиэдров Вороного-Дирихле 4308 кристаллографических сортов атомов Sn, Pb, Se и Te в структуре соединений, содержащих группировки SnX_n , PbX_n , SeO_n и TeO_n (X – галоген или халькоген);

- результаты количественной оценки стереоэффекта неподеленной электронной пары атомов Sn(II), Pb(II), Se(IV) и Te(IV) с использованием характеристик их полиэдров Вороного-Дирихле;

- данные о влиянии природы центрального атома А (А=Ti, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te и Cl) на стереоэффект E-пары на примере галогенидных и халькогенидных комплексов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на III и IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003 и 2006 г.), на Всероссийской конференции по химии твердого тела и функциональным материалам (Екатеринбург, 2004 г.), на Пятой Российской конференции по радиохимии (Дубна, 2006 г.), на IV и VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2003 и 2007 г.), на XVI Международном совещании по кристаллохимии и рентгенографии минералов (Миасс, 2007 г.) и на XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007 г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского госуниверситета. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 7 статей в журналах:

«Журнал неорганической химии», «Координационная химия» и тезисы 8 докладов.

Личный вклад соискателя заключался в разработке методик синтеза новых соединений уранила, получении монокристаллов, съемке и анализе ИК и КР спектров, интерпретации результатов РСА, проведении кристаллохимического анализа, обобщении полученных экспериментальных данных при подготовке статей и тезисов докладов. Автор выражает благодарность к.х.н. Пересыпкиной Е.В., к.х.н. Вировцу А.В., д.х.н. Колесову Б.А., к.х.н. Воложаниной А.В., к.ф.-м.н. Смирнову О.П. и д.ф.-м.н. Плахтию В.П. за помощь в проведении рентгеноструктурного, нейтронографического эксперимента и съемку КР спектров.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (111 наименований) и приложение. Содержание диссертации изложено на 141 странице машинописного текста (включая приложение), содержит 46 рисунков и 48 таблиц (в том числе 7 рисунков и 10 таблиц в приложении).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из пяти частей. В *первой части* приводится краткая характеристика иона уранила как комплексообразователя, во *второй* – обсуждены основные положения метода кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ -лигандами, который опирается на анализ кристаллохимических формул, заменяющих словесное или графическое описание основных особенностей топологии структуры соединения. Число атомов лиганда, участвующих в образовании координационных связей с атомами металла А, определяет общую дентатность (D_i) лиганда. Она обозначается буквенным символом: М – моно-, В – би-, Т – три-, К – тетрадентатность. Характер окружения лиганда атомами А указывается надстрочными цифровыми индексами в символе D_i^{mb} , последовательность которых определяет «парциальную» дентатность лиганда по отношению к каждому из атомов А (соответственно m – моно-, b – бидентатность), а сама цифра – количество атомов А, по отношению к которым лиганд проявляет данную дентатность. *Третья часть* содержит имеющуюся в литературе информацию о строении 27 известных на сегодняшний день селенитсодержащих комплексов уранила. В *четвертой части* дан обзор существующих методов оценки стререоэффекта Е-пары. Показано, что использование имеющихся методов сопряжено с трудностями при определении координационного числа атома. В *пятой части* рассмотрены основные понятия

стереоатомной модели строения кристаллических веществ, использующей параметры полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) и метод пересекающихся сфер для определения координационных чисел (КЧ) атомов. 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 безразмерную 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.

Вторая глава посвящена методическим аспектам работы и состоит из девяти частей. В *первой части* кратко охарактеризованы исходные вещества и методы исследования, использованные в работе. ИК спектры записывали на спектрофотометре SPECORD 75IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры КР регистрировались на спектрометре Triplemate, SPEX, оборудованном многоканальным CCD-детектором. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проводили на четырехкружном автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeх или дифрактометре Bruker APEX II (излучение λMoK_α , графитовый монохроматор) в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в лаборатории рентгеноструктурных исследований 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 дигидрата селената уранила (использовались монохроматические нейтроны с длиной волны 1.3844Å) проведены на 48-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре, установленном на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН. Расчет характеристик полиэдров ВД и определение КЧ всех атомов проводили с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS.

Во *второй, третьей, четвертой и пятой частях* представлены условия синтеза пяти новых комплексов уранила, а также сведения об их составе, рентгенографических, ИК и КР спектроскопических характеристиках. Изученные соединения были получены методами гидротермального синтеза или с помощью изотермического испарения водного раствора при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики изученных веществ и некоторые данные рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1.

Согласно РСА, в структуре кристаллов всех изученных соединений

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, %	Число неза- висимых отражений с I > 2σ(I)	Количество уточняемых параметров	№ рис.
I	$K_2(H_5O_2)[UO_2(C_2O_4)_2(HSeO_3)]$ $AB^{01}_2M^1$	6.767(4) 8.885(4) 12.315(7)	94.73(2) 90.16(2) 92.11(2)	2	$P\bar{1}$	1.9	4135	226	1а
II	$K_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(NCS)_2] \cdot 4H_2O$ $A_2K^{02}B^{01}_2M^1_2$	8.023(7) 14.949(11) 11.167(9)	- 98.30(3) -	2	$P2_1/n$	1.9	3413	184	1б
III	$(NH_4)(CN_3H_6)[UO_2(SeO_3)_2]$ AB^2B^{11}	7.005(2) 9.423(3) 9.541(3)	88.727(1) 70.565(1) 77.034(1)	2	$P\bar{1}$	2.2	3138	175	1в
IV	$Na_3(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_3)_4] \cdot H_2O$ AB^2B^{11}	9.543(6) 9.602(7) 11.742(8)	66.693(16) 84.10(2) 63.686(14)	2	$P\bar{1}$	7.4	4832	203	1в
V	$Na[UO_2(SeO_3)(HSeO_3)] \cdot 4H_2O$ AT^3B^2	8.803(5) 10.461(7) 13.131(7)	- 105.054(2) -	4	$P2_1/n$	3.9	1860	145	1г

* Здесь и далее в кристаллохимических формулах A = UO_2^{2+} .

координационными полиэдрами атомов урана являются пентагональные бипирамиды UO_7 , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. Оксалатогруппы играют роль бидентатно-циклических (B^{01}) или тетрадентатных мостиково-циклических (K^{02}) лигандов и координированы атомом урана с образованием пятичленных металлоциклов. В комплексе II присутствуют сразу два типа оксалат-ионов: B^{01} и K^{02} . Изотиоцианат- (в II) и гидроселенит-ионы (в I) являются монодентатными концевыми лигандами (тип M^1). Ионы $HSeO_3^-$ (в V) выступают в качестве бидентатно-мостиковых лигандов (B^2), а SeO_3^{2-} – как бидентатные мостиково-циклические (B^{11} в III и IV) и тридентатно-мостиковые (T^3 в V). Изученные структуры (рис. 1) принадлежат к четырем кристаллохимическим группам комплексов уранила. Уранилсодержащие комплексные группировки исследованных соединений имеют островное одноядерное (I) или двухъядерное (II), цепочечное (III и IV) или слоистое (V) строение.

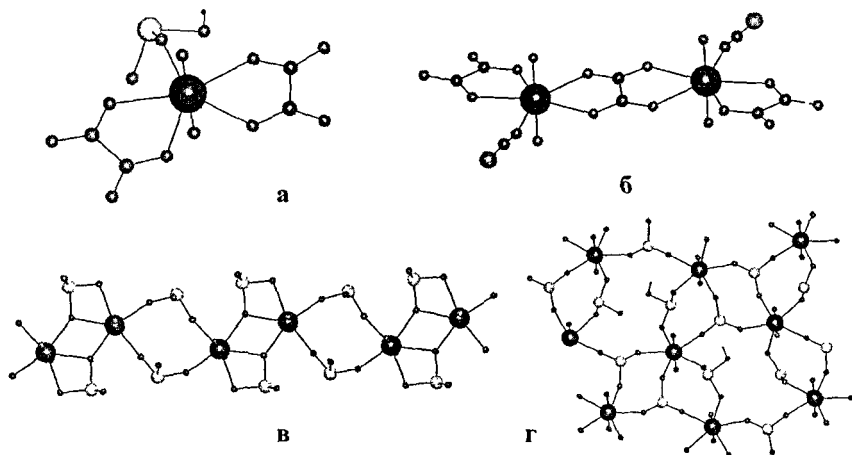


Рис. 1. Строение синтезированных комплексов.

В шестой части описаны синтез и нейтронографическое исследование дигидрата селената уранила. $UO_2SeO_4 \cdot 2D_2O$ был получен растворением безводного селената уранила в тяжелой воде D_2O и последующей кристаллизацией полученного раствора при $100^\circ C$. Полученная нейтронограмма включала дифракционные отражения для межплоскостных расстояний в интервале $0.8 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 10.0 \text{ \AA}$. Координаты атомов водорода и тепловые факторы всех атомов в элементарной ячейке уточнялись методом полнопрофильного анализа с помощью программы FULLPROF в рамках пространственной группы $P2_1/c$. При этом опубликованные в литературе координаты атомов урана, селена и кислорода, определенные рентгенографически для элементарной ячейки с параметрами $a=6.973(2)$, $b=8.293(3)$, $c=11.680(3) \text{ \AA}$, $\beta=92.30(2)^\circ$, были зафиксированы.

В седьмой части описана методика анализа с помощью полиэдров ВД кристаллохимической роли селенит-ионов в организации структуры кристаллов неорганических и координационных соединений. Учитывались все соединения, для которых выполнялись следующие условия: структура кристалла определена с R-фактором < 0.1 , при этом отсутствует статистическое размещение атомов. В качестве атомов комплексообразователей в структуре кристаллов рассматривали любые атомы металла А, валентное усилие которых в одну связь А-О с кислородом селенит-иона превышает 0.25. КЧ всех атомов в структуре кристаллов определяли по методу пересекающихся сфер.

Полученные результаты показывают, что селенит-ионы проявляют 23 различных типа координации, схематически изображенных в табл. 2. На долю бидентатных селенит-ионов приходится 10.2% их общего числа, а на долю тридентатных – 84.4%. В структуре кристаллов для ионов SeO_3^{2-} характерна мостиковая функция. Обнаружено всего 10 селенитных групп (2.1%) с концевыми типами координации M^1 и B^{01} . Наиболее распространенными являются семь типов с мостиковой координацией (B^2 , T^3 , T^4 , T^5 , T^6 , T^{31} и T^{32}), на долю которых приходится ~77% числа селенит-ионов, причем самым характерным способом координации селенитных групп является мостиковый тридентатный (T^3). Для ионов HSeO_3^- реализуется всего 5 различных типов координации с преобладающим B^2 (54.5%). Кроме того, 33% ионов являются не координированными. Рассмотрено влияние типа координации селенит-ионов на их основные геометрические характеристики.

В восьмой и девятой частях охарактеризованы полиэдры ВД атомов А ($A=\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Se}$ и Te) и отвечающие им координационные полиэдры AX_n (X – галоген или халькоген). Были проанализированы данные о структуре 1865 соединений, содержащих в своем составе 4308 кристаллографических сортов полиэдров AX_n . Основные параметры полиэдров ВД атомов Sn, Pb, Se и Te в изученных соединениях представлены в табл. 3. В структуре обсуждаемых соединений КЧ атомов А изменялось от 3 до 12. Применение метода пересекающихся сфер позволило также обнаружить валентные контакты Sn-Q (Q – атом металла).

Третья глава – обсуждение результатов – состоит из четырех частей. В первой части рассмотрены особенности строения синтезированных комплексов уранила I-V. Выяснено (табл. 4), что объем полиэдров Вороного-Дирихле атомов урана в синтезированных комплексах, имеющих форму пентагональной призмы, хорошо согласуется со средним значением этой величины $9.2(3) \text{ \AA}^3$ для атомов U(VI) в кислородном окружении. В экваториальной плоскости иона уранила расстояния U–O изменяются в пределах 2.26–2.50 Å. Оксалат-ионы в I и II имеют практически плоское строение (диздрический угол не превышает 9°). Среднее расстояние C–C в оксалат-ионах составляет 1.55 Å, что характерно для одинарной связи. Ионы SeO_3^{2-} и HSeO_3^- имеют пирамидальное строение, обусловленное присутствием у атома Se(IV) стереохимически активной E-пары.

Типы координации селенит-ионов

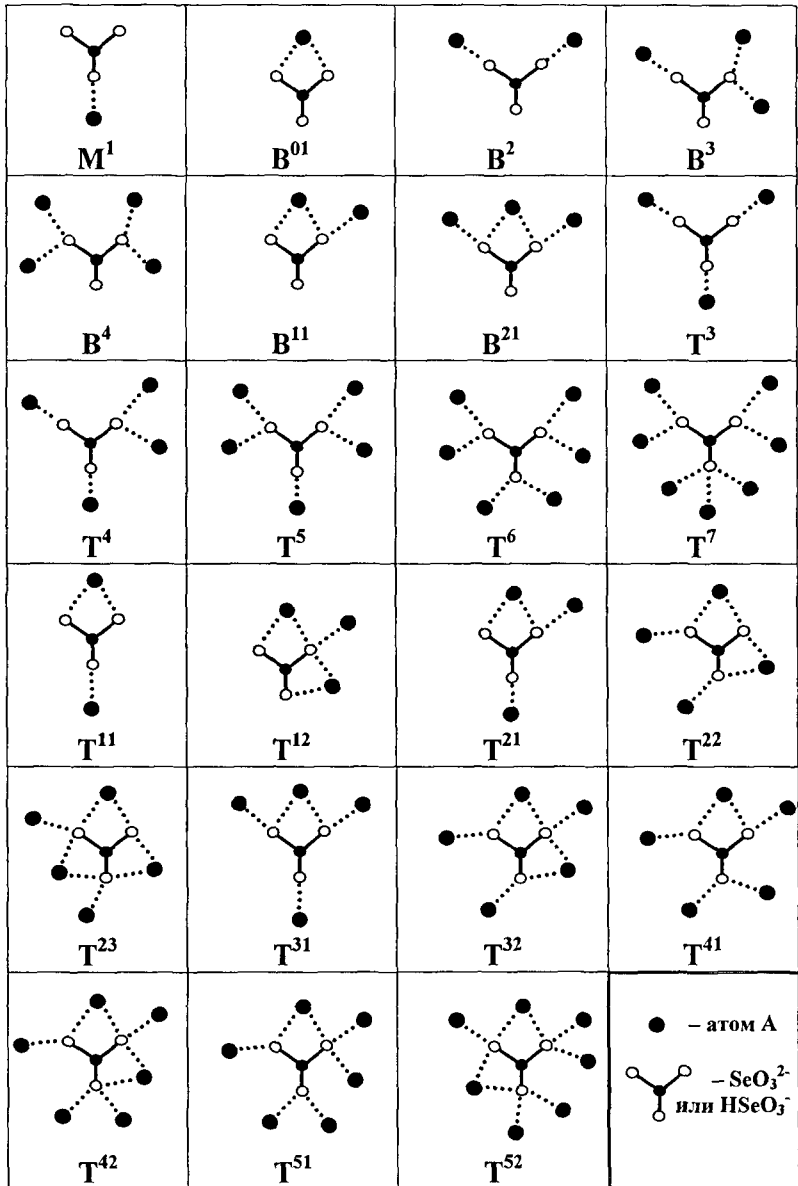


Таблица 3

Характеристики полиэдров ВД атомов А в комплексах АХ_n

Комплекс	КЧ	Число сортов атомов	R _{сд} , Å	D _л , Å	G ₃	Δr, Å *	Число связей А-Х
Sn ^{II} O _n	3-6	51	1.65(5)	0.5(1)	0.093(4)	1.01	218
Sn ^{IV} O _n	6, 8	125	1.28(1)	0.01(2)	0.084(1)	0.27	754
Sn ^{II} S _n	3-6	41	1.81(4)	0.25(10)	0.084(2)	0.84	177
Sn ^{III} S _n	6	4	1.652(9)	0	0.0847(9)	0.06	24
Sn ^{IV} S _n	4-6	168	1.65(6)	0.04(4)	0.088(4)	0.81	812
Sn ^{II} Se _n	3-5	36	1.83(3)	0.15(7)	0.082(2)	0.76	156
Sn ^{III} Se _n	5	1	1.80	0.04	0.088	0.008	5
Sn ^{IV} Se _n	4-6	123	1.76(4)	0.06(4)	0.089(2)	0.52	538
Sn ^{II} Te _n	3,6	2	1.90(7)	0.06(9)	0.081(1)	0.50	9
Sn ^{III} Te _n	4	2	1.93(3)	0.03(2)	0.088(1)	0.03	6
Sn ^{IV} Te _n	4	21	1.87(6)	0.06(4)	0.086(2)	0.23	84
Pb ^{II} O _n	3-12	683	1.62(7)	0.3(2)	0.086(5)	1.21	4642
Pb ^{IV} O _n	6,8	40	1.35(2)	0.01(3)	0.084(1)	0.48	244
Pb ^{II} F _n	5-10	50	1.53(3)	0.1(1)	0.082(2)	0.76	391
Pb ^{IV} F _n	6	1	1.27	0	0.084	0.18	6
Pb ^{II} Cl _n	6-8	42	1.78(2)	0.07(6)	0.082(1)	0.80	280
Pb ^{IV} Cl ₄	4	1	1.72	0.003	0.094	0.004	4
Pb ^{II} Br _n	4-8	48	1.87(2)	0.08(7)	0.083(1)	1.07	285
Pb ^{II} I _n	4-7	101	1.98(2)	0.05(5)	0.082(1)	0.80	601
Se ^{IV} O _n	3	480	1.49(6)	0.6(1)	0.106(6)	0.21	1440
Se ^{VI} O _n	4	336	1.21(1)	0.04(3)	0.101(2)	0.23	1344
Te ^{IV} O _n	3-7	261	1.50(6)	0.5(1)	0.098(6)	1.30	1174
Te ^{VI} O _n	6	202	1.20(1)	0.01(2)	0.084(1)	0.33	1212

*Разность между максимальным и минимальным расстоянием r(A-X) в координационных полиэдрах АХ_n.

Объемы полиэдров ВД атомов Se хорошо согласуются со средним значением для атомов Se(IV) в селенит- и гидроселенит-ионах.

Комплексы I (рис. 1а) и II (рис. 1б) имеют островное строение и относятся к кристаллохимическим группам АВ⁰¹₂М¹ и А₂К⁰²В⁰¹₂М¹₂ (А = UO₂²⁺) комплексов уранила. Структура I является первым примером одновременного вхождения в координационную сферу иона уранила селенит- и оксалат-ионов. Связывание группировок [UO₂(C₂O₄)₂(HSeO₃)₂]³⁻ в I и [(UO₂)₂(C₂O₄)₃(NCS)₂]⁴⁻ в II в каркас осуществляется за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами калия (и H₃O₂⁺ в структуре I), а также за счет образования системы водородных связей (табл. 5), в которых участвуют внешнесферные молекулы воды (либо ионы H₃O₂⁺ в случае I) и атомы кислорода оксалат-ионов.

Некоторые характеристики структуры синтезированных соединений

№	Пентагональная бипирамида UO ₂ O ₅ или UO ₂ O ₄ N				SeO ₃ ²⁻ [C ₂ O ₄ ²⁻]			U(VI)	Se(IV)		
	r(U=O), Å	r(U-O _{экв}), [r(U-N _{экв})], Å	v ₃ (UO ₂ ²⁺), [v ₁ (UO ₂ ²⁺)], см ⁻¹	r _{ИКС} (U=O), [r _{СКР} (U=O)], Å *	r(Se-O _к), [r(C-O)], Å	r(Se-O _м), [r(C-C)], Å	r(Se-OH), Å	V _{ПВД} , Å ³	V _{ПВД} , Å ³	D _л , Å	G _з
I	1.78	2.29-2.41	886 [830]	1.78 [1.78]	1.67 [1.22-1.29]	1.69 [1.55-1.57]	1.76	9.1	12.9	0.56	0.104
II	1.76- 1.77	2.36-2.46 [2.41]	925 [829]	1.76 [1.78]	[1.21-1.29]	[1.53-1.56]	-	9.3	-	-	-
III	1.77- 1.78	2.26-2.50	- [845]	- [1.77]	1.64-1.66	1.70-1.71	-	9.2	16.2 15.4	0.72 0.68	0.115 0.111
IV	1.77- 1.83	2.29-2.49	893	1.78	1.63-1.66	1.67-1.75	-	9.1 9.2	12.6 15.9 16.3 13.1	0.52 0.54 0.71 0.75	0.102 0.113 0.114 0.103
V	1.77- 1.79	2.35-2.40	- [805]	- [1.79]	-	1.67-1.71	1.75	9.1	13.4 13.6	0.56 0.64	0.104 0.108

* r_{ИКС} определяли по данным ИК спектроскопии по уравнению: $r_{\text{ИКС}} = 1.236 + 50.02 \cdot [v_3(\text{UO}_2^{2+})]^{-2/3}$.

При использовании данных КР спектроскопии значение $v_3(\text{UO}_2^{2+})$ рассчитывалось по соотношению $v_1 = 0.939 v_3$.

Таблица 5

Параметры водородных связей в синтезированных комплексах*

№2	Расстояния, Å			Угол O(N)- H...O, град.	Ω (O(N)-H), % **	Ω (H...O), % **
	O(N)...O	O(N)-H	H...O			
I	2.48-2.80	0.76-0.86	1.64-1.85	170-175	30.7-38.0	21.5-27.3
II	2.86-3.48	0.73-0.78	2.10-2.97	126-163	31.2-33.7	10.6-20.7
III	2.79-3.12	0.67-0.95	1.87-2.55	129-179	21.8-36.4	13.2-22.2
IV	2.72-2.89	0.85	2.00-2.43	132-179	28.0-32.5	13.6-20.4
V	2.78-3.24	0.89-0.91	1.87-2.45	135-173	31.2-36.3	13.0-21.9

* Состав соединений указан в табл. 1.

** Ω – телесный угол (выражен в процентах от 4π ср.), под которым общая грань полиэдров ВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

Комплексы III и IV имеют цепочечное строение и относятся к кристаллохимической группе AB^2B^{11} комплексов уранила (рис. 1в). С учетом изученных кристаллов III и IV к настоящему времени структурно охарактеризовано девять селенитоуранилатов, содержащих комплексную группировку $[UO_2(SeO_3)_2]^{2-}$ (табл. 6). В пяти соединениях комплексы имеют цепочечную структуру, а в остальных (IX–XII) – слоистую. Такое же, как и в изученных III–IV, строение комплексной группировки имеет $Sr[UO_2(SeO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (VI). Два других цепочечных селенита VII и VIII изоструктурны между собой и принадлежат к кристаллохимической группе $AT^{21}M^1$. Разное строение цепочечных комплексов $[UO_2(SeO_3)_2]^{2-}$ в кристаллах III, IV или VI (AB^2B^{11}) и VII или VIII ($AT^{21}M^1$) можно рассматривать как пример изомерии, обусловленной изменением типа координации лигандов, поскольку кристаллохимическая роль атомов U(VI) в III–VIII не изменяется. Имеющиеся данные позволяют предположить, что на «выбор» типа координации селенит-ионов (бидентатные или три- и монодентатный) влияет наличие в составе соединения водородсодержащих ионов или молекул, способных к образованию водородных связей с атомами кислорода селенит-ионов. Связывание цепей $[UO_2(SeO_3)_2]^{2-}$ в III в каркас осуществляется за счет образования разветвленной системы водородных связей, в которой участвуют все атомы водорода аммония и аминогрупп гуанидиния. Цепи $[UO_2(SeO_3)_2]^{2-}$ в IV соединяются ионами Na^+ и молекулами воды (при помощи водородных связей) в пакеты $\{Na_3[(UO_2)_2(SeO_3)_4](H_2O)\}^+$, которые в свою очередь связаны между собой ионами гидроксония (образуют водородные связи с участием всех водородов иона H_3O^+).

Таблица 6

Некоторые характеристики комплексов $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$

Соединение	Кристаллохимическая формула	Размерность структурной группировки	Лит-ра*
$(\text{NH}_4)(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ (III)	AB^2B^{11}	Цепь	Наши данные
$\text{Na}_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV)			59737
$\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VI)			171869
$\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ (VII)	AT^{21}M^1		54884
$\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ (VIII)			280834
$\text{Ag}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ (IX)	AT^3B^2	Слой	83429
$(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (X)			280839
$\text{Pb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ (XI)	AT^{11}B^2		59738
$\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ (XII)			

*Указан код соединения в базе данных о структуре неорганических соединений

Структура V имеет слоистое строение и относится к кристаллохимической группе AT^3B^2 (рис. 1г). К этой же группе относятся уже известные селениты уранила с общей формулой $\text{R}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]$, где $\text{R} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+$ или NH_4^+ . Отметим, что в безводных селенитоуранилатах ионы R^+ координируют атомы кислорода двух соседних ураниланионных слоев. Поэтому кратчайшее расстояние между соседними слоями $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]^-$ закономерно увеличивается с ростом ионного радиуса межслоевого катиона и составляет 5.93, 5.96, 5.99, 6.01 и 6.18 Å соответственно при $\text{R}^+ = \text{K}^+, \text{Ti}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ и Cs^+ . В структуре же V ионы натрия, координируя 4 молекулы воды и два атома кислорода ионов уранила одного слоя $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]^-$, входят в состав электронейтральных слоистых пакетов $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]\}$, связанных системой водородных связей (табл. 5). В результате расстояние между соседними уранилселенитными слоями в структуре V увеличено примерно на 2 Å (до 8.10 Å) по сравнению с аналогичными расстояниями в структуре безводных кристаллов $\text{R}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]$.

Во второй части представлены результаты нейтронографического исследования $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$. В согласии с рентгеноструктурным исследованием основной структурной единицей кристаллов являются цепи состава $[\text{UO}_2\text{SeO}_4(\text{D}_2\text{O})_2]$, относящиеся к кристаллохимической группе AT^3M^1_2 (рис. 2а). Каждый атом водорода молекул воды кроме одной ковалентной связи O-D с длиной от 0.87 до 1.00 Å образует одну водородную связь O-D...O с концевым атомом кислорода селенатогрупп или атомом кислорода иона уранила. Для водородных связей $r(\text{D} \cdots \text{O})$ изменяется от 1.81 Å до 2.13 Å, а углы O-D...O лежат в диапазоне 157°-172°. За счет системы водородных связей каждая цепь $[\text{UO}_2\text{SeO}_4(\text{D}_2\text{O})_2]$ соединена с шестью соседними (рис. 2б), в результате чего образуется трехмерный каркас. Для цепочечных комплексов

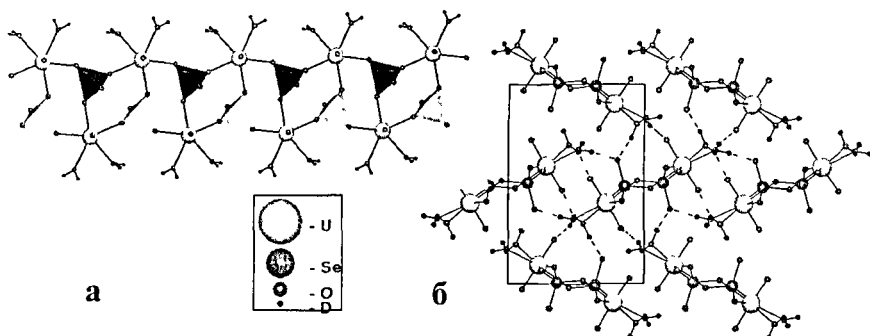


Рис. 2. а) Строение цепей $[\text{UO}_2\text{SeO}_4(\text{D}_2\text{O})_2]$ в структуре $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$.

б) Проекция структуры I на плоскость (100). Прямоугольник указывает границы элементарной ячейки, пунктиром обозначены водородные связи. Для упрощения рисунка указаны водородные связи, объединяющие только одну цепь с шестью другими.

$[\text{UO}_2\text{XO}_4(\text{L})_2]$ (L – электронейтральный монодентатный лиганд, в частности – H_2O), относящихся к группе AT^3M^1_2 , возможна геометрическая изомерия, вызванная разным способом ориентации концевых вершин тетраэдров XO_4 по отношению к плоскости цепи на рис. 2а. Вдоль оси распространения цепи концевые вершины тетраэдров могут поочередно располагаться выше (up) и ниже (down) плоскости цепи, образуя бесконечную последовательность « - up - down - up - down - ... », которую можно кратко записать как $(\text{ud})_\infty$. Среди изученных к настоящему времени кристаллогидратов $\text{UO}_2\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ установлено три типа изомеров: $(\text{u})_\infty$, $(\text{ud})_\infty$ и $(\text{uudd})_\infty$. Изученный нами $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ относится к наиболее представительной группе изомеров $(\text{ud})_\infty$, к которой принадлежит и аналогичный по стехиометрическому составу $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому, несмотря на отсутствие изоструктурности между селенатом и хроматом, на наш взгляд, можно считать, что для $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должна быть характерна система водородных связей, аналогичная найденной в $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$.

Для водородных связей в структуре шести изученных комплексов уранила наблюдается линейная зависимость между величинами телесных углов граней полиэдра ВД и соответствующих им межатомных расстояний с коэффициентом корреляции $\rho = -0.843$. Подобный вид зависимости (Ω, r) является следствием ближнего порядка в размещении атомов в структуре кристаллов и является подтверждением наличия водородных связей в структуре комплексов полученных нами соединений. Кроме того, существование зависимости $\Omega(\text{O} \cdots \text{H})$ от $r(\text{O} \cdots \text{H})$ дает основание считать, что характеристики полиэдров ВД атомов могут быть использованы в качестве дополнительного критерия (кроме классических длин контактов $\text{O} \cdots \text{H}$ и углов $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$) при анализе водородных связей в структуре кристаллов.

В третьей части представлена общая характеристика межатомных взаимодействий А-Х в структуре кристаллов, содержащих координационные полиэдры AX_n , где А = Sn, Pb, Se и Te, Х = галоген или халькоген. Установлено, что при фиксированной природе атомов А и Х независимо от степени окисления атомов А наблюдаются единые линейные зависимости между телесными углами Ω граней полиэдров ВД и межъядерными расстояниями $r(A-X)$, соответствующими тем же граням, которые по данным МНК описываются уравнениями типа:

$$\Omega(A-X) = b - a \cdot r(A-X) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $|\rho| > 0.9$. Наличие зависимостей (1) является следствием ближнего порядка в размещении атомов, обусловленного химическим взаимодействием, и дает основание полагать, что межатомные взаимодействия А-Х в структуре кристаллов подчиняются единой закономерности, не зависящей от валентного состояния атома А. Установлено, что вид зависимостей $\Omega(r)$ для контактов $A^{N-2}-X$ и A^N-X (N-высшая степень окисления атома А, совпадающая с номером группы) принципиально отличается. В качестве примера на рис. 3 приведены распределения $\Omega(r)$ для контактов Те-О. Так, для соединений Те(VI) точки на распределении $\Omega(r)$ образуют две непересекающиеся области, одна из которых отвечает связям Те-О, а другая - невалентным взаимодействиям. В случае же соединений Те(IV) точки, отвечающие контактам Те-О (рис. 3б), образуют непрерывную область, что не позволяет провести четкую границу между валентными и невалентными взаимодействиями Те(IV)-О только на основе анализа величин Ω или r и, как следствие, однозначно установить КЧ атомов Те(IV) с классических позиций.

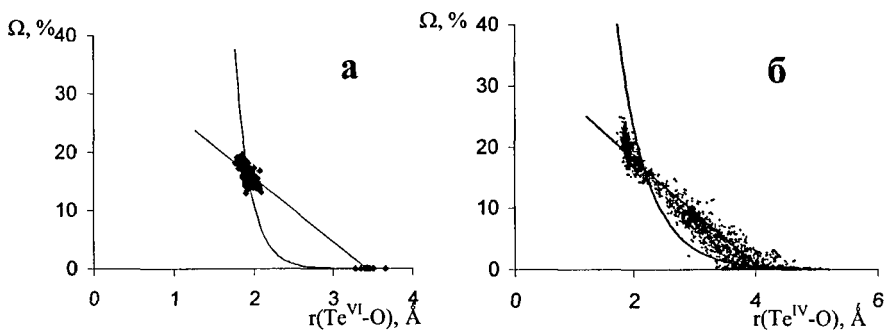


Рис. 3. Распределение $\Omega(r)$ для 202 комплексов $Te^{VI}O_n$ (а) и 261 комплекса $Te^{IV}O_n$ (б).

Результаты анализа соединений Sn, Pb, Se и Te в целом подтвердили предположение В.С. Урусова о том, что телесные углы Ω граней полиэдров ВД примерно пропорциональны валентным усилиям s_i связей А-Х_i, соответствующих этим граням:

$$\Omega_{ij} = k_i \cdot s_{ij} = \frac{100}{z_i} \cdot s_{ij} = \frac{100}{z_i} \cdot \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{b_0}\right), \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности k_i зависит только от степени окисления z_i металла. Вместе с тем наблюдается в целом гораздо худшая корреляция для зависимостей, рассчитанных по уравнению (2), по сравнению с линиями регрессии, полученными по уравнениям (1), что объясняется недооценкой невалентных взаимодействий в методе валентных усилий.

В четвертой части обсуждается стереоэффект Е-пары неполновалентных атомов $A(N-2)$. Выяснено, что наличие стереохимически активной Е-пары значительно сказывается на форме полиэдров ВД атомов А. Так, если полиэдры ВД атомов $A(N)$ при $KЧ=6$ или 4 имели форму незначительно искаженного куба или тетраэдра соответственно, то для атомов $A(N-2)$ с Е-парой полиэдры ВД в большинстве своем сильно искажены, так что невозможно приписать им определенную форму. Примером могут служить полиэдры ВД атомов свинца в структуре Pb_3O_4 (рис. 4).

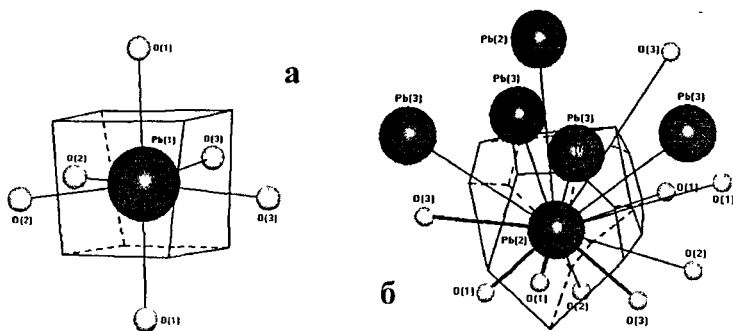


Рис. 4. Полиэдры ВД атомов $Pb(1)=Pb^{IV}$ (а) и $Pb(2)=Pb^{II}$ (б) в структуре Pb_3O_4 .

Как видно из табл. 3, для атомов Sn или Pb, находящихся в двух- или четырехвалентном состоянии (четырёх- и шести- для Se или Te), разности $\Delta r(A-X)$ между самой длинной и самой короткой связью А-Х в координационных полиэдрах $AХ_n$ изменяются в очень широких пределах от 0.004 (в полиэдрах $Pb^{IV}Cl_4$) до 1.30 Å для $Te^{IV}O_n$. На фоне столь значительной вариации длины связей в полиэдрах $AХ_n$ среднеквадратичные отклонения в значениях радиусов сферических доменов ($\sigma(R_{сд})$) атомов А не превышают 0.07 Å и сопоставимы с экспериментальными погрешностями в определении межатомных расстояний (обычно 0.01–0.03 Å). Поскольку для достаточно представительных выборок величины $\sigma(R_{сд})$ значительно меньше соответствующих значений $\Delta r(A-X)$, объем полиэдров ВД атомов А в первом приближении можно считать постоянным. Существенно, что объем полиэдров ВД атомов А определяется только их валентным состоянием и природой атомов окруже-

ния, но практически не зависит от КЧ. Этот факт, на наш взгляд, свидетельствует о том, что в согласии со стереоатомной моделью строения кристаллов атомы Sn, Pb, Se и Te следует моделировать мягкими (деформируемыми) сферами постоянного объема, а не жесткими сферами фиксированного радиуса (или объема), как принято в классической кристаллохимии.

Анализ степени сферичности полиэдров ВД (G_3) атомов А, характеризующей равномерность окружения атомов А в структуре кристаллов, показывает, что переход $A(N-2) \rightarrow A(N)$ в целом сопровождается уменьшением значений G_3 , что свидетельствует о более равномерном окружении атомов $A(N)$ по сравнению с атомами $A(N-2)$. Исключение составляет аналогичный переход при $KЧ=4$, что объясняется собственной высокой неравномерностью тетраэдрического окружения. При изменении природы координированных атомов Х в рядах O-S-Se-Te и F-Cl-Br-I и фиксированном атоме А величина G_3 достаточно закономерно уменьшается для полиэдров ВД атомов $A(N-2)$.

Для количественной оценки стереоэффекта Е-пары атомов $A(N-2)$ была использована величина их смещения из геометрического центра тяжести полиэдров ВД (D_A). Значения D_A в зависимости от природы атомов А и Х в полиэдрах AX_n , а также КЧ атомов А представлены в табл. 3. Имеющиеся результаты показывают, что для всех атомов $A(N-2)$ $D_A \gg 0$, тогда как для атомов $A(N)$ в пределах $\sigma(D_A)$ значения $D_A = 0$. Указанное различие D_A для атомов $A(N)$ и $A(N-2)$ в полиэдрах AX_n является по нашему мнению следствием анизотропии распределения электронной плотности вокруг ядер атомов $A(N-2)$, возникающей из-за наличия у них локализованной Е-пары. При уменьшении электроотрицательности атомов окружения Х в рядах O-S-Se-Te и F-Cl-Br-I и фиксированном атоме А в комплексах $A^{N-2}X_n$ происходит закономерное уменьшение величины D_A . Аналогичное уменьшение D_A , свидетельствующее об ослаблении стереохимической активности Е-пары, наблюдается для атомов $A(N-2)$ с ростом их КЧ.

С учетом полученных данных и имеющихся в литературе сведений рассмотрено влияние природы центрального атома на стереоэффект Е-пары на примере галогенидных комплексов AX_n^{z-} ($A = \text{Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III) и Bi(III)}$), а также халькогенидных комплексов $A\text{Halk}_n^{z-}$ ($A = \text{Tl(I), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III), S(IV), Se(IV), Te(IV) и Cl(V)}$). Чтобы избежать необходимости учета различий в радиусах сферических доменов атомов, сопоставляли только безразмерные характеристики полиэдров ВД, усредненные по всем значениям n , а именно: степень их сферичности G_3 и параметр нецентросимметричности окружения центрального атома $A_{ns} = D_A/R_{сд}$. Анализ полученных данных показывает наличие зависимости G_3 от A_{ns} , которая в линейном приближении для 43 комплексов может быть выражена уравнением:

$$G_3 = 0.061(3) \cdot A_{ns} + 0.0784(7) \quad (3)$$

с $\rho = 0.967$ (рис. 5). Указанная взаимосвязь характеристик G_3 и A_{ns} неувидительна, поскольку усиление стереоэффекта Е-пары, проявляющееся в увеличении значений A_{ns} , должно приводить к значительному отклонению формы

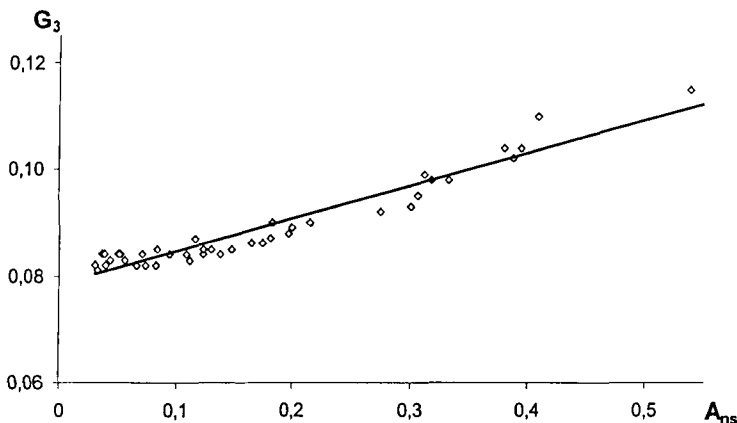


Рис. 5. Зависимость степени сферичности полиэдров ВД (G_3) атомов А от параметра нецентросимметричности их окружения ($A_{ns} = D_A/R_{СД}$) для комплексов AX_n^{z-} .

полиэдра ВД от сферической, или, иными словами, к уменьшению равномерности окружения атомов и росту величины G_3 . Уменьшение же стереоэффекта, при котором $D_A \rightarrow 0$ и, соответственно, в пределе $A_{ns} = 0$, приводит, согласно (3), к $G_3 = 0.0785(7)$, что в пределах удвоенной погрешности совпадает с $G_3 = 0.077$ для сферы. Таким образом, чем правее и выше расположены точки на рис. 5, тем сильнее выражен стереоэффект неподеленной электронной пары атома соответствующего р-элемента. В соответствии с указанным подходом наиболее сильно стереоэффект Е-пары проявляется для атомов S(IV) ($A_{ns} = 0.54$, $G_3 = 0.115$) и Cl(V) ($A_{ns} = 0.41$, $G_3 = 0.110$) в окружении кислорода, а слабее всего - в иодидах свинца и висмута ($A_{ns} = 0.030$ и 0.036 , а $G_3 = 0.082$ и 0.084 соответственно).

Наглядно охарактеризовать влияние Е-пары на особенности окружения атомов А в изученных соединениях позволяют распределения (τ , φ). В качестве примера на рис. 6 представлено распределение (τ , φ) для комплексов TeO_n . На этих графиках ядра всех атомов А размещены в полюсе полярной системы координат. Вектор D_A совмещен с полярной осью абсцисс, а при $D_A = 0$ с полярной осью совмещена ось z кристаллографической системы координат. Таким образом, центр тяжести любого полиэдра ВД лежит на горизонтальной оси справа от начала координат или совпадает с ним. Каждой грани полиэдра ВД отвечает одна точка, положение которой однозначно определяется полярным радиусом τ , который равен по величине соответствующему межъядерному расстоянию А-Х, и полярным углом φ (угол между векторами D_A и τ).

Для атомов А(N) точки, отвечающие связям А-Х, образуют контактные кривые в виде почти правильных полуокружностей. Точки, лежащие выше этой контактной кривой, отвечают атомам Х, которые образуют вторую координационную сферу атомов А. В сочетании с $D_A = 0 \text{ \AA}$ указанная форма контактной кривой свидетельствует о сферической симметрии валентно-силового поля вокруг атомов А(N).

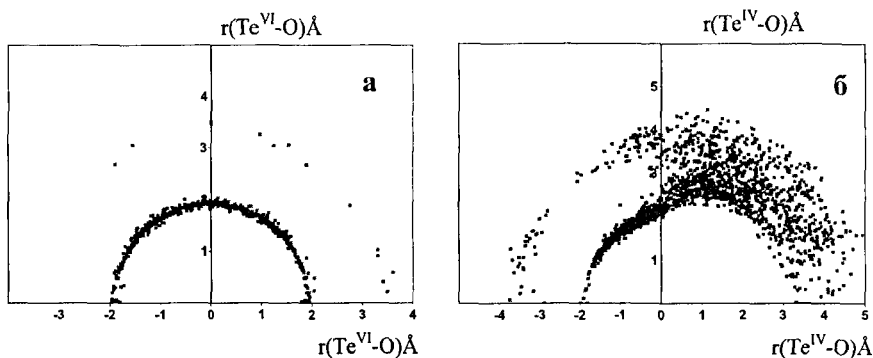


Рис. 6. Распределения (r, φ) для 202 полиэдров $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_n$ (а) и 261 полиэдра $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_n$ (б).

Распределение (r, φ) для атомов $A(N-2)$ имеет принципиально другой вид. Если в левом квадранте точки располагаются на дуге окружности, примерно соответствующей контактной кривой для $A(N)$ и незначительно увеличивающей радиус при приближении к вертикальной оси, то в правом квадранте точки образуют диффузную область, пересекающую горизонтальную ось в широком диапазоне. Точки в левом квадранте, лежащие выше дуги контактной кривой, продолжают указанную диффузную область, соответствующую атомам кислорода второй координационной сферы $A(N-2)$. Указанная асимметрия контактной кривой отражает анизотропию валентно-силового поля вокруг атомов $A(N-2)$, вызванную несовпадением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов из-за смещения ядер атомов $A(N-2)$ из центров тяжести их полиэдров ВД благодаря стереохимической активности Е-пары.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез, установлены состав, кристаллографические, ИК и КР спектроскопические характеристики пяти новых соединений уранила и выполнено рентгеноструктурное исследование их монокристаллов. Выяснено, что полученные соединения принадлежат четырем разным кристаллохимическим группам комплексов и содержат в своей структуре одноядерные комплексные группировки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{HSeO}_3)]^{3-}$, двухъядерные комплексы $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NCS})_2]^{4-}$, цепочечные $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ или слоистые $[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]$.
2. Осуществлен синтез $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ и методом нейтрографии порошка установлено положение атомов водорода в структуре. Выяснено, что каждый атом водорода кроме одной ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$ образует также одну водородную связь типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Благодаря водородным связям уранилсодержащие цепи соединены в трехмерный каркас $[\text{UO}_2\text{SeO}_4(\text{D}_2\text{O})_2]$.

На примере шести изученных соединений уранила показано, что телесные углы граней полиэдров Вороного-Дирихле могут быть использованы для выявления водородных связей в структуре кристаллов.

3. С помощью полиэдров Вороного-Дирихле проведен кристаллохимический анализ соединений, содержащих в структуре кристаллов 480 разных селенит-ионов. Показано, что в этих соединениях по отношению к атомам комплексообразователям селенит-ионы проявляют 23 разных типа координации.
4. Выполнен кристаллохимический анализ 1865 соединений, содержащих в своем составе атомы Sn, Pb, Se и Te в окружении галогенов и халькогенов. Установлено, что объем полиэдров Вороного-Дирихле атомов Sn, Pb, Se и Te определяется их валентным состоянием и природой атомов окружения, но не зависит от КЧ. Этот факт свидетельствует о том, что в структуре кристаллов атомы Sn, Pb, Se и Te следует моделировать мягкими (деформируемыми) сферами постоянного объема, а не жесткими сферами фиксированного радиуса (или объема), как принято в классической кристаллохимии.
5. Проведено сравнение двух подходов к анализу искажения координационных полиэдров AX_n (на основании метода валентных усилий и с использованием полиэдров Вороного-Дирихле). Установлено, что более низкие коэффициенты корреляции зависимостей типа $s = f(r)$ по сравнению с $\Omega = f(r)$ обусловлены недооценкой роли невалентных взаимодействий в методе валентных усилий.
6. Охарактеризовано влияние природы центрального атома на стереозффект неподеленной электронной пары в структуре комплексов AX_n^z , где X - галоген или халькоген, а A = Tl(I), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III), S(IV), Se(IV), Te(IV) или Cl(V).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК

1. Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Сereжкин В.Н. Координационные полиэдры SnO_n в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1302-1308.
2. Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Сereжкин В.Н. Координационные полиэдры PbO_n в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 107-115.
3. Марухнов А.В., Пушкин Д.В., Сereжкин В.Н. Координационные полиэдры TeO_n в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 2. С. 244-248.
4. Марухнов А.В., Пушкин Д.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Сereжкина Л.Б. Синтез и строение $Na[UO_2(SeO_3)(HSeO_3)] \cdot 4H_2O$. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 901-906.
5. Сereжкина Л.Б., Марухнов А.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Медриш И.В., Пушкин Д.В. Синтез и рентгеноструктурное исследование

- $K_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(NCS)_2] \cdot 4H_2O$. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 907-911.
6. Марухнов А.В., Пушкин Д.В., Серезкин В.Н. Координационные полиэдры PbX_n ($X = F, Cl, Br, I$) в структурах кристаллов. // Координац. химия 2008. Т. 34. № 7. С. 577-585.
 7. Марухнов А.В., Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Смирнов О.П., Плахтий В.П. Нейтронографическое исследование $UO_2SeO_4 \cdot 2D_2O$. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1377-1381.

Список публикаций в сборниках тезисов

1. Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Серезкин В.Н. Стереозффект неподеленной электронной пары в структуре халькогенидов олова. // III Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка, 19-23 мая 2003 г. Тезисы докл. с. 134-135.
2. Пушкин Д.В., Серезкин В.Н., Марухнов А.В., Горбунова Ю.Е. Анализ комплексов TeO_n в структуре кристаллов с помощью полиэдров Вороного-Дирихле. // IV национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. РСНЭ-2003. М. ИК РАН. 17-22 ноября 2003 г. Тез. докл. с. 148.
3. Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Серезкин В.Н. Стереозффект неподеленной электронной пары в структуре халькогенидов In, Sn, Te, I, Xe, Tl и Pb . // Всероссийская конф. Химия твердого тела и функциональные материалы -2004. Екатеринбург. 25-28 октября 2004 г. Тез. докл. с. 335.
4. Марухнов А.В., Пушкин Д.В., Серезкин В.Н. Стереозффект неподеленной электронной пары в структуре галогенидов свинца. // IV Национальная кристаллохимическая конференция. 26-30 июня 2006 г. Черноголовка, Тез. докл. с. 166-167.
5. Марухнов А.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. Структура новых селенитсодержащих комплексов уранила. // Пятая Российская конференция по радиохимии. 23-27 октября 2006 г. Дубна, Тезисы докл. с. 74-75.
6. Марухнов А.В., Пушкин Д.В., Серезкин В.Н. Стереозффект неподеленной электронной пары в халькогенидах олова. // XVI Международное совещание по кристаллохимии и рентгенографии минералов. 2-6 июля 2007 г. Миасс, Тез. докл. с. 68-69.
7. Марухнов А.В., Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Смирнов О.П., Плахтий В.П. Нейтронографическое исследование $UO_2SeO_4 \cdot 2D_2O$. // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентября 2007 г. Одесса, Тез. докл. с. 518-519.
8. Марухнов А.В., Серезкина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Медриш И.В., Пушкин Д.В. Кристаллическая структура $K_4[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(NCS)_2] \cdot 4H_2O$. // VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. РСНЭ-2007. 12-17 ноября 2007 г. М. ИК РАН. Тез. докл. с. 136.

Подписано в печать 10 ноября 2008 г.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 1580
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1
Отпечатано УОП СамГУ