

На правах рукописи

БЕССОНОВ Алексей Анатольевич

**ХИМИЯ ПЛУТОНИЯ(V) в
СЛАБОКИСЛЫХ и НЕЙТРАЛЬНЫХ
КОМПЛЕКСУЮЩИХ СРЕДАХ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

специальность 02.00.14 - радиохимия

Москва 2011

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Куляко Юрий Михайлович
ГЕОХИ им В.И. Вернадского РАН

доктор химических наук,
профессор
Калмыков Степан Николаевич
Химический факультет
МГУ им. М.В.Ломоносова

доктор химических наук
Масленников Александр Глебович
ИФХЭ им А.Н.Фрумкина РАН

Ведущая организация: ОАО «Всероссийский научно-исследовательский
институт химической технологии» (ВНИИХТ)

Защита состоится « 03 » марта 2011 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.259.02 в конференц-зале ИФХЭ РАН
(119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4,
тел. для справок (495) 955-4656).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
РАН (ИОНХ РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 31).

Автореферат разослан « ____ » января 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

канд. хим. наук Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Трансурановые элементы в пятивалентном состоянии существуют в растворах и соединениях преимущественно в виде линейных катионов AnO_2^+ , в которых центральный атом обладает повышенным эффективным положительным зарядом, а “ильные” атомы кислорода имеют отрицательный заряд. Благодаря такому распределению электронной плотности, эти катионы проявляют аномально высокую комплексообразующую способность и могут выделяться из растворов в виде координационных соединений с разнообразными лигандами в экваториальной плоскости. Более того, в структуре более трех десятков соединений $Np(V)$ обнаружено так называемое катион-катионное (ККВ) взаимодействие диоксокатионов, т. е. способность ионов NpO_2^+ к взаимной координации через “ильные” атомы кислорода. Таким образом, катион-катионное взаимодействие является важным структурообразующим фактором для многих соединений NpO_2^+ . Роль же этого фактора в случае соседнего PuO_2^+ , который в растворах обладает меньшей склонностью к ККВ, остается пока неясной. Дело в том, что к началу настоящей работы число выделенных из растворов соединений $Pu(V)$ с достоверно установленным составом было крайне незначительно и структура ни одного из них не определена методами монокристаллической дифрактометрии. В основном это можно объяснить тем, что PuO_2^+ менее устойчив по сравнению с NpO_2^+ и работа с ним осложнена высокой радиоактивностью доступных изотопов плутония. Скудость препаративной химии $Pu(V)$ препятствует выявлению закономерностей в изменении состава, строения и свойств однотипных координационных соединений ионов AnO_2^+ по ряду $Np-Pu-Am$. Такие закономерности чрезвычайно важны для понимания фундаментальных свойств трансурановых элементов в целом и для практического применения, для выполнения целенаправленных синтезов соединений ТУЭ с заданными свойствами в частности. Настоящая работа призвана ликвидировать

указанные пробелы в знаниях, и поэтому ее тема представляется актуальной и своевременной.

Цель работы: основная цель заключается в систематическом исследовании химического поведения плутония в пятивалентном состоянии в слабокислых и нейтральных водных растворах в присутствии комплексообразующих реагентов различной природы. В соответствии с поставленной целью были сформулированы и решены следующие конкретные задачи:

1. Изучение на начальном этапе работы поведения шестивалентного плутония в водных растворах выбранных комплексообразующих реагентов и определение оптимальных способов его перевода в пятивалентное состояние; оценка устойчивости пятивалентного плутония в изучаемых условиях;
2. Синтез координационных соединений Pu(V) и их систематическое исследование, включая рентгенографическую идентификацию, изучение состава и строения во взаимосвязи с важнейшими свойствами.
3. Установление возможности взаимной координации PuO_2^+ ионов в кристаллах, и определение роли катион-катионного взаимодействия, как структурообразующего фактора в соединениях Pu(V) .
4. Приготовление ряда соединений Pu(V) в виде монокристаллов, изучение их строения и изучение эффекта «актинидного сжатия» при переходе от нептуния к плутонию в случае однопериодных соединений оксигенированных ионов.
5. Основываясь на полученных данных о строении синтезированных соединений плутония(V), определение числа гидратации PuO_2^+ - ионов методом анализа электронных спектров поглощения кристаллических соединений Pu(V) и водных растворов плутоноил-ионов.

6. Экспериментальное выявление сходства и различий в химическом поведении Pu(V) и Np(V) в слабокислых и нейтральных водных растворах комплексообразующих реагентов исходя из идентичности или различий в кристаллических соединениях, которые могут быть выделены из водных растворов в сходных условиях.
7. Оценка перспективности новых соединений Pu(V) для практического применения при выделении плутония и разделении актинидов, РЗЭ и Th в лабораторной практике и в модернизированных или новых схемах переработки ОЯТ.

Особое внимание при определении целей и задач настоящей работы предполагалось уделить синтезу соединений, в которых можно было ожидать наличие КК взаимодействия плутоноил-ионов.

Научная новизна. В ходе выполнения работы изучено поведение шести- и пентавалентного плутония в водных нейтральных средах, содержащих комплексообразующие реагенты различной природы, определены условия, при которых пентавалентный плутоний является устойчивым в концентрациях, необходимых для выделения его кристаллических соединений из таких водных растворов. Разработаны методики и осуществлены синтезы 33 новых кристаллических соединений плутония(V). Соединения идентифицированы рентгенографически, охарактеризованы спектральными методами, изучено строение и основные физико-химические свойства соединений. Установлено, что большинство синтезированных соединений Pu(V) являются химическими аналогами соответствующих соединений нептуния(V) и изоструктурны с ними. Впервые приготовлены монокристаллы ряда соединений пентавалентного плутония и расшифрована их структура. Впервые экспериментально доказана возможность катион-катионного взаимодействия ионов плутоноила в кристаллах, при этом обнаружено три различных варианта моновалентной взаимной координации диоксокатионов плутоноила в кристаллических структурах: цепочечного, тримерного и димерного типов. Рентгеноструктурное исследование

приготовленных монокристаллов показало наличие эффекта «актинидного сжатия» в соединениях оксигенированных ионов пятивалентных актинидов. Анализ строения и электронных спектров поглощения кристаллических соединений и водных растворов плутония(V) позволил однозначно установить координационное число плутоноила в растворах, равное 5, а не 4, как указано в литературе. Впервые синтезированы и изучены смешаннолигандные соединения плутония(V), обладающие, в ряде случаев, редким димерным типом катион-катионного взаимодействия в структурах комплексов. Установлено, что наличие катион-катионного взаимодействия ильных группировок в смешаннолигандных соединениях обусловлено природой ацидолигандов образующих комплекс.

Практическая значимость. Полученные результаты представляют собой существенный вклад в химию плутония и актинидов в целом. Они позволяют проводить целенаправленный поиск новых соединений Pu(V), могут служить базой для проведения квантово-химических расчетов и интерпретации спектроскопических данных. На современном витке развития атомной энергетики в стране и в мире, с учетом обсуждаемой концепции фракционирования отходов необходимы новые подходы к решению проблемы разделения РЗЭ-ТУЭ, трансурановых элементов друг от друга и от тория. Двойные малонаты Pu(V) и Np(V), ввиду эффективности осаждения, могут использоваться при модернизации существующих и разработке новых схем переработки облученного ядерного топлива. Физико-химические свойства двойных малонатов Pu(V) позволяют использовать их при разделении Np - Pu и выделении плутония из растворов сложного анионного состава. Обнаруженная возможность весьма полного выделения таких соединений вне зависимости от анионного состава раствора может быть полезной, например, при переработке облученного непутия для выделения ^{238}Pu , используемого в источниках энергии. Полученные результаты по комплексообразованию и формированию твердых соединений плутония(V) с производными карбоновых кислот важны для оценки экологической

опасности и прогнозирования миграционного поведения плутония в окружающей среде, в районах подверженных радиоактивному загрязнению, поскольку известно, что оно в значительной степени определяется взаимодействием высших оксигенированных ионных форм плутония, PuO_2^+ и PuO_2^{2+} , с органическими компонентами почв, содержащими в своем составе гидроксильные, карбоксильные, amino- и другие функциональные группы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на:

- Международной конференции “ACTNIDES’93 International Conference”, Santa-Fe, NM, USA, September, 1993.
- Международной конференции 24^{èmes} Journees des Actinides” Obergurgl, Austria, 15-19 April, 1994.
- 1^{ой} Российской конференции по радиохимии, Дубна, 17-19 мая, 1994.
- Международной конференции 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, September, 1996, Saint-Malo, France.
- Международной конференции “ACTINIDES' 97 International Conference”, Baden-Baden, Germany, September 21-26, 1997.
- Международной конференции 35^{ièmes} Journées des Actinides. Schloss Weikensdorf, Baden, Austria, April 23- 26, 2005.
- Международной конференции посвященной 60-летию создания Института физической химии Российской академии наук. «Физико-химические основы новейших технологий XXI века». Москва, Россия, 30 мая – 4 июня 2005.
- Международной конференции «10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission products in Geosphere» (“Migration 2005”). Avignon, France, September 18-23, 2005.
- Международной конференции “Actinides’05 International Conference”, Manchester, UK. July 4-8, 2005.
- IV Национальной кристаллохимической конференции, Черноголовка, Россия, 26-30 июня 2006 г.

- 5^{ой} Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2006»
Дубна, Россия, 23-27 октября 2006 г.
- XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, Россия 23-28 сентября, 2007.
- Международной конференции «International Conference Plutonium Futures –The Science 2008” Dijon, France, July 1-11, 2008.
- 6^{ой} Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» , ГУП МосНПО Радон, Россия, 12-16 октября 2009 г.

По теме диссертации опубликовано 38 оригинальных статей в реферируемых журналах и 14 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях.

Связь работы с научными программами. Часть работы проводилась при поддержке Программ Президиума РАН (№ 8, № 18) и ОХНМ РАН (№1).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (317 наименований). Материалы диссертации изложены на 332 страницах, содержат 108 рисунков и 59 таблиц. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

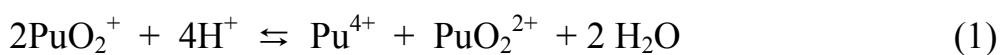
Первая глава является обзором литературы. В ней рассмотрены некоторые аспекты химии пентавалентных актинидов. Отмечается, что важной чертой химического поведения диоксокатионов урана и нептуния является их способность к катион-катионной координации в растворах и кристаллах. Такое поведение в значительной мере определяет свойства растворов и кристаллических соединений этих элементов. Из анализа литературных данных следует, что катион-катионное взаимодействие является важным структурообразующим фактором в случае соединений $Np(V)$, приведены имеющиеся данные по ККВ в соединениях $U(V)$. Вместе с тем отмечается полное отсутствие подобной информации, относящейся к соединениям $Pu(V)$. Рассмотрены причины, обусловившие скудость

препаративной химии пятивалентного плутония и проанализированы имеющиеся немногочисленные данные по соединениям Pu(V). Проанализирована литература по способам получения и устойчивости пятивалентного плутония в водных растворах.

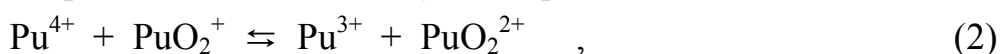
Вторая глава посвящена методической части проведения работы. В ней описаны способы приготовления рабочих растворов плутония, общие подходы к синтезу соединений Pu(V), использовавшиеся методики исследования новых кристаллических соединений и применявшееся в работе оборудование. Особое внимание уделено выбору и подготовке исходных препаратов, приготовлению рабочих растворов, поскольку это обеспечивает проведение корректного изучения химии Pu(V), а также позволяет исключить неоднозначные трактовки получаемых результатов, особенно в отношении устойчивости пятивалентного плутония.

Глава 3. О ПОВЕДЕНИИ ПЛУТОНИЯ(V) И (VI) В КОМПЛЕКСУЮЩИХ СРЕДАХ.

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментов, по изучению поведения плутония(V) и (VI) в комплексообразующих средах. Синтез соединений Pu(V) из водных растворов комплексообразующих реагентов, который являлся одной из основных задач настоящей работы, подразумевает знание его устойчивости в таких средах, а также знание особенностей поведения и Pu(VI), одного из продуктов диспропорционирования, существующего в растворах в виде диоксокатионов, как и пятивалентный плутоний. В этой главе представлены результаты исследований поведения Pu(V) в некоторых комплексообразующих средах, включая электронные спектры поглощения Pu(V) в растворах разного состава, а также новые данные о свойствах Pu(VI), полученные в ходе работы. Устойчивость Pu(V) в разных средах определяется возможностью его диспропорционирования



сопровождаемого последующей реакцией



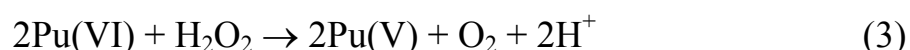
что вызвано близостью потенциалов пар Pu(VI)/(V) , Pu(V)/(IV) и Pu(IV)/(III) . Присутствие комплексообразующих лигандов увеличивает потенциал пары Pu(V)/(IV) , снижает потенциалы пар Pu(VI)/(V) и Pu(IV)/(III) , что приводит к сдвигу равновесия (1) вправо и уменьшению роли реакции (2). В водно-органических растворах положение равновесия (1) зависит и от содержания H_2O , и от наличия H^+ , гидролиза ионов, комплексообразования с анионами. Имеющаяся информация о диспропорционировании Pu(V) в таких средах весьма ограничена и относится преимущественно к оксалат-содержащим средам: так, при диспропорционировании Pu(V) в оксалатных средах реакция (2) не протекает, так как Pu(IV) образует прочные комплексы с анионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В связи с этим представляло интерес исследовать устойчивость Pu(V) в водных растворах других органических кислот. Были рассмотрены ацетат-, формиат-, малонат-содержащие среды. Основным результатом, полученным на этом этапе, следует считать установление факта, что в водных средах, содержащих комплексообразующие лиганды и имеющих значения pH в диапазоне 3 – 5, пятивалентный плутоний, как правило, является кинетически устойчивым, то есть может существовать в растворах определенного состава достаточно долго для формирования твердой фазы и поэтому оказывается возможным подобрать такие условия, при которых синтез кристаллических соединений Pu(V) представляется вполне осуществимым.

Глава 4. СОЕДИНЕНИЯ ПЛУТОНИЯ(V) С АНИОНАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

БИФТАЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПЛУТОНОИЛА.

На этом этапе работы определены условия получения фталатных соединений Pu(V) путем перевода Pu(VI) в пятивалентное состояние в присутствии избытка фталат-ионов ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OOC})_2 = \text{L}$) добавлением H_2O_2 . Последующее введение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ позволило выделить кристаллический $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PuO}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изоструктурный исследованному ранее $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для проведения экспериментов Pu(V) получали из

слабокислых, pH 3-5, растворов перхлората плутонила, которые готовили непосредственно перед работой. Переведение Pu(VI) в пятивалентное состояние в присутствии избытка фталат-ионов осуществляли добавлением расчетного количества пероксида водорода. Предварительно спектрофотометрическим методом (по исчезновению полосы поглощения плутонила в области 830-850 нм) было установлено, что при комнатной температуре 0,001-0,01 М Pu(VI) в 0,05-0,3 М Li₂L очень быстро, за несколько секунд, взаимодействует с H₂O₂ строго по уравнению:



С введением LiHL до 0,2 М реакция несколько замедляется и завершается за 10-15 секунд. С увеличением концентрации Pu(VI) выше 0,015 М заметно растет расход H₂O₂ сверх стехиометрии (3). Так, для полного восстановления 0,025 и 0,035 М Pu(VI) необходимый избыток H₂O₂ составлял ~ 5 и 20% соответственно. Желтый цвет фталатных растворов Pu(VI) после перевода его в Pu(V) полностью исчезает. Однако полученные растворы при стоянии постепенно снова приобретают исходную окраску. Это обусловлено диспропорционированием Pu(V) во фталатных средах по схеме:



Специальные опыты показали, что данный процесс протекает необратимо и не осложнен образованием Pu(III) вследствие связывания четырех- и шестивалентного плутония в прочные фталатные комплексы. Для выбора оптимальных условий синтеза фталатных соединений Pu(V) были получены оценочные данные по скорости его диспропорционирования в растворах, содержащих ионы HL⁻ и L²⁻. Скорость диспропорционирования оценивали по скорости накопления в растворе одного из продуктов реакции – Pu(VI), концентрацию которого определяли спектрофотометрически по максимуму полосы поглощения в ЭСП при 845нм. Типичные кинетические кривые накопления Pu(VI) во фталатных растворах Pu(V) представлены на рис. 1. Они удовлетворительно описываются в соответствии с (4)

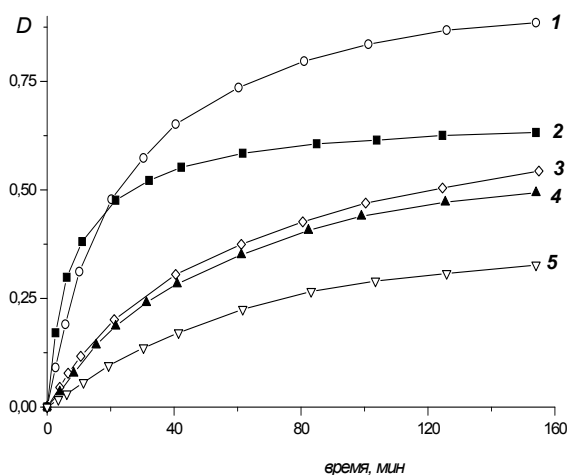


Рис. 1. Рост светопоглощения Pu(VI) во времени во фталатных растворах Pu(V); $\lambda=845$ нм, $l=0,2$ см.

- 1 - $[\text{Pu(V)}]_0=0,028$ М, $[\text{L}^{2-}]=0,14$ М, $[\text{HL}^-]=0,04$ М, $t=25^\circ\text{C}$
- 2 - $[\text{Pu(V)}]_0=0,022$ М, $[\text{L}^{2-}]=0,12$ М, $[\text{HL}^-]=0,14$ М, $t=23^\circ\text{C}$
- 3 - $[\text{Pu(V)}]_0=0,025$ М, $[\text{L}^{2-}]=0,20$ М, $[\text{HL}^-]=0,03$ М, $t=23^\circ\text{C}$
- 4 - $[\text{Pu(V)}]_0=0,022$ М, $[\text{L}^{2-}]=0,23$ М, $[\text{HL}^-]=0,03$ М, $t=25^\circ\text{C}$
- 5 - $[\text{Pu(V)}]_0=0,016$ М, $[\text{L}^{2-}]=0,15$ М, $[\text{HL}^-]=0,02$ М, $t=25^\circ\text{C}$

кинетическим уравнением реакции второго порядка:

$$2d[\text{Pu(VI)}]/d\tau = -d[\text{Pu(V)}]/d\tau = k[\text{Pu(V)}]$$

Значение k при 25°C , $[\text{L}^{2-}] = 0,23$ М и $[\text{HL}^-] = 0,03$ М получено равным ~ 1 л/моль·мин, что близко к величине константы скорости диспропорционирования Pu(V) в 0,1-0,3 М оксалатных растворах с pH ~ 5 и $t = 25^\circ\text{C}$, известной из литературных данных. С ростом концентрации HL^- скорость реакции (4) резко увеличивается (кривая 2). Следовательно, во фталатных, как и в оксалатных растворах, устойчивость Pu(V) к диспропорционированию существенно снижается с уменьшением pH. По-видимому, диспропорционирование плутоноила во фталатных средах протекает аналогично случаю оксалатов.

Основываясь на приведенных выше сведениях о реакциях (3) и (4), синтезы двойных фталатов Pu(V) с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ во внешней сфере выполняли следующим образом. К известному количеству 0,01-0,02 М $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ с pH 3-5 добавляли 0,5 М Li_2L до концентрации 0,1-0,3 М и 0,05 М H_2O_2 из расчета на полное восстановление Pu(VI), которое легко контролируется исчезновением желтой окраски конечного раствора. Затем сразу же вводили

небольшой (5-10%) избыток 0,1-0,2 М $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ сверх эквимольного по отношению к плутонию количества, перемешивали и оставляли на 15-30 минут для кристаллизации осадка. Выход составлял приблизительно 70%.

Методом порошковой рентгенографии установлена изоструктурность дигидрата бифталатного комплекса плутоноила с аналогичным по составу соединением нептуния(V) (Рис.2). Следовательно, строение их одинаково.

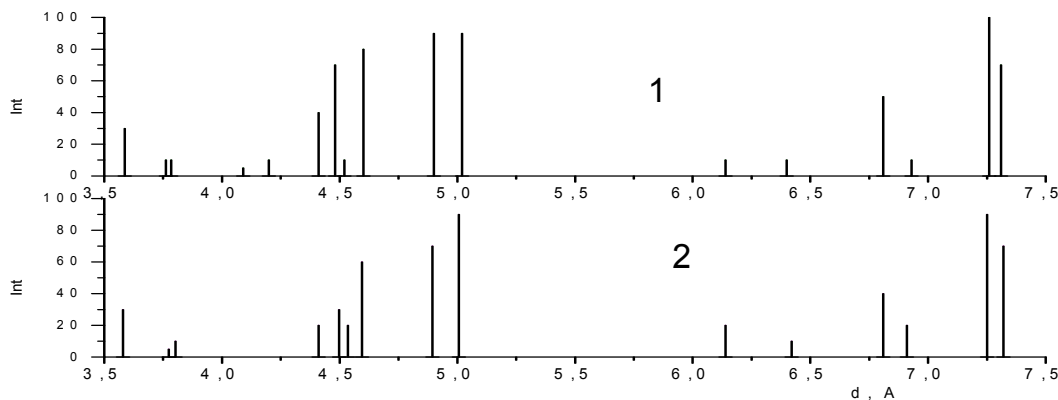


Рис.2 Штрих-дифрактограммы
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

В сухом виде соединение **2** очень устойчиво на воздухе при комнатной температуре. После хранения в течение месяца его порошковая рентгенограмма не изменилась. Растворимость соединения в воде невысокая: после трехчасового контакта с водой в жидкой фазе над осадком было обнаружено 0,4 г/л Pu. В 0,1 М HNO_3 или HClO_4 навески **2** быстро растворяются, образуя бесцветные растворы, в спектрах поглощения которых в начальный момент отсутствуют характерные для Pu(VI) и (IV) узкие полосы. Они появляются лишь спустя некоторое время вследствие диспропорционирования PuO_2^+ в кислых растворах. Термическое поведение комплексов Pu(V) и Np(V) иллюстрируют рис. 3 и 4. Как видно из рис. 3, при нагревании на воздухе **2** вначале обезвоживается в интервале 70-110°C со слабым эндоэффектом около 90°C, а выше 180°C разлагается по сложному механизму, первая стадия которого, очевидно, связана с эндотермическим разложением гексааминкобальта и восстановлением Pu(V) до

четырёхвалентного состояния. В дальнейшем протекает разложение и экзотермическое сгорание органических продуктов деструкции соединения и выше 525°C процесс завершается образованием смеси оксидов PuO_2 и Co_3O_4 .

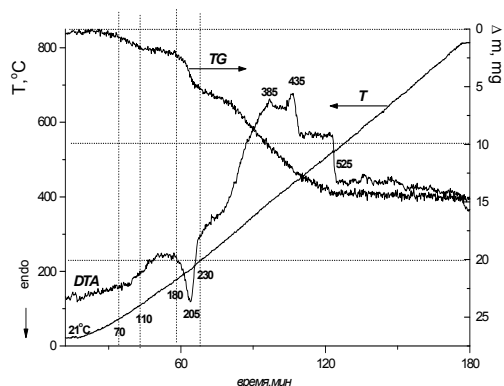


Рис. 3. Схема термического разложения на воздухе $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Навеска 26,057 мг

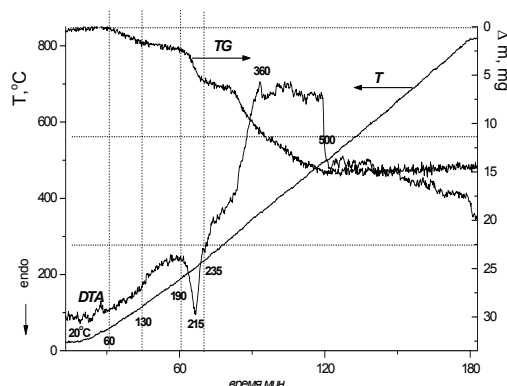


Рис. 4. Схема термического разложения на воздухе $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Навеска 28,206 мг

Для сравнения было изучено термическое поведение **1** (рис. 4), которое отличается лишь более поздним началом эндотермического разложения соединения и завершением всего процесса термолиза к 500°C.

Были выполнены отдельные опыты по получению безводных $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AnO}_2\text{L}_2]$ ($\text{An} = \text{Pu}$ и Np) путем выдержки **2** и **1** в течение ~1 часа около 100°C. В итоге были получены кристаллические продукты, порошковые рентгенограммы которых практически не отличаются от рентгенограмм **2** и **1**. Эти продукты при хранении на воздухе постепенно поглощают влагу, переходя в исходные соединения. Полученные результаты можно объяснить особенностями структуры **1** и **2**. Ранее было установлено, что кристаллическая решетка **1** (и, следовательно, **2**) построена из анионных цепочек $[\text{AnO}_2\text{L}_2]_n^{3n-}$, в которых диоксокатионы соединены мостиковыми фталат-анионами, и экваториальное окружение ионов AnO_2^+ формируют 5 атомов кислорода трех анионов L^{2-} . Молекулы воды не входят в координационное окружение атомов $\text{An}(\text{V})$, они расположены между цепочками и, следовательно, достаточно подвижны. Поэтому легко отщепляются выше 90°C, не нарушая основного мотива структуры.

БИОКСАЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПЛУТОНОИЛА.

Из литературы известно, что Pu(V) в оксалатных растворах хотя и склонен к диспропорционированию, но в определенных условиях достаточно устойчив. Это послужило обнадеживающей предпосылкой для успешного выполнения исследования по выделению PuO_2^+ из водных растворов в виде соединений общего состава $\text{Co(NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 2, 3$ и 5 . Особенность синтеза соединений заключалась в том, что при смешении реагентов происходило образование рыхлого аморфного осадка, в объеме которого, с течением времени (10-60 мин.), формировались хорошо ограненные кристаллы. Во избежание загрязнения конечного продукта малорастворимым оксалатом гексааминкобальта, последний брали с недостатком $\sim 95\%$ от стехиометрического количества. Установлено, что ди- и тригидраты Pu(V) образуются при комнатной температуре, тогда как пентагидрат кристаллизуется на холоду $\sim 0-5^\circ\text{C}$. Следует отметить, что ранее были синтезированы и структурно изучены три- и тетрагидраты оксалатов Np(V) аналогичного состава. В настоящей работе тетрагидрат Pu(V) получен не был. Однако, в сходных условиях, на холоду, был синтезирован пентагидрат Np(V) . При комнатной температуре из раствора выделяется дигидрат Np(V) . Методом РФА установлено, что все соединения PuO_2^+ изоструктурны соответствующим NpO_2^+ аналогам. Это является важным обстоятельством, поскольку позволяет сделать определенные выводы о строении соединений Pu(V) , основываясь на анализе ЭСП соединений Np(V) (рис. 5). Наличие в спектре $\text{Co(NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) интенсивной полосы поглощения свидетельствует о том, что координационным полиэдром атомов нептуния в **3** служит пентагональная бипирамида. Максимум полосы в спектре **3**, расположенный при 995 нм, практически совпадает с полосой ионов $\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$ в растворе, что указывает на отсутствие взаимной координации нептуноил-ионов в кристаллах. Спектр $\text{Co(NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) не содержит такой полосы, что указывает на центросимметричное, вероятно гексагонально-бипирамидальное

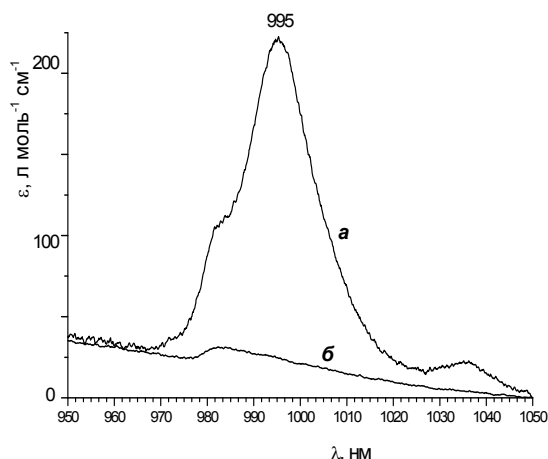


Рис. 5. Электронные спектры поглощения кристаллических
а) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
б) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в KBr

окружение центрального атома в **4**. Изоструктурность тригидратного комплекса Pu(V) аналогичному комплексу Np(V), позволяет заключить, что в его кристаллической решетке PuO_2^+ присутствует в виде димерных анионов $[\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2^{6-}$, в которых центральные атомы имеют пентагонально-бипирамидальное кислородное окружение, что было установлено ранее для $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Одним из интересных результатов, полученных в ходе работы, следует считать синтез монокристаллов соединений Pu(V) и их рентгеноструктурное исследование. Первыми из полученных были монокристаллы $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**). Имеющиеся в литературе данные позволяют сравнить основные межатомные расстояния в димерных комплексных анионах (рис. 6) соединений **5** и **6** (табл.1). Средние расстояния Pu - O в

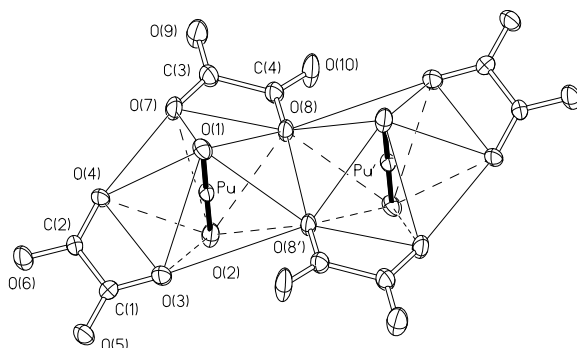


Рис.6. Димерный комплексный анион $[\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2^{6-}$ в структуре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Табл.1. Основные межатомные расстояния (d) в димерных комплексных анионах $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2^{6-}$

Расстояние	d, Å	
	Np	Pu
An-O(1) акс	1.841	1.817
An-O(2) акс	1.835	1.807
An-O(3) экв	2.463	2.431
An-O(4) экв	2.457	2.436
An-O(7) экв	2.447	2.435
An-O(8) экв	2.504	2.476
An-O(8') экв	2.510	2.497
An...An'	4.284	4.226

группе PuO_2 составляют 1.812 Å и 2.455 Å для экваториальных атомов кислорода. В изоструктурном комплексе Np(V) соответствующие средние расстояния равны 1.838 и 2.476 Å. Таким образом, при переходе от **5** к **6** наблюдается практически изотропное уменьшение расстояний An-O . Расстояние Pu...Pu' в **6** также несколько меньше, чем Np...Np' в **5**. Таким образом, фактически имеет место изотропное сжатие структуры при переходе от Np к Pu . Следует отметить, что в случае соединений пятивалентных оксигенированных ионов актинидов проявление этого эффекта отмечено впервые и подтверждено в процессе дальнейшей работы на других примерах.

МОНОМАЛОНАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПЛУТОНОИЛА.

На предыдущих этапах работы катион $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ (ГЭК) был успешно использован в качестве эффективного внешнесферного катиона-осадителя для комплексных фталатных и оксалатных анионов плутоноила. Малонат-ион был выбран для продолжения работы в данном направлении с целью расширить круг кристаллических соединений Pu(V) . В отличие от рассмотренных выше фталатов и оксалатов, только мономалонатные комплексы PuO_2^+ выделены в виде твердых соединений (табл. 2).

Таблица 2. Кристаллографические характеристики соединений мономалонатного комплекса.

СОЕДИНЕНИЕ ($\text{L} = \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$)	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	17.919	7.700	7.777	101.32	1052.2
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	17.891	7.718	7.733	100.55	1049.7
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	17.968	7.702	7.770	101.06	1055.3
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	18.04	7.699	7.708	100.70	1052.0
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{OOCCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17.885	7.703	7.775	101.19	1050.8
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{OOCCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17.805	7.718	7.810	101.48	1051.8
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17.901	7.714	7.798	101.45	1055.4
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.731	7.723	7.934	102.42	1061.0
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{NpO}_2\text{L}]_2\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	18.140	7.705	7.685	100.52	1056.0
$\text{Co(NH}_3)_6[\text{NpO}_2\text{L}]_2\text{OOCCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.812	7.745	7.848	101.59	1060.6

Соединения выделялись с внешнесферными анионами различной природы - неорганическими и органическими из нитрат-, перхлорат-, хлорид- и бромид-содержащих сред, а также из растворов карбоновых кислот. Все соединения изоструктурны друг другу и аналогичным соединениям Np(V). Замена одного неорганического аниона на другой и даже на органический анион любой природы не приводит к существенному изменению порошковых рентгенограмм соединений, индифференцирование которых дает весьма несущественные отличия в параметрах кристаллических ячеек. Объяснение этому заключается в строении соединений. Структуры с нитратом и однозарядным анионом малоновой кислоты были решены на монокристаллах солей нептуния и оказалось, что общим мотивом их структуры являются бесконечные цепи, в которых диоксокатионы координируют по 3 аниона малоновой кислоты (рис. 7). Соединение является координационно-насыщенным: КЧ диоксокатионов равно 6 и координационная емкость лигандов также равна 6. Анионные цепочки связываются между собой

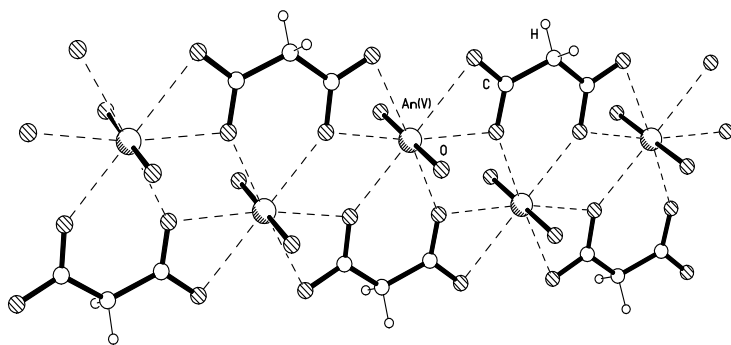


Рис. 7. Анионная цепочка $[AnO_2L]_n^{n-}$ в кристаллических структурах общего состава $Co(NH_3)_6[AnO_2L]_2A \cdot nH_2O$, где An - Np(V), Pu(V) и $L = OOCCH_2COO^-$.

катионами гексааминкобальта, а внешнесферные анионы занимают образованные полости решетки. Как оказалось, этот мотив сохраняется без существенного изменения даже при включении в кристаллическую упаковку и сравнительно крупных анионов Br^- или HL^- . Типичными свойствами этих соединений является относительно медленное их выделение из раствора (что, впрочем, характерно для многих соединений обладающих полимерным строением), хорошая кристалличность и, что более важно для практики,

высокая полнота выделения. Остаточная концентрация плутония в маточном растворе над осадком не превышала $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Двойные малонаты $\text{MPuO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Na}$, NH_4 и Cs .

В рамках систематического изучения новых кристаллических соединений Pu(V) представляло интерес определить возможность, условия синтеза и некоторые свойства соединений $\text{MPuO}_2\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, включая их структурную аналогию с соответствующими солями Np(V) . Решение этих вопросов являлось предметом настоящего этапа работы. Определены условия синтеза и изучены некоторые свойства двойных малонатов Pu(V) состава $\text{MPuO}_2\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{CH}_2(\text{COO})_2$ и $\text{M} = \text{Na}$, NH_4 и Cs . Установлено, что эти соединения изоструктурны ранее полученным аналогичным двойным малонатам Np(V) . В присутствии 0,5-2 моль/л солей соответствующих внешнесферных катионов в качестве высаливателей они выделяются достаточно полно из растворов с $[\text{L}^{2-}] = 0,05\text{-}0,3$ М в форме игольчатых кристаллов, устойчивых при хранении в сухом состоянии не менее 3 недель. Измерены ИК спектры новых синтезированных соединений Pu(V) и изучено их отношение к нагреванию. Порошковые рентгенограммы синтезированных двойных малонатов Pu(V) весьма сходны с рентгенограммами аналогичных соединений Np(V) (рис. 8). Все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии. Из сопоставления результатов индифференцирования (табл. 3) и штрих-дифрактограмм малонатов Pu(V) с изученными ранее соответствующими малонатами Np(V) очевидно, что эти соединения изоструктурны и, следовательно, их составы описываются формулами $\text{NaPuO}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{L}$ и CsPuO_2L соответственно. Этот вывод был подтвержден также анализом соединений на плутоний. В ИК спектрах 7, 8 и 9 (табл. 3) наблюдается заметное влияние внешнесферного катиона на форму и положение полосы ν_{as} ионов PuO_2^+ . Интересно отметить, что по ряду $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cs}^+$ максимум этой полосы заметно смещается в высокочастотную

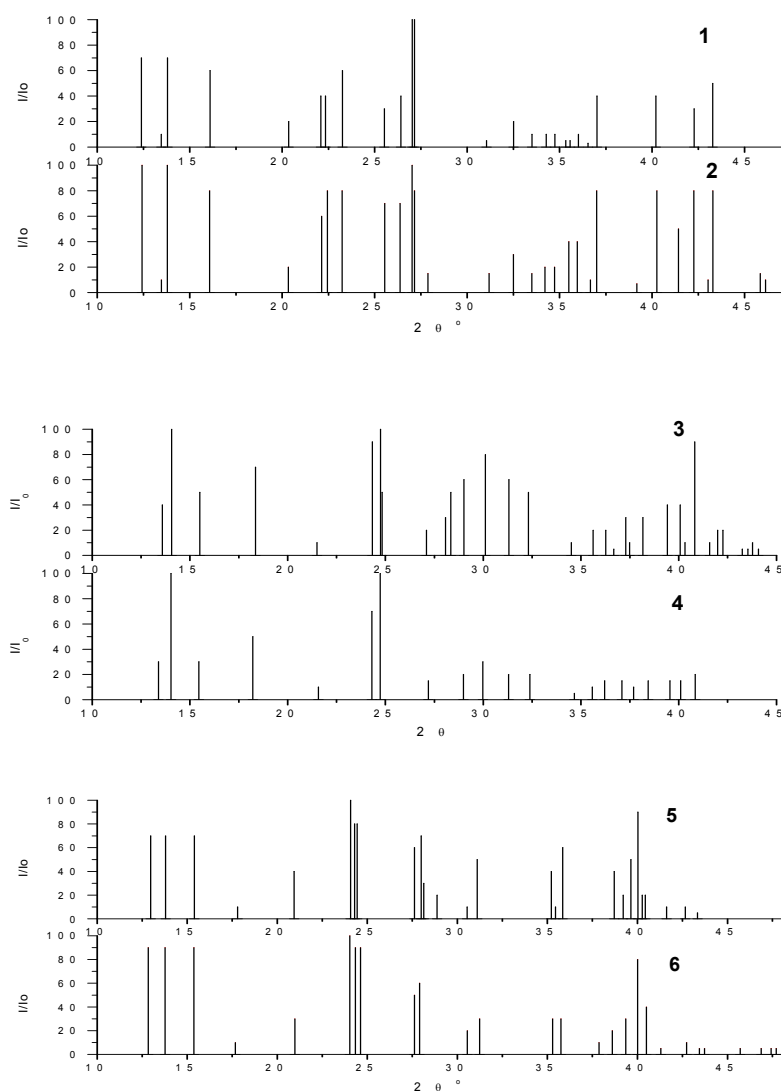


Рис.8. Штрих-дифрактограммы

$\text{NaNpO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1, $\text{NaPuO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2;
 $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2$ – 3, $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2$ – 4;
 $\text{CsPuO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2$ – 5, $\text{CsNpO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2$ – 6.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек $\text{MAnO}_2\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Cs}$; $\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}$, $\text{L} = \text{CH}_2(\text{COO})_2$

Соединение	Параметры элементарных ячеек				$V, \text{\AA}^3$
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, \text{град.}$	
$\text{NaNpO}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.935	7.645	7.968	97.09	781.9
$\text{NaPuO}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	12.916	7.6530	7.9161	96.97	782.5
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{L}$	7.703	13.020	7.704	111.08	720.95
$\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{L}$ (8)	7.650	13.090	7.697	111.22	718.6
CsNpO_2L	9.184	13.636	7.450	101.97	912.7
CsPuO_2L (9)	9.186	13.725	7.4589	101.54	921.4

область ($\nu_{\text{as}}(\text{PuO}_2^+) = 800, 812, 828 \text{ см}^{-1}$, соответственно для **7**, **8** и **9**). Отсюда можно заключить, что внешнесферные катионы образуют с плутоноильными ионами связи, прочность которых ослабевает с увеличением радиуса указанных катионов.

МОНООКСАЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПЛУТОНОИЛА.

Как было показано выше, из свежеприготовленных нейтральных оксалатных растворов Pu(V) добавлением ионов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ можно получить в чистом виде кристаллические соединения биоксалатного комплекса изоструктурные с соответствующими соединениями Np(V). Но в случае нептуноила из литературы известен также ряд производных монооксалатного комплекса $\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$. В структуре многих из них обнаружены катион-катионные связи, образованные за счет взаимной координации соседних ионов NpO_2^+ через “ильный” атом кислорода. Присутствие КК связей в структуре $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ доказано также методами монокристалльной дифрактометрии. В связи с этим представляло интерес синтезировать серию соединений Pu(V) типа $\text{MPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и сравнить их строение с соответствующими солями Np(V). Таким путем становится возможным решить вопрос о наличии КК взаимодействия в структурах некоторых соединений плутоноила.

Синтез $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) осуществлен по следующей методике: свежеприготовленный раствор 0,2 М $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ с pH~4 разбавляли водой в 2-3 раза, после чего к нему добавляли раствор 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ из расчета на мольное отношение $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{PuO}_2^{2+} = 1,3 - 1,7$ и раствор 4 М NaNO_3 до концентрации ~ 0,5 моль/л. Реакционную смесь в пробирке охлаждали до ~0°C, помещая в стакан со льдом и при интенсивном перемешивании добавляли к ней эквимольное по отношению к плутонию количество 0,6 М раствора гидразин-гидрата. Появление осадка наблюдалось уже через 3-5 минут после восстановления $\text{Pu(VI)} \rightarrow \text{Pu(V)}$, однако осаждение продолжалось в течение 40-60 минут в зависимости от взятой исходной концентрации

плутония. Впоследствии было установлено, что осаждение ускоряется при введении затравки – ранее полученного кристаллика $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Также затравка может быть приготовлена добавлением к капле кристаллизующего раствора 1-2 капель этанола.

Нагревание **10** приводит к его ступенчатому обезвоживанию с последовательным образованием моногидрата (при $75-80^\circ\text{C}$) и безводной соли ($150-160^\circ\text{C}$). Порошковой рентгенографией установлена изоструктурность три- и моногидратов плутоноила с соответствующими аналогами $\text{NaNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и определены параметры элементарных ячеек $\text{NaNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3, 1$ (табл.4). На основе результатов

Таблица 4. Кристаллографические характеристики $\text{NaAnO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3, 1$, An = Np, Pu

Соединение	Параметры элементарных ячеек						$V, \text{\AA}^3$
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	
$\text{NaNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.69	8.54	10.42	76.2	81.7	71.7	466
$\text{NaNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.310	10.852	9.165	101.33	113.31	98.07	809.0
$\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.669	8.430	10.442	76.36	80.36	72.36	459.6
$\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.232	10.787	9.108	101.49	113.33	98.01	792.0

рентгенофазового анализа и анализа электронных и ИК спектров кристаллических соединений нептуноила и плутоноила впервые сделан вывод о наличии катион-катионных связей в синтезированных комплексах $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 0$).

В структуре соединений типа $\text{MNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $M = \text{K}, \text{NH}_4$ и Cs также ранее было обнаружено КК взаимодействие «ильных» катионов, а в случаях $M = \text{NH}_4$ и Cs его наличие подтверждено рентгеноструктурным анализом. С учетом этого представляло интерес получить новые соединения плутоноила типа $\text{MPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и изучить их строение. В настоящем разделе диссертации приведены сведения по синтезу, свойствам и строению двойных монооксалатов Pu(V) с ионами NH_4^+ и Cs^+ во внешней сфере. Синтез $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осложнен высокой растворимостью соединения, медленной скоростью кристаллизации и склонностью Pu(V) к

диспропорционированию. Были предприняты многочисленные попытки синтеза в различных условиях, но выход $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не превышал 25%. Кроме того, как видно из рис.9, на рентгенограмме конечного продукта

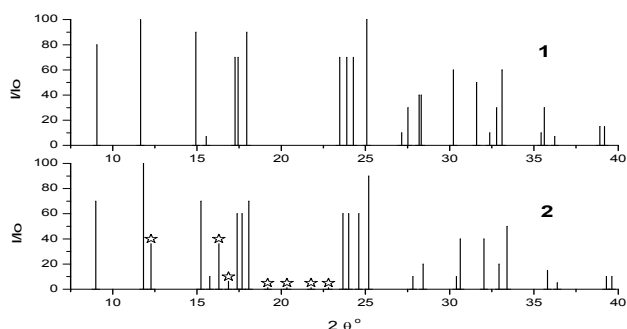


Рис. 9. Штрих-дифрактограммы $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ (1) и продукта синтеза комплексного монооксалата плутоноила (2). Звездочкой обозначены рефлексы примесной фазы.

присутствуют рефлексы примесной фазы. Тем не менее, основной фазой, несомненно, является $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$, поскольку ее рефлексы убедительно коррелируют с рефлексами $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$. Весьма сходными оказались и ИК спектры этих соединений Np(V) и Pu(V) и, в частности, вид и положение полос антисимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{AnO}_2^+)$: обе полосы расщепляются на две компоненты с максимумами при 804 см^{-1} и при 792 см^{-1} в случае нептуния и 796 см^{-1} в спектре плутоноильного соединения.

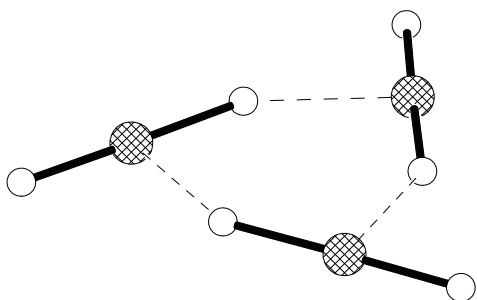


Рис.10. Основа структуры $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ – триядерные циклические группы взаимно координированных PuO_2^+

Это еще раз свидетельствует об идентичности кристаллического строения $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ и нептуноильного аналога и, следовательно, о наличии в структуре $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ моновалентного КК взаимодействия группировок PuO_2^+ по типу, изображенному на рис. 10. Получение кристаллического $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обладающего меньшей растворимостью по сравнению с аммониевой солью, удалось осуществить в чистом виде без больших осложнений. Порошковая рентгенограмма,

влажных кристаллов оказалась хорошего качества и была проиндицирована в ромбической сингонии (табл. 5). Часть кристаллов была растворена в 0,4 М HClO_4 для спектрофотометрического наблюдения за накоплением Pu(VI) в

Таблица 5. Кристаллографические характеристики $\text{MAnO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Cs}$; $\text{An} = \text{Np, Pu}$

Соединение	Параметры элементарных ячеек						$V, \text{\AA}^3$
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	
$\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$	11.309	11.309	11.666	90	90	120	1292
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$	11.367	11.367	11.820	90	90	120	1322
$\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.9881	10.737	8.268	90	90	90	1064
$\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$	11.790	11.790	11.726	90	90	120	1411
$\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8.9499	12.055	8.861	90	105	90	923

растворе вследствие диспропорционирования плутоноила. Последнее протекало с ожидаемой для выбранных условий скоростью, что подтвердило пятивалентное состояние плутония в полученных кристаллах. Вопреки ожиданию, порошковые рентгенограммы $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ранее полученного $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказались различными (табл. 5). Порошковая рентгенограмма $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ была проиндицирована в гексагональной сингонии с параметрами ячейки близкими к параметрам $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, цезиевые соли монооксалатных комплексов нептуноила и плутоноила, выделяющиеся из растворов в сходных условиях, оказываются не изоструктурными между собой. Кроме того, интересно отметить, что в случае нептуноила цезиевая и аммониевая соли, кристаллизующиеся из растворов с соответствующей концентрацией оксалат-ионов, имеют сходное строение, чего не наблюдается в случае плутония(V). Из табл. 5 видно, что в этих случаях выделяются различные кристаллические соединения, имеющие разное строение. Более того, дальнейшие опыты показали, что кристаллы $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при высушивании на воздухе при комнатной температуре легко переходят в другую кристаллическую фазу $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющую специфическую порошковую рентгенограмму, отличную от рентгенограмм и

$\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$. Кристалличность дегидратированного продукта позволила проиндифицировать его порошковую рентгенограмму в моноклинной сингонии. Существенное отличие строения гекса- и тетрагидратов от $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ нельзя объяснить тем, что $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ синтезировали только при комнатной температуре, в то время как выделение соединений Pu(V) осуществляли около 0°C . Как показали дополнительные эксперименты, осаждение $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как из растворов, нагретых на кипящей водяной бане, так и охлажденных в стакане со льдом привело к получению одного и того же соединения $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$. Изотермическим нагреванием $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (110°C , 20 час.) был получен дигидрат. Однако, рентгенографическая идентификация полученного продукта оказалась невозможной т.к. соединение оказалось в значительной степени аморфизированным. Несмотря на это, слабые рефлексы рентгенограммы $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ все же позволяют однозначно утверждать, что это соединение не является изоструктурным аналогом ни одного из описанных выше соединений. ИК спектры разных кристаллогидратов цезиевых солей плутоноила и нептуноила заметно различаются друг от друга, что отражает особенности их строения. Однако, во всех соединениях полосы антисимметричных валентных колебаний ν_{as} группировок PuO_2^+ и NpO_2^+ заметно уширены и состоят из нескольких компонент. Это следует рассматривать как указание на наличие КК связей в структуре данных соединений. Судя по положению, характеру уширения и расщепления указанных полос, можно предполагать, что в соединениях $\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ионы NpO_2^+ и PuO_2^+ выступают при образовании КК связей как монодентатные лиганды, а в $\text{CsPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ плутоноил-ионы, возможно, образуют сетчатую систему КК связей, что, впрочем, нуждается в дополнительном подтверждении.

Важным итогом описанного в главе 4 этапа работы являются впервые полученные экспериментальные данные, показывающие важную роль КК связей плутоноил-ионов при формировании структур кристаллических

соединений. Обнаружены два типа моодентатной взаимной координации PuO_2^+ ионов: цепочечная и в виде тримеров. Кроме того, из полученных результатов следует, что важный вклад в формирование кристаллической структуры и, в частности, в формирование систем КК связей вносит природа внешнесферного катиона.

Глава 5. СУЛЬФАТНЫЕ и АЦЕТАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛУТОНИЯ(V).

Сульфатные и ацетатные соединения Pu(V) к началу настоящего исследования в литературе описаны не были. Вместе с тем их синтез и определение структурной аналогии с соединениями Np(V) представляет существенный научный интерес. Ранее катион-катионное взаимодействие нептуноил-ионов было обнаружено в кристаллах простых формиатов, ацетатов, сульфатов нептуния(V). В связи с этим представляло интерес установить, имеет ли место подобное явление в случае аналогичных соединений Pu(V) . В пятой главе диссертации изложены результаты предпринятых с этой целью исследований.

Из сульфатных соединений Pu(V) успешным был только синтез кристаллической соли бисульфатного комплекса Pu(V) состава $\text{Co(NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом РФА установлено, что соединение является изоструктурным с $\text{Co(NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11), и поэтому

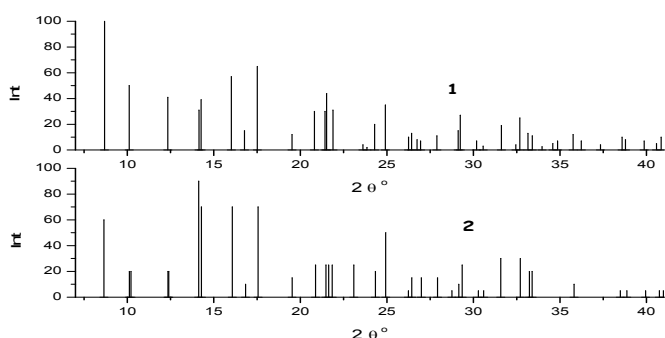


Рис. 11. Штрих-дифрактограммы
1 - $\text{Co(NH}_3)_6\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
[JSPDS 77-0804]
2 - $\text{Co(NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

основным элементом их кристаллических решеток являются бесконечные анионные ленты $[\text{AnO}_2(\text{SO}_4)_2]_n^{3n-}$. В этих лентах катионы PuO_2^+ в экваториальной плоскости содержат 5 атомов кислорода от одной

бидентатной и трех тридентатно-мостиковых сульфатных групп. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$, $Z = 4$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 17.385 \text{ \AA}$, $b = 7.1339(7) \text{ \AA}$, $c = 12.533(1) \text{ \AA}$. Получение соединения $\text{Cs}_3\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по методике синтеза аналогичного соединения Np(V) , $\text{Cs}_3\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оказалось невозможным. Дело в том, что плутониевая соль, как и нептуниева, кристаллизуется медленно и только при достаточно высокой концентрации An(V) . В подобных условиях Pu(V) не образует $\text{Cs}_3\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а диспропорционирует с выделением аморфного гидроксида Pu(IV) . На втором этапе исследования была выполнена серия опытов по синтезу соединений Pu(V) типа $(\text{PuO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из водно-спиртовых сред, из которых Np(V) можно легко выделить в виде кристаллического продукта состава $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако независимо от условий синтеза во всех случаях получались конечные продукты в виде рентгеноаморфных порошков, содержащих значительное количество гидратированного диоксида плутония. Кристаллическое соединение $(\text{PuO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изоструктурное $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, к сожалению, синтезировать не удалось. Причиной этого, по-видимому, служит тот факт, что в структуре $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ присутствует система КК связей, в которой половина ионов NpO_2^+ координирована к соседним нептуноилам через оба “ильных” атома кислорода. По-видимому, роль бидентатного лиганда при образовании КК связей для ионов PuO_2^+ не характерна. Данное заключение, отчасти, нашло подтверждение и в некоторых последующих экспериментах, описанных ниже.

Получение и изучение новых комплексных ацетатов Pu(V) и Np(V) .

В литературе имеются сведения о некоторых свойствах моноацетатов Np(V) $\text{NpO}_2\text{Ac} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{NpO}_2)_2(\text{Ac})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, и триацетатных комплексных анионов $\text{NpO}_2\text{Ac}_3^{2-}$ с ионами Cs^+ или Ba^{2+} , $\text{PuO}_2\text{Ac}_3^{2-}$ с Cs^+ , а также смешанного соединения $\text{Na}_4\text{NpO}_2\text{Ac}_3\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$). Ацетатные соединения Pu(V) практически не изучены. Вместе с тем возможность их синтеза, исследование строения и свойств представляют

определенный интерес для выявления закономерностей в условиях получения и структурах однотипных координационных соединений $An(V)$ в зависимости от порядкового номера актинида. Этому вопросу посвящен настоящий раздел диссертации. На первом этапе работы была проведена серия экспериментов, направленных на выяснение возможности и условий синтеза моноацетатов $Pu(V)$ - кристаллических соединений, аналогичных $NpO_2Ac \cdot nH_2O$. Однако опыты были безуспешными. Независимо от концентрации $Pu(V)$ в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ М, избытка ионов Ac^- в мольном отношении к плутонию 2 - 30 и температуры в интервале 0 - 40°C выделения из растворов соединений $Pu(V)$ не наблюдалось. Такой результат можно объяснить весьма высокой растворимостью моноацетатов плутоноила или меньшей скоростью их кристаллизации по сравнению со скоростью диспропорционирования $Pu(V)$ в указанных условиях. Более успешными оказались опыты по синтезу солей триацетатного комплекса плутоноила. Для осаждения последнего были опробованы катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} и $Co(NH_3)_6^{3+}$. Положительные результаты были получены только в случае бариевой и стронциевой солей. Разработаны оптимальные методики синтеза двойных ацетатов $Pu(V)$ и $Np(V)$ состава $BaPuO_2Ac_3 \cdot 2H_2O$ и $SrAnO_2Ac_3 \cdot 3H_2O$ с $An = Pu$ и Np . В сухом состоянии соединения устойчивы при длительном хранении и не гигроскопичны. Полученные соли плутоноила и нептуноила аналогичного состава изоструктурны. Основываясь на результатах анализа ЭСП соединений $Np(V)$, сделаны выводы о характерных чертах строения соединений и нептуния и плутония, а именно о том, что координационным полиэдром центральных атомов в соединениях является гексагональная бипирамида, образованная атомами кислорода диоксокатионов и ацетат-ионов. Сделанный вывод подтвержден структурным исследованием монокристаллов. Важным результатом, полученным на данном этапе работы, является то, что по разработанной методике удалось получить монокристаллы соединения $SrPuO_2Ac_3 \cdot 3H_2O$, пригодные для рентгеноструктурного исследования. Специально, для сравнения были

синтезированы монокристаллы $\text{SrNpO}_2\text{Ac}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что основой структуры соединения является трехмерный каркас, образованный анионами триацетатного комплекса плутоноила $[\text{PuO}_2\text{Ac}_3]^{2-}$ (рис. 12). Координационным полиэдром плутония в этом соединении действительно является гексагональная бипирамида, образованная атомами кислорода ацетат-групп. Именно эта особенность строения отчетливо проявляется в ЭСП кристаллов, в котором, в соответствии с правилом Лапорта,

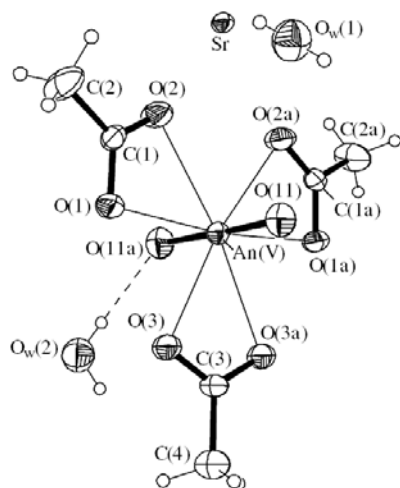


Рис. 12. Фрагмент структур $\text{SrAnO}_2\text{Ac}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ An= Np, Pu.

[Чарушникова И. А., Крот Н. Н., и др. Кристаллическая структура двойных ацетатов $\text{SrAnO}_2(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, An= Np(V), Pu(V). // Радиохимия. 2007. Т.49(4). С. 296-299.]

практически исчезает интенсивная $f-f$ -полоса поглощения. Как и в случае первого из синтезированных монокристаллов соединения Pu(V) - монокристалла тригидрата комплексной соли биоксалатного комплекса плутоноила (гл.4), и в этом случае наблюдается проявление эффекта «актинидного сжатия». Он особенно заметен в уменьшении аксиальных расстояний в диоксокатионе при переходе от Np к Pu. Изменение же экваториальных расстояний в значительной степени определяется природой лигандов.

Глава 6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Pu(V).

Отдельным направлением исследования было изучение ЭСП кристаллических соединений плутония(V). Ранее было показано, что в случае кристаллических соединений нептуния(V) ЭСП могут служить удобным инструментом для получения информации об их строении. Сравнение ЭСП кристаллических соединений Np(V) с установленной независимым методом

структурой со спектрами соответствующих комплексов в растворах позволило сформулировать закономерности, на основе которых можно определять такие важные особенности строения твердых соединений, как: степень кристалличности, симметрия координационного полиэдра (КП) центрального атома, наличие и характер взаимной координации ионов нептуноила, присутствие кристаллографически неэквивалентных атомов Np в кристаллической решетке. Все эти факторы, существенным образом влияют на интенсивность, положение максимума и расщепление основной полосы поглощения нептуноил-ионов, которая в случае аква-иона Np(V) имеет максимум при 980 нм. Наряду с систематическим изучением ЭСП кристаллических соединений Np(V), имеются работы, посвященные изучению ЭСП соединений америция(III) и плутония(VI). ЭСП твердых соединений Pu(V) в литературе не описаны. К настоящему этапу работы был накоплен достаточно большой материал по синтезу новых кристаллических соединений Pu(V). Некоторые из них были изучены методом монокристаллической дифрактометрии, строение других, по данным рентгенофазового анализа, оказалось аналогичным строению соответствующих соединений Np(V). Наличие таких данных позволяет проверить эффективность измерения и анализа ЭСП кристаллических соединений Pu(V) как метода предварительного изучения некоторых их структурных характеристик. Для проведения спектрофотометрических измерений были выбраны соединения плутония(V) с известными структурными характеристиками: $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2$ (III), $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{PuO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV) и $\text{SrPuO}_2(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (V).

В спектре плутоноила можно выделить две области относительно интенсивных полос поглощения в районах 570 и 1150 нм. На рис.13 видно, что в ЭСП оксалатного (I) и фталатного (II) соединений интенсивность, положение и расщепление основных полос поглощения изменяются мало по сравнению с гидратированными ионами PuO_2^+ . Как было установлено, в этих

соединениях центральный атом находится в пентагонально-бипирамидальном кислородном окружении. Отсюда следует вывод, что в ЭСП кристаллических соединений Pu(V) в отсутствие центра симметрии координационного полиэдра положение и интенсивность полос $f-f$ переходов, как и в случае Np(V), сохраняются без значительных изменений.

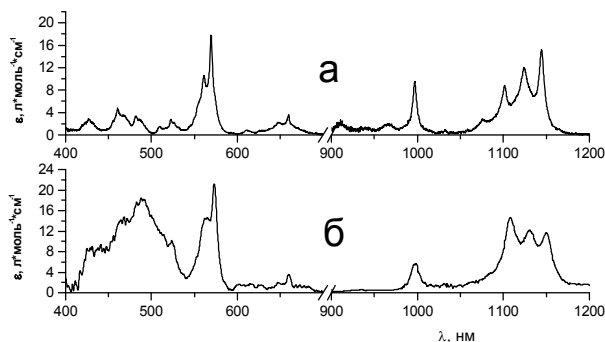


Рис.13. ЭСП кристаллических соединений

а - $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**I**)

(11,753мг / 203 мг KBr),

б - $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(**II**) (21,903мг / 212 мг KBr)

Широкая полоса с максимумом около 475 нм в случае **II** обусловлена поглощением ионов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Иная картина наблюдается в ЭСП соединений **III** - **V**, (рис. 14) в которых КП центрального атома служат слабо искаженные гексагональные бипирамиды. В этом случае узкие полосы Pu(V) сильно ослабляются или исчезают практически полностью.

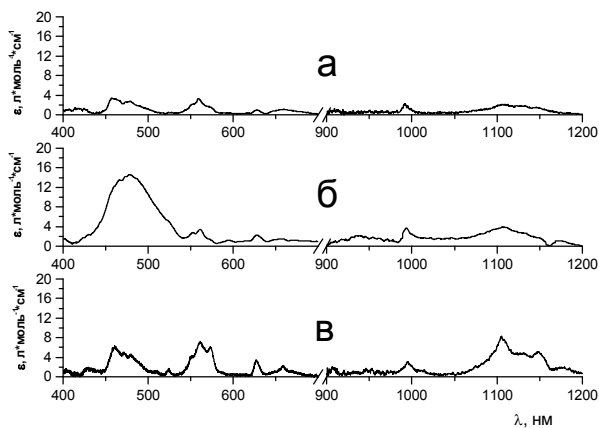


Рис.14. ЭСП кристаллических соединений:

а - $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2$ (**III**)

(12,311мг / 200 мг KBr),

б - $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{PuO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(**IV**) (12,767мг / 212 мг KBr),

в - $\text{SrPuO}_2(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**V**)

(9,188мг / 148 мг KBr).

Поглощение в диапазоне 400-500 нм в спектре **IV** обусловлено теми же причинами, что и в спектре **II**. Таким образом, по результатам измерения ЭСП новых соединений Pu(V) оказывается возможным судить о симметрии КП центрального атома. Следовательно, как и в случае пятивалентного

нептуния, ЭСП соединений Pu(V) также несут в себе важную информацию об их кристаллическом строении.

Важным вопросом координационной химии актинидов является вопрос определения чисел гидратации ионов AnO_2^+ и AnO_2^{2+} . ЭСП могут служить удобным и эффективным инструментом для получения ответа на этот вопрос. Так, ранее мы показали возможность определения чисел гидратации и сольватации катионов NpO_2^+ и PuO_2^{2+} из анализа их ЭСП в растворах и кристаллических соединениях. Подобная информация, касающаяся PuO_2^+ , в литературе отсутствует. В связи с этим особо следует остановиться на сопоставлении ЭСП кристаллических соединений Pu(V) и их растворов. Как

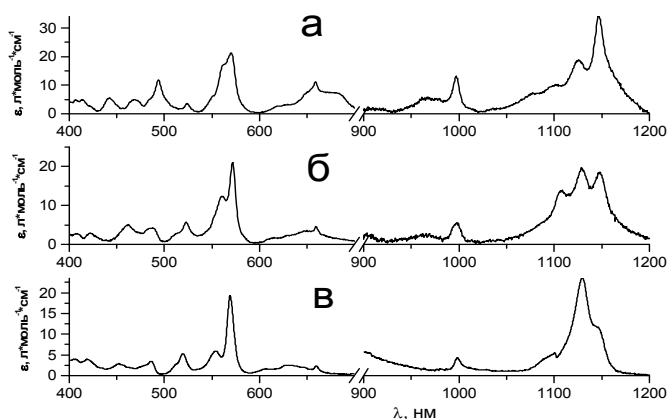


Рис. 15. ЭСП PuO_2^+ в нейтральных водных растворах:

а - раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М PuO_2ClO_4 / 1,5 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$,

б - раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М PuO_2ClO_4 / 2М $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$,

в - раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М PuO_2ClO_4 .

видно на рис. 13 и 15, ЭСП кристаллических фталатных и оксалатных соединений Pu(V) и ЭСП плутоноил-ионов в нейтральных водных растворах в присутствии даже больших избытков фталат- и оксалат-ионов различаются несущественно.

В табл. 6 для сравнения приведены значения максимумов, а на рис. 13 и 15 можно проследить характер изменения вида полос поглощения. Из этих данных следует, что не происходит принципиальных изменений в спектре Pu(V) при переходе от растворов к указанным кристаллическим соединениям. С другой стороны спектры растворов различного состава весьма близки друг к другу, включая спектр нейтрального перхлоратного раствора плутоноила. Так, при переходе от ЭСП $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л перхлоратного раствора Pu(V) к спектру раствора с той же концентрацией Pu(V) ,

Таблица 6. Положение максимумов наиболее интенсивных полос поглощения в ЭСП растворов и кристаллических соединений Pu(V).

Образец	$\lambda_{\text{макс}}$, нм					
раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М PuO_2ClO_4 / $2\text{M Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$	562	572	999	1107	1129	1148
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{II})$	563	573	998	1108	1131	1150
раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М PuO_2ClO_4 / $1,5$ М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	560	570	995	1102	1124	1147
$\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{I})$,	561	570	997	1102	1124	1144
раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М PuO_2ClO_4	562	572	999	1107	1129	1148

содержащего до 1,5 моль/л $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или 2 моль/л $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ и к ЭСП кристаллических **I** и **II** вид и интенсивность полос поглощения, с максимумами около 570 нм и в интервале 1050-1150 нм в целом сохраняются без существенных изменений. Имеет место лишь некоторое различие относительной интенсивности компонент полос в этих диапазонах, однако суммарные интенсивности этих полос (силы осцилляторов) остаются приблизительно одинаковыми. Неизменность основных черт спектров рассмотренных кристаллических соединений Pu(V) и спектров гидратированных ионов плутоноила свидетельствует об одинаковой симметрии лигандного окружения атомов плутония в том и другом случаях. Но в оксалатных и фталатных комплексах координационным полиэдром (КП) атома плутония и в растворах, и в кристаллах служит пентагональная бипирамида. Следовательно, аналогичный КП центрального атома присутствует и в гидратированном ионе PuO_2^+ , то есть в его экваториальной плоскости расположено 5 молекул воды. Поэтому имеющиеся в литературе данные, полученные спектроскопией EXAFS, о числе гидратации плутоноила, равном 4 вызывают большое сомнение. Действительно, если бы координационное число плутоноила в растворах составляло 4, то следовало бы ожидать, что КП будет центросимметричная тетрагональная бипирамида. Но в этом случае, в соответствии с правилами Лапорта, электронные переходы внутри f - f -оболочки, обуславливающие наличие узких полос поглощения в электронном спектре, являются запрещенными, и, как следствие, такие полосы не должны проявляться в спектре. Незначительные

отклонения от centrosymметричной конфигурации КП атома Pu, как это наблюдалось на примере соединений III – V, приводят к появлению полос лишь весьма слабой интенсивности, с молярным коэффициентом поглощения ϵ на уровне нескольких единиц, тогда как переход к структурам с неcentrosymметричной пентагонально-бипирамидальной конфигурацией КП плутония (соединения I и II) приводит к увеличению ϵ на порядок, до нескольких десятков единиц.

Таким образом, на основе анализа ЭСП кристаллических соединений Pu(V) с известным строением и из сравнения их с ЭСП водных растворов плутоноил-ионов можно с уверенностью констатировать, что координационное число гидратированных ионов PuO_2^+ равно 5.

Глава 7. СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Pu(V).

Интересным направлением работы оказался синтез и исследование смешанно-лигандных соединений. В ходе выполнения работы по осаждению комплексных анионов $\text{NpO}_2\text{CH}_3\text{COO}_3^{2-}$ и $\text{PuO}_2\text{CH}_3\text{COO}_3^{2-}$ крупными двухзарядными катионами было обнаружено, что при добавлении к растворам Np(V) в 1-2 М LiAc небольшого избытка 0,25 М bipy·2HAc (bipy = 2,2'-бипиридин, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) выделяются кристаллические осадки, в которых bipy не является внешнесферным катионом, а выступает в роли молекулярного лиганда. Последний замещает 2 иона Ac^- в координационной сфере NpO_2^+ и образует комплекс $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I). По составу он относится к описанному в литературе типу бипиридиновых соединений $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ и $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшие эксперименты показали, что наряду с I можно синтезировать также соединения $\text{AnO}_2(\text{bipy})\text{OOCH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где An=Np или Pu. Этот раздел диссертации посвящен детальному описанию синтеза, состава и важнейших свойств таких соединений.

Методика синтеза $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II) была разработана на основе результатов предварительных опытов с различными концентрациями

реагентов. Определение химического состава **II** после сушки осуществляли анализом его на Np весовым методом (прокаливанием до NpO_2) и формиат-ионы титрованием щелочью фильтратов, которые получали пропусканием растворов анализируемых проб в водно-спиртовой смеси 2:1 через колонку с катионитом в Н-форме, предварительно отмытым водой до нейтральной реакции. Результаты анализов подтвердили состав, описываемый формулой $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCH}\cdot\text{H}_2\text{O}$: экспериментально найдено NpO_2 54.56 и 55.35% ; и HCOO^- 9.20 и 9.10%, тогда как расчетные величины для $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ составляют, соответственно: NpO_2 -55.12% и HCOO^- - 9.1%. Порошковая рентгенограмма **II** в сухом состоянии оказалась существенно отличной от рентгенограммы влажного осадка. Следовательно, первоначально из раствора выделяется не моногидрат **II**, а другое соединение, $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n>1$, которое в процессе промывки спиртом и сушки переходит в кристаллический моногидрат.

Приготовление комплекса $\text{PuO}_2(\text{bipy})\text{OOCH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**III**), аналогичного **II**, осложнено малой скоростью выделения соединения из разбавленных растворов и увеличением склонности плутоноила к диспропорционированию при возрастании его концентрации. Принимая во внимание эти обстоятельства, для синтеза **III** была выбрана следующая методика: отбирали известный объем 0.14 М $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$, разбавляли водой в ~2 раза и добавляли NH_4OOCH до концентрации ~1 М. Конечная концентрация плутония составляла 0.04-0.06 М. Затем вводили эквимольное (по отношению к плутонию) количество N_2H_4 и через несколько секунд 1.2-1.5-кратный избыток 0.5-1 М $\text{bipy}\cdot\text{HOCH}$, а также небольшую затравку **II**, либо ранее полученного образца **III**. В процессе периодического перемешивания вначале появлялся рыхлый осадок, который спустя 5-10 минут переходил в мелкокристаллический продукт светло серого цвета. После коагуляции осадок отделяли фильтрацией под вакуумом, промывали наибольшим количеством охлажденной водно-спиртовой смеси 1 : 2 и высушивали. Порошковые рентгенограммы полученных таким образом образцов

оказались сходными с рентгенограммами **II**. Очевидно, что эти соединения изоструктурны и имеют аналогичный состав. Дополнительно состав **III** был проверен весовым анализом соединения на плутоний (прокаливанием до PuO_2): взято от разных образцов, мг: 3.563 и 4.387. Найдено PuO_2 , %: 56.73 и 57.02. По расчету для $\text{PuO}_2(\text{bipy})\text{OOCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ содержание PuO_2 составляет 55.31 %. Незначительное завышение содержания PuO_2 в образцах **III** можно объяснить присутствием в них примеси гидроксида Pu(IV) , образующегося в результате диспропорционирования Pu(V) в ходе синтеза. Эта примесь мала и находится в аморфном состоянии. Поэтому она практически не отражается на качестве порошковых рентгенограмм, ИК и электронных спектров **III**. Многочисленные попытки синтеза комплексов bipy с ацетатом Pu(V) по методике, сходной с получением **III**, оказались безуспешными. В ходе этих экспериментов изменяли концентрацию реагентов, температуру, время выдержки растворов и вводили затравку **I**. Однако, во всех случаях получали сероватые растворы, которые постепенно приобретали коричневатый цвет. Затем из растворов выпадал светло коричневый рентгеноаморфный осадок, по-видимому, гидроксида или основного формиата Pu(IV) . Очевидно, ацетат Pu(V) по сравнению с Np(V) образует с bipy соединение иной природы, обладающее более высокой растворимостью или очень малой скоростью осаждения. В итоге диспропорционирование Pu(V) становится доминирующим процессом, определяющим природу формирующихся осадков.

В ЭСП соединений **I** и **II**, присутствуют узкие интенсивные полосы в ближайшей ИК области, как и в спектре гидратированных ионов NpO_2^+ . Следовательно, координационными полиэдрами в **I** и **II** служат пентагональные бипирамиды. С другой стороны, максимумы полос поглощения в спектрах кристаллических **I** и **II** находятся при 997.5 и 997 нм, соответственно, т.е. существенно сдвинуты в длиноволновую область по сравнению водными растворами этих соединений. Величины сдвигов, равные ~16 и ~14 нм, свидетельствуют о присутствии в структурах указанных

соединений КК связей, обусловленных монодентатной взаимной координацией ионов NpO_2^+ через “ильные” атомы кислорода. К сожалению, разновидность системы КК связей в структурах **I** и **II** из результатов спектрофотометрических измерений определить нельзя. Для этого необходимо рентгеноструктурное исследование кристалла. В электронном спектре поглощения кристаллов **III** тоже присутствуют узкие, хотя и малоинтенсивные полосы f - f -переходов, аналогичные по положению и интенсивностям полосам в спектре гидратированных ионов PuO_2^+ . Этот факт согласуется с заключением о том, что отмеченные выше закономерности во взаимосвязи спектров поглощения твердых соединений Np(V) и их структуры, сохраняют свою силу и для соединений Pu(V) . Таким образом можно заключить, что в новых соединениях $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), и изоструктурных $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) и $\text{PuO}_2(\text{bipy})\text{OOCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**) имеет место КК взаимодействие ильных катионов, тогда как в описанных в литературе комплексах сходной природы $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ и $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, КК связей нет. По-видимому, это связано с присутствием в координационном полиэдре нитратного и роданидного комплексов молекул воды, которые обычно заметно ослабляют КК взаимодействие. В связи с этим не исключено, что в структурах первоначально кристаллизующиеся высших гидратов бипиридиновых комплексов ацетата и формиатов An(V) КК связи отсутствуют. В дальнейшем было установлено, что при замене формиат- и ацетат-ионов на пропионат-ионы условия образования бипиридиновых комплексов Np(V) и Pu(V) и их свойства становятся заметно иными. Так, в ходе синтеза $\text{AnO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}$) непосредственно из раствора выделяются моногидраты, которые в обоих случаях не подвержены обезвоживанию при высушивании. Бипиридиновые комплексы пропионатов Np(V) и Pu(V) по характеру выделения, строению и свойствам весьма близки друг к другу и существенно отличаются от комплексов формиатов и ацетатов нептуноила и плутоноила. В частности, в их структуре отсутствует КК

взаимодействие. Однако, судя по характерным изменениям в ЭСП $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, происходящим при высокотемпературном обезвоживании соединения (рис 16), потеря воды приводит к такой перестройке структуры соединений, при которой образуются КК связи между нептуноил-ионами. Интересно отметить, что несмотря на достаточно высокую температуру дегидратации и продолжительную выдержку, образующееся соединение хорошо закристаллизовано. На это указывает незначительное уширение полосы поглощения 1000 нм и это подтверждается весьма отчетливой порошковой рентгенограммой.

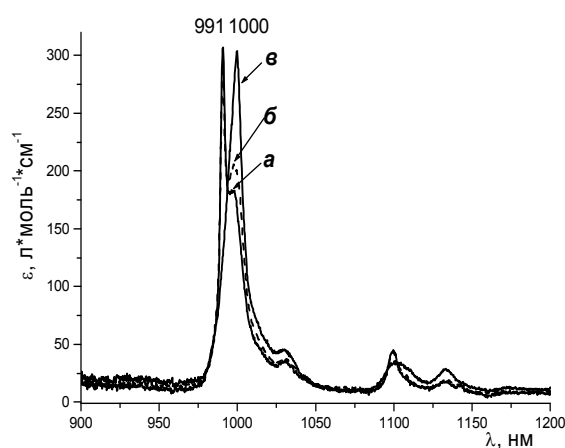


Рис. 16 Изменение ЭСП $\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,366мг/ 183 мг KBr (плавл.)) в ходе термической дегидратации соединения
а – 95°C, 4 часа
б – 120°C, 1 час
в – 120°C, 5 часов

Были приготовлены монокристаллы бипиридиновых комплексов пропионатов Np(V) и Pu(V) , и выполнен структурный анализ. Установлено, что особенностью их строения является образование в кристалле бесконечных цепочек, связанных прочными Н-связями с участием «ильных» атомов кислорода катионов AnO_2^+ . Сравнение геометрических характеристик координационного окружения атомов An в пропионатных комплексах общего состава $[\text{AnO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_2\text{H}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (I -Np, II - Pu) показало, что при переходе от Np к Pu актинидное сжатие проявляется в закономерном уменьшении длин связей внутри пентагональных бипирамид. При этом длины связей в актиноильных катионах меняются меньше, чем в экваториальном поясе бипирамид. Вероятно, это обусловлено влиянием прочных водородных связей, в которых участвуют диоксокатионы. Возможно также, что заметный сдвиг в длинноволновую область полосы

поглощения $f-f$ -переходов в ЭСП кристаллического образца **I** по сравнению со спектром гидратированных ионов NpO_2^+ также отражает прочность водородных связей.

Приведенные выше данные показывают, что природа аниона в *bipy*-комплексах пятивалентных актинидов существенно влияет на их структуру и, в частности на формирование или отсутствие КК связей диоксокатионов в структурах соединений. Для дополнительного изучения этого явления были синтезированы *bipy*-комплексы бензоатов An(V) . Результаты весового анализа показали, что как и в случае соединений, описанных выше, каждый ион AnO_2^+ в $\text{AnO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_5$ ($\text{An} = \text{Np}$ или Pu) координирует одну молекулу *bipy* и соединение не содержит кристаллизационной воды. Порошковые рентгенограммы проиндицированы в моноклинной сингонии (табл. 7).

Таблица 7. Кристаллографические характеристики $\text{AnO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_5$, $\text{An} = \text{Np}, \text{Pu}$.

Соединение	Параметры элементарной ячейки				
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$
$[\text{NpO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_5]_2$ (I), порошок (295 К)	9.2162	10.2339	17.4083	96.48	1631.4
$[\text{PuO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH}_5]_2$ (II), порошок (295 К)	9.1983	10.2052	17.370	96.51	1620.0

Измерение ЭСП и ИК-спектров кристаллических комплексов показало наличие в их структурах КК взаимодействия актинильных ионов монодентатного типа. Кроме того, появление в ИК спектрах соединений полосы симметричных валентных колебаний актиноильных ионов в районе $676\text{--}672\text{ см}^{-1}$ указывает на заметную разницу в длинах связей An-O в диоксокатаионах. Поэтому особый интерес представлял синтез монокристаллов соединений. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы нептуноильного и плутоноильного комплексов были получены из разбавленных водно-спиртовых растворов. По результатам РСА формулы рассматриваемых смешанолигандных бипиридин-бензоатных соединений Np(V) и Pu(V) правильно следует записывать следующим

образом: $[\text{NpO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ (**I**) и $[\text{PuO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ (**II**).
Строение полученных соединений является уникальным в своем роде, Кристаллические структуры **I** и **II** состоят из нейтральных димерных комплексов $[\text{AnO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ (рис. 17). В этих комплексах два катиона AnO_2^+ взаимно координированы друг к другу посредством КК связей.

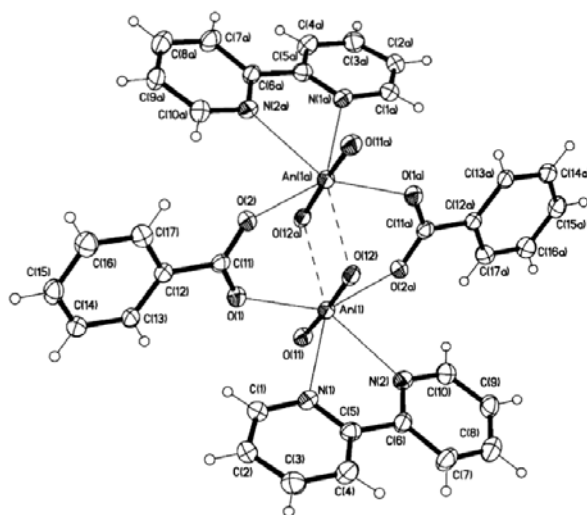


Рис. 17. Нейтральные комплексы $[\text{AnO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)]_2$, $\text{An} = \text{Np}(\text{V}), \text{Pu}(\text{V})$.
Пунктиром показаны КК связи

Это подтверждает выдвинутое выше предположение, основанное на анализе электронных и ИК спектров о наличии в этих комплексах катион-катионного взаимодействия. Оба актинидных катиона, и в **I** и в **II** выступают одновременно и как лиганды, и в качестве координирующих центров. В результате образуется димерный катион $(\text{AnO}_2)_2^{2+}$, в котором каждый актинидный атом обладает координационным полиэдром в виде пентагональной бипирамиды с аксиальными «ильными» атомами кислорода, расположенными на вертикальной оси в вершинах бипирамиды. Два атома азота молекулы бипиридина *бiру*, два атома кислорода бензоат-анионов и атом кислорода от соседнего диоксокатиона расположены в экваториальной плоскости бипирамиды. Каждый бензоат-анион выступает в роли бидентатного мостикового лиганда и связан с обоими атомами An в димерном катионе $(\text{AnO}_2)_2^{2+}$. В **I** группировки NpO_2 являются заметно нелинейными и характеризуются существенной разницей в длинах связей (1.796 и 1.857 Å, $\Delta=0.061\text{Å}$, угол между этими связями равен $175,9^\circ$). Такая

разница обусловлена вовлечением одного из «ильных» атомов кислорода в КК связь. В II плутоноильные группы в димере $(\text{PuO}_2)_2^{2+}$ также являются несимметричными и нелинейными: длины связей $\text{Pu} - \text{O}_{\text{yl}}$ составляют 1,760 и 1,814 Å, $\Delta = 0,054$ Å; и угол составляет $176,3^\circ$. В плутониевом комплексе II пентагональная бипирамида плутония имеет меньший объем, чем бипирамида нептуния в комплексе I (17,92 и 18,25 Å³, соответственно). Несомненно, это является следствием эффекта «актинидного сжатия», т.е. уменьшения размера центрального атома при переходе от Np к Pu. На примере этих соединений еще раз продемонстрировано, что актинидное сжатие проявляется в изменении межатомных расстояний в координационных полиэдрах оксигенированных ионов актинидов, которое зависит в свою очередь от химической природы лигандов. В случае I и II связи $\text{An} - \text{O}_{\text{yl}}$ в катионах AnO_2^+ заметно укорачиваются при переходе от Np к Pu и, таким образом, уменьшение объема координационного полиэдра атома актинида происходит за счет уменьшения длины связей в диоксокатионе PuO_2^+ .

Необходимо отметить, что несмотря на значительное разнообразие типов КК связей в структурах соединений Np(V), отмеченное в литературном обзоре диссертации, димерные катионы, состоящие из двух взаимно координированных NpO_2^+ ионов к началу диссертационной работы были обнаружены в 1984 году единственно в структуре двойного меллитата натрия и Np(V), $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Настоящая работа показала, что димерные катионы типа $(\text{AnO}_2)_2^{2+}$, образованные вследствие КК взаимодействия могут существовать не только в других соединениях Np(V), но и в комплексах Pu(V), несмотря на более низкую склонность ионов PuO_2^+ к взаимной координации по сравнению с ионами NpO_2^+ . Этот вывод был дополнительно подтвержден на заключительном этапе работы, когда были синтезированы и изучены смешаннолигандные соединения с частично орто-фторзамещенным анионом бензойной кислоты и более «жестким» молекулярным лигандом. В качестве последнего был выбран 1,10-

фенантролин, $C_{12}H_8N_2$. При этом в комплексах $[AnO_2(bipy)(o-F-OOCC_6H_4)]_2$ и $[AnO_2(phen)OOCC_6H_5]_2$ основной элемент строения – димер, образованный «ильными» катионами нептуноила или плутоноила остался без изменений. Как и большинство синтезированных в ходе работы соединений PuO_2^+ , эти комплексы оказались изоструктурными с нептуноильными аналогами и в обоих случаях структура соединений $Np(V)$ была расшифрована с использованием выращенных монокристаллов. Таким образом, был расширен круг соединений $Pu(V)$, основным структурным элементом которых является биядерный комплекс $(PuO_2)_2^{2+}$, образованный взаимно координированными друг к другу диоксокатионами.

Всего в ходе работы впервые синтезировано и исследовано 33 новых кристаллических соединения пентавалентного плутония. В заключительном разделе диссертации приведена сводная таблица кристаллографических характеристик и основных структурных особенностей этих соединений. Проведен итоговый анализ полученных данных по химии $Pu(V)$ и краткое сравнение их с имевшимися и полученными в ходе работы данными по $Np(V)$ и сформулированы основные результаты и выводы выполненного исследования:

ВЫВОДЫ

Впервые проведено систематическое исследование химии пентавалентного плутония в слабокислых комплексообразующих средах, в результате которого получены следующие результаты и установлены новые закономерности:

1. В нейтральных и слабокислых водных средах, содержащих комплексообразующие реагенты определенной природы пентавалентный плутоний может быть кинетически устойчивым достаточно долго для формирования кристаллических соединений. В ходе работы 33 ранее неизвестных кристаллических соединения $Pu(V)$ были синтезированы, рентгенографически идентифицированы и были изучены их физико-химические свойства. Установлено, что подавляющее большинство

соединений Pu(V) являются изоструктурными аналогами соответствующих соединений Np(V).

2. Впервые синтезированы соединения Pu(V) с катион-катионным взаимодействием PuO_2^+ -ионов; обнаружены 3 различных способа взаимной координации плутоноил-ионов. Показано, что ККВ является важным структурообразующим фактором при формировании кристаллических соединений пятивалентного плутония.
3. Впервые ряд соединений плутония(V) получен в виде монокристаллов, и их структура расшифрована методом монокристаллической дифрактометрии. С использованием соединений Pu(V) и Np(V) аналогичного состава и строения получены первые данные подтверждающие проявление эффекта «актинидного сжатия» на длинах связей An-O в соединениях оксигенированных ионов AnO_2^+ . Впервые обнаружено ККВ ильных катионов в соединениях Np(V) и Pu(V) с N-донорными лигандами.
4. Установлено, что несмотря на понижение эффективных зарядов в диоксокатионах при переходе от нептуния(V) к плутонию(V) последние также способны образовывать биядерные комплексы, ранее известные только для пятивалентного нептуния: синтезированы и изучены ранее неизвестные координационные соединения плутония(V) с редким типом ККВ – производные димерного катиона $(\text{PuO}_2)_2^{2+}$. Кроме того, установлено, что важные особенности строения соединений, такие как наличие – отсутствие ККВ в гетеролигандных комплексах Np(V) и Pu(V) определяются природой ацидолиганда в смешаннолигандных соединениях.
5. Получены убедительные данные, подтверждающие значение числа гидратации PuO_2^+ в водных растворах равное 5, а не 4 вопреки имевшимся в литературе данным.
6. Полученные результаты на обширном экспериментальном материале позволяют сделать вывод о близкой химической аналогии пятивалентного плутония и нептуния(V) в слабокислых водных средах,

содержащих комплексообразующие лиганды, проявляющейся в идентичных формах существования гидратированных ионов плутоноила и нептуноила в растворах и формировании изоструктурных соединений в сходных условиях, включая образование катион-катионных связей одного типа в кристаллах аналогичного состава.

7. Установлена перспективность применения ряда новых соединений Pu(V) и Np(V) для решения аналитических и прикладных задач связанных с проблемами разделения актинидов и выделения плутония при модернизации существующих и разработке новых схем переработки ОЯТ.

Список сокращений, использованных в автореферате

ККВ катион-катионное взаимодействие
ЭСП электронные спектры поглощения
РФА рентгено-фазовый анализ
РСА рентгено-структурный анализ
ТУЭ трансурановые элементы
РЗЭ редкоземельные элементы
ОЯТ отработавшее ядерное топливо
КП координационный полиэдр
КЧ координационное число
bipy 2,2'-бипиридин, C₁₀H₈N₂
phen 1,10-фенантролин, C₁₂H₈N₂

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, В.П.Перминов. Электронные спектры поглощения твердых соединений нептуния(V). // Доклады АН СССР. 1990. Т.312(6). С. 1402-1404.
2. А.А.Бессонов, Н.А.Буданцева, А.М.Федосеев, В.П.Перминов, Т.В.Афонасьева, Н.Н.Крот. Электронные спектры поглощения твердых соединений актинидов(V). I. Сульфаты и селенаты нептуния(V).// Радиохимия, 1990. Т.32(5), С. 24-31.
3. М.С.Григорьев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. Кристаллическая структура комплексного оксалата нептуния(V) $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. // Радиохимия. 1991, Т.33(5). С.46-53.
4. М.С.Григорьев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. Катион-катионные взаимодействия моногидрате хлорида нептуноила $\text{NpO}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. // Радиохимия. 1993. Т.35(4). С. 17-23.
5. А.А.Бессонов, А.В.Ананьев, Н.Н.Крот. Электронные спектры поглощения твердых соединений америция(III).// Радиохимия. 1993. Т.35(1). С.25-28.
6. A.A.Bessonov, N.N.Krot. Electron absorption spectra and structure peculiarities of some Pu(VI) and Am(III) compounds. // Abstr. book of "Actinides'93 International Conference", Santa-Fe, NM, USA, 1993, P-89.
7. A.A.Bessonov, N.A.Budantseva, A.M.Fedosseev. EAS peculiarities of some solid neptunium (V) compounds. // Extended Abstracts of "24^{emes} Journees des Actinides" Obergurgl, Austria, 1994, PA-8, pp 67-68.
8. А.А.Бессонов, М.С.Григорьев, Н.Н.Крот. Спектры поглощения и структура соединений актинидов. // Тезисы докладов 1^{ой} Российской конференции по радиохимии. Дубна. 1994. С.20-21.
9. М.С.Григорьев, Н.Л.Батулин, А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. Кристаллическая структура и электронный спектр поглощения тетрагидрата перхлората нептуноила $\text{NpO}_2\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. // Радиохимия. 1995. Т.37(1). С.15-18.
10. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, Н.А.Буданцева, Т.В.Афонасьева. Электронные спектры поглощения некоторых оксалатов плутония(VI). // Радиохимия. 1996. Т.38(3). С. 223-225.

11. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, А.Ю.Гарнов, В.П.Перминов. О числах гидратации и сольватации диоксокатионов актинидов. // Радиохимия. 1996. Т.38(5). С. 428-433.
12. A.A.Bessonov, A.Yu.Garnov, N.N.Krot. On hydration and solvation numbers of actinides dioxocations. // Extended abstracts of 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, September, 1996, Saint-Malo, France, V.1. C-P14.
13. A.A.Bessonov, N.N.Krot. Optical Absorbtion Spectra and Structure Peculiarities of Solid Neptunium(V) Compounds. // Proceedings of "Actinides'97 International Conference". Baden-Baden, Germany. 1997. T10-P4.
14. N.Budantseva, A.Bessonov, I.Tananaev, A.Fedosseev, C.Delegard. Capture of Pu(V), Np(V) and Pu(VI) from Alkaline Solutions by Hydroxides of Pu(IV), Th(IV) and La(III). // J. All. Comp. 1998. V.271-273. P. 231-235.
15. M.S. Grigoriev, M.Yu. Antipin, N.N. Krot, A.A.Bessonov. Crystal structures of Np(VI) and Pu(VI) Phthalates, $[\text{NpO}_2\{(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{H}_2\text{O}]^*\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{PuO}_2\{(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{H}_2\text{O}]^*\text{H}_2\text{O}$ // Radiochim. Acta. 2004. V.92. P.405-409.
16. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С. Григорьев, И.А. Чарушникова, В.И. Макаренков Синтез и изучение свойств монофталатов Np(VI) и Pu(VI).// Радиохимия. 2004. Т.46(5). С.389-395.
17. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С. Григорьев, И.А. Чарушникова, В.И. Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений Pu(V) из растворов. I. Строение и свойства двойного фталата Pu(V) с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ во внешней сфере. // Радиохимия. 2004. Т.46(6). С. 516-520.
18. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С. Григорьев, И.А. Чарушникова, В.И.Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений Pu(V) из растворов. II.Двойные оксалаты Pu(V) с ионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ во внешней сфере. // Радиохимия. 2005. Т.47(2). С. 100-104.
19. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С. Григорьев, И.А. Чарушникова, В.И.Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений Pu(V) из растворов. III.Получение и изучение соединений $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 3, 1$ и 0 . // Радиохимия. 2005. Т.47(2). С.105-109.
20. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, И.А. Чарушникова, М.С. Григорьев, В.И. Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений Pu(V) из растворов. IV.Двойные малонаты состава

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]_2\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{Cl}$ и Br . // Радиохимия. 2005. Т.47(3). С. 224-227.

21. М.С. Григорьев, М.Ю. Антипин, Н.Н.Крот, А.А.Бессонов. Синтез новых кристаллических соединений $\text{Pu}(\text{V})$ из растворов. V.Кристаллическая структура соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. // Радиохимия. 2005. Т.47(5). С. 419-422.
22. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, И.А. Чарушникова, М.С. Григорьев, В.И. Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений $\text{Pu}(\text{V})$ из растворов. VI.Малонаты состава $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]_2\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A} = \text{HCOO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ и $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$. // Радиохимия. 2005. Т.47(5). С. 423-426.
23. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, М.С. Григорьев, В.И. Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений $\text{Pu}(\text{V})$ из растворов. VII.Получение и изучение соединений $\text{MPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M} = \text{NH}_4$ и Cs . // Радиохимия. 2005. Т.47(5). С. 427-430.
24. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С. Григорьев, В.И. Макаренков. Синтез новых кристаллических соединений $\text{Pu}(\text{V})$ из растворов. VIII.Строение и свойства двойных малонатов $\text{Pu}(\text{V})$ состава $\text{MPuO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M}=\text{Na}, \text{NH}_4$ и Cs . // Радиохимия. 2005. Т.47(5). С. 431-433.
25. M.S. Grigoriev, N.N.Krot, A.A.Bessonov. Cation-Cation Interaction in $\text{Pu}(\text{V})$ Compounds. //Proceedings of 35^{èmes} Journées des Actinides. Schloss Weikensdorf, Baden, Austria. 2005. P-22.
26. А.А. Бессонов, М.С. Григорьев, Н.Н. Крот. Синтез, изучение строения и свойств соединений $\text{Pu}(\text{V})$. // Сборник «Современные проблемы физической химии» под ред. академика Б.Ф. Мясоедова и академика А.Ю. Цивадзе, Издат. дом «Граница» Москва, ISBN 5-94691-139-2, 2005. С. 580-598.
27. A.A. Bessonov, M.S. Grigoriev, N.N. Krot. Neptunium(V,VI) and Plutonium(V,VI) interaction with malonate and phthalate ions in neutral aqueous solutions; crystalline compounds formation. // 10th Int. Conf. on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission products in Geosphere “Migration 2005”. Avignon, France, 2005. P.74-75.
28. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, М.С. Григорьев. О поведении плутония(VI) и нептуния(VI) в малонатных растворах. // Радиохимия. 2006. Т.48(2). С. 123-127.

29. A. A. Bessonov, M. S. Grigoriev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot. Plutonium(V) chemistry in neutral aqua complexing media: new crystal compounds synthesis and study of their structure and properties. // "RECENT ADVANCES IN ACTINIDE SCIENCE" ed. R.Alvarez, N.D.Bryan and I.May, the book of the Royal Society of Chemistry. © The RSC Publishing 2006, UK. P.186-188.
30. M. S. Grigoriev, A. A. Bessonov, I. A. Charushnikova, N. N. Krot. Novel neptunyl(V) and plutonyl(V) bi-oxalate compounds synthesis, properties, structure. // "RECENT ADVANCES IN ACTINIDE SCIENCE" ed. R.Alvarez, N.D.Bryan and I.May, the book of the Royal Society of Chemistry. © The RSC Publishing 2006, UK. P. 201-203.
31. I. A. Charushnikova, A. A. Bessonov, M. S. Grigoriev, N. N. Krot. Plutonyl(V) malonate compounds: synthesis and properties. // "RECENT ADVANCES IN ACTINIDE SCIENCE" ed. R.Alvarez, N.D.Bryan and I.May, the book of the Royal Society of Chemistry. © The RSC Publishing 2006, UK. P.207-209.
32. A. A. Bessonov, M. S. Grigoriev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot. Crystal compounds of plutonyl(V) monooxalate complex.// "RECENT ADVANCES IN ACTINIDE SCIENCE" ed. R.Alvarez, N.D.Bryan and I.May, the book of the Royal Society of Chemistry. © The RSC Publishing 2006, UK. P.210-212.
33. А.А.Бессонов, М.С.Григорьев, Н.Н.Крот. Синтез, строение и свойства кристаллических соединений Pu(V). // Тез. 5 Российской конф. по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2006». Дубна. 2006. С. 47-46.
34. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. Электронные спектры поглощения кристаллических соединений Pu(V). // Тез. 5 Российской конф. по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2006». Дубна. 2006. С. 72.
35. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, М.С.Григорьев. Комплексные смешанно-лигандные соединения карбоксилатов нептуния(V) и плутония(V) с α, α' -дипиридиллом. // Тез. 5 Российской конф. по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2006», Дубна. 2006. С.65.
36. M. S. Grigoriev, N. N. Krot, A. A. Bessonov, K.Yu.Suponitsky. Dimeric dioxocations, $(\text{NpO}_2^+)_2$, in the structure of bis(μ -2fluorobenzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$)di- μ -oxo-bis[(2,2'-bipyridine- $\kappa^2\text{N}, \text{N}'$)oxoneptunium(V)].// Acta Cryst. 2007. E63. m561-m562.
37. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С.Григорьев, В.И.Макаренков. О синтезе сульфатных соединений Pu(V). // Радиохимия. 2007. Т. 49(2). С.111-113.

38. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот, И.А.Чарушникова, В.И.Макаренков. Синтез и изучение новых комплексных ацетатов Pu(V) и Np(V). // Радиохимия. 2007. Т. 49(3). С. 197-201.
39. А.А.Бессонов, Н.Н.Крот. Электронные спектры поглощения кристаллических соединений Pu(V). // Радиохимия. 2007. Т. 49(6). С. 500-502.
40. Н.Н.Крот, А.А.Бессонов, М.С.Григорьев. Синтез и изучение формиатных соединений Pu(V). // Радиохимия. 2007. Т. 49(6). С. 503-506.
41. M.S.Grigoriev, A.A.Bessonov, I.A.Charuchnikova, N.N.Krot Cation-cation interactions in Pu(V) compounds // Тезисы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва. 2007. Т.5. С. 279.
42. А. А. Бессонов, Н. Н. Крот, М. С.Григорьев, В. И. Макаренков. Синтез и изучение комплексов формиатов и ацетатов Pu(V) и Np(V) с α, α' -дипиридилем. // Радиохимия. 2008. Т. 50(1). С. 22-26.
43. А. А. Бессонов, Н. Н. Крот, М. С. Григорьев, В. И. Макаренков. Синтез и изучение комплексов пропионатов Pu(V) и Np(V) с α, α' -дипиридилем. // Радиохимия. 2008. Т. 50(1). С. 27-30.
44. А. А. Бессонов, Н. Н. Крот, М. С. Григорьев, В. И. Макаренков. Синтез и изучение свойств дипиридиловых комплексов бензоатов Np(V) и Pu(V). // Радиохимия. 2008. Т. 50(2). С. 99-101.
45. А. А. Бессонов, Н. Н. Крот, М. С. Григорьев, В. И. Макаренков. Синтез и изучение свойств комплексов бензоатов Np(V) и Pu(V) с фенантролином. // Радиохимия. 2009. Т. 51(3). С. 202-206.
46. А.В.Гоголев, А.А.Бессонов, В.П.Шилов, А.Б.Юсов, А.М.Федосеев. Диспропорционирование плутония(V) в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. // Радиохимия. 2009. Т. 51(2). С. 115-120.
47. A.A. Bessonov, M.S. Grigoriev, I.A.Charushnikova, N.N. Krot. New Plutonium(V) Cation-Cation Compounds. // Ext. Abstracts. Int. Conference "Plutonium Futures -The Science 2008" Dijon, France, 2008. P.264-267.
48. A.A. Bessonov, M.S. Grigoriev, N.N. Krot. EAS of plutonium(V) crystal compounds. // Ext. Abstracts. Int. Conference "Plutonium Futures -The Science 2008" Dijon, France, 2008. P.265-266.
49. A.A. Bessonov, V.P.Shilov, A.V.Gogolev. Plutonium(V) disproportionation in $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ system. // Ext. Abstracts. Int. Conference "Plutonium Futures -The Science 2008" Dijon, France, 2008. P.268-269.

50. А.А.Бессонов, В.П.Шилов, А.В.Гоголев, М.Ю.Болтеева, А.В.Ананьев. Кинетика диспропорционирования Pu(V) в водных растворах CH₃COOH – CH₃COOLi. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 5. С. 402-406.
51. Н. Н. Крот, И. А. Чарушникова, М. С. Григорьев, А. А. Бессонов, И. Н. Полякова. Кристаллическая структура новых комплексов пропионата Np(V) и Pu(V) с 2,2'- бипиридином, [AnO₂(C₁₀H₈N₂)(OOCCH₂CH₃)(H₂O)]. Радиохимия. 2010. Т. 52. № 1. С. 12-15.
52. В.П. Шилов, А.В. Гоголев, А.А. Бессонов, А.В. Ананьев, М.Ю. Болтеева. Диспропорционирование Pu(V) в водных растворах HCOOH. Радиохимия. 2010. Т. 52. № 1. С. 32-35.