МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА» (САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Митина Дарья Сергеевна

ИОДАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: Сережкина Лариса Борисовна, доктор химических наук, профессор

Самара – 2025

2 СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Уран(VI) как комплексообразователь. Геометрические и спектроскопическ	ие
свойства иона уранила	10
1.2. Кристаллохимические формулы координационных соединений	16
1.3. Стереоатомная модель строения вещества	20
1.3.1. Общие понятия	20
1.3.2. Метод пересекающихся сфер	22
1.4. Межмолекулярные невалентные связи и взаимодействия	24
1.4.1. Водородные связи	24
1.4.2. Галогенные связи	28
1.4.3. Метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле в системе метод	(OB
описания межатомных взаимодействий	33
1.5. Галогенацетатные комплексы уранила	36
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1. Характеристика исходных веществ	38
2.2. Методы исследования	38
2.3. Синтез иодацетатсодержащих комплексов уранила	40
2.4. ИК спектроскопическое исследование синтезированных комплексов	45
2.4.1. Полуэмпирический расчет ИК спектра Na[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	45
2.4.2. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах синтезированни	ых
соединений	49
2.5. Изучение термического разложения иодацетатоуранилатов	63
2.6. Рентгеноструктурное исследование соединений	71
2.6.1. Кристаллическая структура Na[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] (I)	71
2.6.2. Кристаллические структуры $R[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (R= Mg ²⁺ (I	II),
Mn^{2+} (III), Ni^{2+} (IV))	73

2.6.3. Кристаллические структуры $R[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (R=
$Sr^{2+}(V), Ba^{2+}(VI))$
2.6.4. Кристаллические структуры (CN ₃ H ₆) ₃ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ (NO ₃) (VII),
$(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]_{2}(OH)$ (VIII), $\{(C_{2}H_{5})_{2}NH_{2}\}_{2}[UO_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]I$ (IX)
2.6.5. Кристаллические структуры (C ₃ H ₅ N ₂)[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] (X) и
$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (XI)
2.6.6. Кристаллические структуры [(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)C ₇ H ₇ N][UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] (XII)
и (CH ₃) ₂ NH ₂ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] (XIII)
2.6.7. Кристаллические структуры иодацетата уранила с
электронейтральными лигандами: [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·2(C ₃ H ₆ N ₂ O) (XIV)
и (CN ₃ H ₆) ₂ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·(C ₂ N ₄ H ₄) (XV)
2.6.8. Кристаллические структуры Rb ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O)]·1.75H ₂ O (XVI) и
$(N_2H_5)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$ (XVII)
3.1. Особенности строения иолацетатоуранилатов, в роли внешнесферных
катионов в которых выступают металлы
3.2. Особенности строения иолацетатоураницатов роль внешнесферных
катионов в которых играют органические ионы
3.3. Особенности строения иоланетатор урания с электронейтранными
3.5. Особенности стросния иодацстатов ураниза с электронситральными
лигандами 111
5.4. Роль межмолекулярных взаимодеиствии, включая галогенные связи, в
формировании супрамолекулярных структур иодацетатных комплексов уранила
3.5. Особенности строения сульфатных комплексов уранила с катионами
рубидия и гидразиния 118
выводы и основные результаты 123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
ПРИЛОЖЕНИЕ

введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Координационные соединения урана являются важнейшим классом соединений в силу исключительной роли этого элемента в ядерной энергетике. Процессы совершенствования методов переработки сырья для ядерной энергетики и отработанного ядерного топлива требуют систематического исследования новых групп координационных соединений урана, изучения их строения и свойств.

В последние десятилетия активно исследуются карбоксилатные комплексы уранила, в том числе ацетатоуранилаты. Так, изучены кристаллические структуры около трехсот ацетатсодержащих соединений уранила, некоторые из которых применяются при переработке урансодержащих руд и материалов. В то же время сведения о галогензамещенных ацетатных комплексах уранила ограничены. Так, к настоящему времени установлено строение одного фторацетатного, четырех хлорацетатных и одного бромацетатного соединения уранила. Сведения о какихлибо иодацетатных координационных соединениях уранила в периодической научной литературе к началу нашего исследования отсутствовали. Следует отметить, что относительно недавно (2013 г.) IUPAC узаконил галогенные связи [1] как один из важных типов невалентных взаимодействий, играющих существенную роль в организации супрамолекулярной структуры веществ. Обнаружение таких взаимодействий обусловило актуальность синтеза И изучения строения Среди галогенсодержащих комплексов. уже охарактеризованных галогенацетатных комплексов уранила лишь в бромацетатном реализуется укороченное расстояние О... Br в фрагменте U=O... Br, отвечающее наличию галогенной связи. Но поскольку прочность галогенных связей усиливается в ряду F < Cl < Br < I, то можно ожидать, что именно в иодацетатах уранила влияние галогенных связей на особенности супрамолекулярной структуры соединений U(VI) будет проявляться наиболее отчетливо. Поэтому на примере иодацетатов

уранила предполагалось проверить возможность использования новых методов кристаллохимического анализа, опирающихся на параметры полиэдров Вороного-Дирихле, для объективного выявления галогенных связей в структурах кристаллических веществ.

Цель работы: синтез, изучение строения и некоторых свойств моноиодацетатов уранила как новой группы координационных соединений урана(VI) и исследование влияния галогенных связей с участием атомов иода на формирование супрамолекулярных структур комплексов уранила.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

- разработать методики синтеза моноиодацетатсодержащих комплексов уранила с различными неорганическими или органическими катионами и электронейтральными лигандами (ЭНЛ);
- определить кристаллическую структуру полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов;
- проанализировать корреляцию между результатами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК спектроскопического исследования полученных комплексов;
- оценить термическую устойчивость и поведение соединений при нагревании;
- с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД) охарактеризовать роль галогенных связей с участием атомов иода в формировании супрамолекулярных структур моноиодацетатных комплексов уранила.

15 Разработаны Научная новизна работы. методики синтеза моноиодацетатов урана(VI) двух дисульфатоуранилатов, которые И охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, ИК спектроскопии и термографического анализа. Установлено, что независимо от природы внешнесферных катионов урансодержащей структурной единицей всех кристаллов моноиодацетатоуранилатов является [UO₂(CH₂ICOO)₃]⁻, относящаяся

по систематике Сережкина [2] к кристаллохимической группе $AB^{01}{}_{3}(A = UO_{2}{}^{2+}, B^{01}$ $= CH_2 ICOO^{-}$) комплексов уранила. Только в структуре моноиодацетата уранила с присутствует комплекс $[UO_2(CH_2ICOO)_2(H_2O)_2],$ ЭНЛ которому отвечает кристаллохимическая формула $AB^{01}{}_2M^{1}{}_2$. На основе результатов РСА проведен колебательного полуэмпирический расчет спектра NaUO₂(CH₂ICOO)₃, позволивший осуществить интерпретацию экспериментального ИК спектра, определить значения распределения потенциальной энергии и форму колебаний. Анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода МПВД в рамках стереоатомной теории строения кристаллов выявил существенное влияние галогенных связей U=O…I-C на формирование супрамолекулярных структур комплексов уранила.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработаны методики синтеза иодацетатов уранила, образующих новую группу координационных соединений урана(VI).

Полученные фундаментальные структурные, ИК спектроскопические, термические и кристаллохимические характеристики новых комплексов уранила, опубликованные в оригинальных работах с участием соискателя, могут быть специализированные справочники, атласы, базы данных и включены В использоваться в научном и учебном процессах. Рентгеноструктурная информация соединений для полученных уже зарегистрирована В международном Кембриджском банке структурных данных и может быть использована учеными – химиками для анализа взаимосвязей в триаде «состав – структура – свойства».

На примере NaUO₂(CH₂ICOO)₃ показано, что полученные результаты PCA соединений могут служить базой для проведения расчетов и интерпретации ИК спектроскопических данных.

Установлено, что образование галогенных связей U=O…I–C является одним из важных структурообразующих факторов, определяющих специфику строения кристаллов иодацетатов уранила.

Методология и методы исследования. Для синтеза 17 новых соединений уранила использован метод изотермического испарения из водных растворов. Состав. строение и некоторые термические характеристики полученных соединений определялись с помощью химического и рентгеноструктурного ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа, Фурье И термогравиметрического анализа. Для выявления особенностей супрамолекулярной структуры соединения использованы новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной теории строения кристаллов (метод пересекающихся сфер, понятие типа координации лигандов и кристаллохимические формулы [2], метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле), обеспечивающие объективность полученных результатов и выводов.

На защиту выносятся следующие положения:

- разработанные методики синтеза новых 14 моноиодацетататоуранилатов с неорганическими и органическими катионами, одного моноиодацетата уранила с электронейтральными лигандами и двух дисульфатоуранилатов рубидия и гидразиния;
- сведения о кристаллической структуре, ИК спектроскопические и термические характеристики синтезированных соединений;
- результаты проведенного на основе PCA NaUO₂(CH₂ICOO)₃ полуэмпирического расчета колебательного спектра, позволившего осуществить корректную интерпретацию экспериментального ИК спектра, определить значения распределения потенциальной энергии и форму колебаний;
- данные о влиянии галогенных связей U=O…I–C как одного из структурообразующих факторов на формирование супрамолекулярных структур моноиодацетатов уранила.

Степень достоверности результатов работы.

Достоверность определяется воспроизводимостью результатов, использованием современного сертифицированного оборудования для получения структурных, спектроскопических и термических характеристик соединений, применением теорий, работоспособность которых подтверждена в трудах зарубежных отечественных И ученых. Надежность полученных данных доказывается также как хорошей корреляцией между результатами, полученными физическими методами, так различными И корреляцией между экспериментальными и рассчитанными значениями характеристик соединений.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на X Национальной кристаллохимической конференции (Приэльбрусье, 2021 г.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, 2021 г.), X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2022» (Москва, 2022 г.), ХХVII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2024 г.), XI Национальной кристаллохимической конференции (Нальчик, 2024 г.).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах «Журнал неорганической химии», «Журнал физической химии», «Радиохимия», «Кристаллография» и «Polyhedron», а также 7 тезисов докладов.

Личный вклад соискателя заключается в разработке методик синтеза монокристаллов соединений, анализе ИК спектров и термограмм, участии в интерпретации результатов РСА, проведении кристаллохимического анализа соединений. Автор принимал участие в обсуждении и обобщении полученных результатов при подготовке публикаций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и основные результаты, список использованных источников (136 наименований). Содержание диссертации изложено на 147 страницах машинописного текста, работа содержит 49 рисунков и 43 таблицы (в том числе 8 таблиц в приложении).

Благодарности. Автор благодарит научного руководителя д.х.н. Л.Б. Сережкину за помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы, д.х.н. М.С. Григорьева и к.х.н. А.В. Вологжанину за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента, д.х.н. В.Н. Сережкина, д.х.н. Д.В. Пушкина и к.х.н. В.Ю. Лосева за полезные советы и консультации.

10 **1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

1.1. Уран(VI) как комплексообразователь. Геометрические и спектроскопические свойства иона уранила

Уран – 92-й элемент периодической системы химических элементов, принадлежащий семейству актинидов. В свободном состоянии атом урана имеет электронную конфигурацию [Rn] $5f^{3}6d^{1}7s^{2}$ [3], а в своих соединениях проявляет степени окисления +3, +4, +5, +6. При этом наиболее устойчивой степенью окисления в водных растворах является степень окисления +6 [4].

Самой распространенной формой существования урана(VI) в структурах соединений является катион уранила UO2²⁺. Его характерной особенностью является способность флуоресцировать под действием ультрафиолетового света [5, 6]. Соединения уранила обычно окрашены в желтый цвет. Между ионом уранила и лигандом в комплексном соединении реализуется ионно-ковалентный тип связи. В самом катионе уранила атом урана связан с атомами кислорода двойными ковалентными связями (в классической модели) или тройными (в квантовомеханической модели) [7]. Длина связи U=O в ионе уранила составляет 1.7 – 1.9 Å, ни один другой атом не образует с ураном таких коротких связей [8, 9]. Величина угла OUO чаще всего лежит в диапазоне 175–180°, однако в некоторых случаях отклонения от линейной геометрии могут быть значительные: более 10 град. [10 – 12]. В ионе уранила «ильные» атомы кислорода сильно отрицательно поляризованы, поэтому центральный атом урана обладает повышенным эффективным положительным зарядом. Благодаря такому распределению аномально электронной плотности катион уранила проявляет высокую комплексующую способность, образуя от 3 до 7 координационных связей с донорными атомами Х неорганических и органических лигандов. В качестве атомов Х могут выступать атомы фтора, хлора, брома, серы, селена, азота, углерода [11, 13 – 15] и кислорода [7]. Однако наиболее распространены соединения, в которых донорными атомами лигандов выступают атомы кислорода.

Согласно правилу 18 электронов [7, 16] атом урана в различных координационных полиэдрах реализует устойчивую 18-ти электронную конфигурацию, которая возникает вследствие взаимодействия с донорными атомами лигандов [7, 16]. В этой модели рассматривают донорные атомы (например, атомы кислорода), участвующие в образовании связей с атомом урана, как доноры электронов, предоставляющих в валентную оболочку атома E_i электронов:

$$E_i = 0.18 \cdot \Omega_i (U - O),$$
 (1)

здесь Ω_i(U–O) — величина телесного угла, соответствующего общей грани полиэдра Вороного-Дирихле атомов урана и кислорода, выраженного в процентах от полного телесного угла в 4π стерадиан [16, 17].

Общее число электронов в комплексах $[UO_2(L)_n]^{z\pm}$ можно определить по уравнению:

$$N_e = 7.8 + \sum_{i}^{n} v_{L_i} \cdot E_{L_i}$$
 (2).

Первое слагаемое соответствует электронному вкладу уранильных атомов кислорода, v_{L_i} — стехиометрические коэффициенты, которые соответствуют количеству экваториальных лигандов L_i со средним значением электронного вклада E_{L_i} на один ион уранила.

Зону стабильности комплекса уранила можно выразить следующим неравенством:

$$\Delta N_{\rm e} = |18 - N_{\rm e}| \le 0.3 \ {\rm e}^{-} \qquad (3).$$

Атомы кислорода уранильной группы вносят общий вклад около 8-ми электронов. Соответственно, атом урана(VI) будет стремиться дополнить свою электронную оболочку еще десятью электронами за счет координации лигандов. Данная концепция позволяет спрогнозировать состав наиболее устойчивого комплекса уранила с конкретными лигандами.

В работе 2020 года испанских ученых Петрус и Бо [18] была проверена работоспособность правила 18 электронов по методу Сережкина [7, 16]. В ходе работы [18] надежность метода Сережкина для прогнозирования строения и состава устойчивых комплексов уранила была подтверждена результатами квантовохимических расчетов с позиций теории функционала плотности (DFT) для 18 уранильных комплексов, в которых в экваториальной плоскости иона уранила находятся такие лиганды как NO₃⁻, OH⁻, CO₃²⁻, H₂O, SO₄²⁻ или O₂²⁻.

Донорные атомы лигандов координируются в экваториальной плоскости, перпендикулярной оси катиона уранила [19]. В зависимости от координационного числа (**КЧ**) атома урана его координационными полиэдрами (**КП**) могут быть тригональная (KЧ_U=5) [20], тетрагональная (KЧ_U=6) [20, 21], пентагональная (KЧ_U=7) [22] и гексагональная (KЧ_U=8) бипирамиды [23] (рис. 1). Такие бипирамиды сжаты вдоль главной оси, поскольку экваториальные атомы образуют с центральным атомом более длинные и менее прочные связи по сравнению с «ильными» атомами кислорода.



Рис. 1. Координационные полиэдры атомов урана при проявлении различных координационных чисел: а) КП атома урана – тригональная бипирамида, КЧ (U) = 5 [20]; б) КП атома урана – тетрагональная бипирамида, КЧ(U)=6 [20, 21]; в) КП атома урана – пентагональная бипирамида, КЧ(U)=7 [22]; г) КП атома урана – гексагональная бипирамида, КЧ(U)=8 [23]. Здесь и далее в фигурных скобках указан код соединения в Кэмбриджском банке структурных данных [24].

В структурах $[UO_2(NO_3)_2(C_{15}H_{15}N_7)] \cdot CH_3CN$ {VOFLUY} [25] и $[UO_2(NO_3)_2(C_{16}H_{32}N_2O_3)]$ {ROCGEW} [26] атом урана проявляет КЧ 8, его КП представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду (рис. 2 а, б) (здесь и далее в фигурных скобках указан код соединения в Кэмбриджском банке структурных данных [24]). Также авторами [25, 27] изучена структура $[UO_2(NO_3)_2(C_{23}H_{31}N_7)]$ {VOFMAF}, в которой атом урана реализует КЧ 9, а его КП представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду с расщепленной экваториальной вершиной (рис. 2 в) [19].



Puc. 2. Координационные полиэдры атома урана при КЧ = 8 в структурах {VOFLUY} [25] (а) и {ROCGEW} [26] (б) и при КЧ=9 в структуре {VOFMAF}

(в).[25 – 27]. Желтым выделены атомы кислорода уранильной группы.

В водных растворах ион UO_2^{2+} склонен к гидролизу, и форма его существования зависит от среды раствора. Негидролизованная форма устойчива при pH<5. При увеличении pH раствора наблюдается переход UO_2^{2+} в формы UO_2OH^+ и $UO_2(OH)_2$ [28, 29]:

$$UO_2^{2+} + H_2O = UO_2OH^+ + H^+$$

 $UO_2OH^+ + H_2O = UO_2(OH)_2 + H^+$

В щелочной среде необратимо происходит образование форм $UO_2(OH)_3^-$ и $UO_2(OH)_4^{2-}$ [30]:

 $UO_2(OH)_2 + H_2O = UO_2(OH)_3^- + H^+$ $UO_2(OH)_3^- + H_2O = UO_2(OH)_4^{2-} + H^+.$

Поэтому во избежание образования гидроксокомплексов уранила синтезы в настоящей работе проводили в водных растворах при pH не выше 4.

ИК спектроскопические особенности уранильной группы рассмотрены авторами [31 – 33]. Линейный ион уранила, относящийся к точечной группе $D_{\infty h}$, имеет четыре нормальных колебания (рис. 3).



Рис. 3. Виды нормальных колебаний иона $UO_2^{2+}[31]$.

Полносимметричное валентное колебание v_1 (v_s) происходит с сохранением всех элементов симметрии и приводит только к изменению длин связей. Деформационное колебание v_2 (δ) является дважды вырожденным, так как включает два колебания, перпендикулярных друг другу и происходящих с одинаковой энергией и частотой. Валентное колебание v_3 (v_{as}) является антисимметричным и происходит с нарушением равноплечности иона уранила.

Из указанных колебаний в ИК активны v_2 и v_3 , колебание v_1 проявляется только в спектрах КР [31]. Но поскольку центросимметричность иона уранила в большинстве структур нарушается, снимается ограничение правила альтернативного запрета и все колебания становятся активны в ИК и КР спектрах.

В спектрах соединений уранила помимо фундаментальных частот могут присутствовать полосы поглощения, частоты которых отвечают обертонам и составным частотам. Так, в ИК спектрах активны обертоны $(2n+1)v_3$ и $2nv_1$ (где n – целое число). В соединениях уранила значения фундаментальных частот группы UO_2^{2+} обычно лежат в области 860–1010 см⁻¹ для v_3 , 790–900 см⁻¹для v_1 и 140–270 для v_2 . Частоты могут изменяться в достаточно широком диапазоне вследствие изменения распределения электронной плотности за счет введения лигандов, обладающих различными электронодонорными свойствами.

Эмпирическое уравнение Бэджера позволяет оценить длину связи U=O в катионе уранила на основании только ИК спектроскопических данных. Авторы [34] предлагают использовать для расчета модифицированное уравнение:

$$< d_{U0} > = 1.236 + 50.02 < v_3^{-2/3} > (4) [34].$$

При выводе данного уравнения использовались данные о структуре только таких соединений, для которых величина погрешности в определении расстояний U–O не превышала 0.01 Å, а значения $v_3(UO_2)$ были установлены из ИК спектров либо авторами структурных определений, либо хорошо совпадали у разных авторов. Приведенное соотношение свидетельствует об увеличении $v_3(UO_2)$ при уменьшении R_{UO} .

Также в [31] предложены эмпирические зависимости между частотами антисимметричного и симметричного валентных колебаний UO₂²⁺:

$$v_s = 0.89 v_{as} + 21.0$$
 (5)
 $v_s = 0.912 v_{as} - 1.04$ (6).

Важно уточнить, что частоты v_s , рассчитанные по уравнениям (5) и (6), хорошо согласуются с экспериментальными данными только в случае симметричности иона уранила. Если катион UO_2^{2+} неравноплечен, рассчитанное значение v_s становится меньше экспериментального. Авторы [31] предлагают использовать расчеты по уравнениям (5) или (6) в качестве критерия неравноплечности катионов уранила в структурах его соединений.

Итак, к настоящему времени подробно изучено строение иона уранила, его химические свойства и ИК спектроскопические характеристики. Предложены закономерности, позволяющие описать и в ряде случаев спрогнозировать строение комплексных соединений уранила, в частности, такие, как правило 18 электронов, модифицированные уравнения Бэджера.

16

1.2. Кристаллохимические формулы координационных соединений

Одни из первых кристаллохимических формул были предложены авторами [35, 36] и могли описать лишь простейшие неорганические кристаллы. С усложнением кристаллических структур появилась необходимость в новых подходах и способах записи кристаллохимических формул, в частности, для описания структур урансодержащих веществ, изучение которых идет с возрастающей скоростью и требует систематизации структур, их сравнения и поиска общих закономерностей. На сегодняшний день существует несколько систем обозначений для компактного описания структур [37 – 42]. При описании строения с помощью структурных символов [37] сначала указывают размерность урансодержащих группировок, затем – повторяющиеся уранильные фрагменты и тип их связывания. Так, структура [UO₂(NO₃)₂(H₂O)₂]·4H₂O {1599898} [43] может быть охарактеризована следующей структурной формулой: N₁[] H: 2M2B1.

Для систематизации кристаллических структур урансодержащих соединений могут быть использованы также топологические подходы [40, 41]. Авторы [40] в основу подхода заложили определение топологии анионной подрешетки. В подходе [41], основанном на теории графов, координационный полиэдр выступает в роли вершины графа, а каждая связь полиэдра через один или несколько атомов окружения представляет собой ребро графа.

Одним из наиболее универсальных подходов к описанию структур является применение кристаллохимических формул по Сережкину [2, 38, 45], с помощью которых можно описать любые комплексные соединения: моно- или полиядерные, гомо- или гетеролигандные.

Общее выражение для кристаллохимической формулы (**КХФ**) можно представить как $R_n[(A)_d \Sigma L_i] \cdot mL_j$, где R – внешнесферные катионы; A – центральный атом металла-комплексообразователя; L_i и L_j внутри- и внешнесферные лиганды соответственно; n, d, m – стехиометрические коэффициенты. Однако основной задачей является описание строения комплексных частиц $[(A)_d \Sigma L_i]^{z\pm}$ ($z\pm$ – заряд

частицы) и их значимых характеристик: КЧ и КП центрального атома, типов координации лигандов, размерности образующихся структурных единиц (0D – островные, 1D – цепочечные, 2D – слоистые, 3D – каркасные) [2].

В соответствии с номенклатурой [2] для каждого лиганда определяют его общую дентатность – число донорных атомов, участвующих в образовании координационных связей с атомами металла.

Общую дентатность лиганда обозначают буквами М – моно-, В – би-, Т – три-, Q – квадри-, P – пента-, G – гекса-, H – гепта-, O – окта-, N – нона- и D – декадентатность. Верхний индекс (mbtqpghond) указывает на характер окружения лиганда атомами А. Последовательность этих индексов определяет «парциальную» дентатность лиганда по отношению к каждому из атомов А, которые координируются моно-, би-, тридентатно и т. д. Цифра надстрочного индекса обозначает количество атомов А, координирующихся соответствующим образом. Если лигандов несколько, то в кристаллохимической формуле они записываются в той Подстрочные последовательности. индексы же определяют стехиометрический состав соединения. Тип координации любого лиганда можно представить в виде $D_i^{mbtqpghond}$. На примере сульфат-аниона рассмотрим возможные для него типы координации (рис. 4).

Авторы [2] при описании типа координации лиганда предлагают указывать число атомов в образующемся металлоцикле. Например, при координации В⁰¹ образуется четырехчленный цикл, в который входит атом металла и три атома лиганда: два донорных и третий, их связывающий.

С помощью такого описания лиганда возможно рассчитать общее количество атомов А, связанных с лигандом (Z):

 $Z = m + b + t + q + p + g + h + o + n + d, \qquad (7)$

а также общее количество связей, образованных одним лигандом (N_B):

$$N_B = 1m + 2b + 3t + 4q + 5p + 6g + 7h + 8o + 9n + 10d$$
(8).



Рис. 4. Типы координации сульфат-аниона.

Итоговая КХФ записывается после определения типов координации каждого лиганда: $A_d D_i^{mbtqpghond}$. Здесь d, i - индексы, показывающие стехиометрические соотношения центрального атома и лигандов.

Символ А дополняется надстрочным индексом, если в комплексной частице присутствуют связи металл-металл. Для химически неэквивалентных центральных атомов или лигандов символы А и D следует дополнять надстрочными штрихами. В случае, если необходимо учесть несколько различных комплексных группировок, их части в общей КХФ разделяют знаком «+».

Например, для структуры $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O \{1599898\}$ [43] КХФ будет выглядеть следующим образом: $AM_2B^{01}_2$, где $A = UO_2^{2+}$, $M^1 = H_2O$, $B^{01} = NO_3^{-}$. С помощью химической и кристаллохимической формул вещества возможно оценить окружение и характер лигандов (дентатность, их мостиковую или циклическую функцию), а также окружение атома-комплексообразователя: его КЧ и количество лигандов в первой координационной сфере (N_A) [2].

$$K\Psi(A) = a + \sum_{i} v_{i}(m + 2b + 3t + 4k + 5p + 6g + 7h + 8o + 9n + 10d)_{i} \quad (9)$$
$$N_{A} = a + \sum_{i} v_{i}(m + b + t + k + p + g + h + o + n + d)_{i} \quad (10)$$

Если в соединении присутствуют мостиковые лиганды, можно установить и некоторые параметры второй координационной сферы, например, рассчитать количество атомов А в окружении центрального атома, связанного с ними всеми мостиковыми лигандами [2].

$$C_{T} = a + \sum_{i} v_{i}(m+b+t+k+p+g+h+o+n+d)_{i} \times (m+b+t+k+p+g+h+o+d)_{i} \times (m+b+t+k+p+g+h+o+d)_{i}$$
(11)

В данном случае величины (m, b, t, ..., d)_i показывают число атомов A, связанные с лигандом моно-, би-, три- ... и декадентатно; v_i — стехиометрический коэффициент, указывающий количество лигандов i-го сорта в КХФ.

Реальное количество атомов A, связанных с центральным через все мостиковые лиганды (C_p), меньше либо равно C_T вследствие связывания двух атомов A несколькими лигандными мостиками [2]. Значение C_p не может быть рассчитано на основании КХФ, кроме случаев, когда C_T=0.

Авторами [38] была предложена модификация записи КХФ по Сережкину. Так, например, для трихлорацетат-ионов донорными атомами могут выступать и атомы кислорода, и атомы хлора, поэтому для описания типа координации такого лиганда требуется указание, какие именно атомы участвуют в координации. Новую запись типа координации лиганда представляют в виде $D^{mbtqpghond} - n_i$ - (el), где в скобках указаны атомы, участвующие в координации. Например, трихлорацетатион может быть тридентатным за счет двух атомов кислорода и одного атома хлора, тогда его тип координации записывается как T^{02} -45-(ClO₂). А КХФ комплекса следует записать в виде $A^{x}_{d}D_{j}$ -^{mbtqpghond} – n_i - (el). В случаях, когда донорные атомы лиганда очевидны, конец КХФ для краткости можно опустить.

В настоящей главе был подробно рассмотрен наиболее универсальный метод описания строения комплексов с помощью КХФ по Сережкину, а также модификация этого метода. Представленный вид записи КХФ будет использован в настоящей работе для описания строения синтезированных комплексов.

1.3. Стереоатомная модель строения вещества

1.3.1. Общие понятия

Классический подход к описанию строения кристаллов представляет атомы в виде жестких недеформируемых сфер, радиус которых является постоянным, а его величина зависит от природы атомов и типов взаимодействий между ними. В таком случае представляют структуру кристалла как упаковку из жестких шаров, соприкасающихся друг с другом. Однако каждый атом участвует в различных взаимодействиях (ионных, ковалентных, ван-дер-ваальсовых и др.), поэтому в рамках классического подхода требуется решение комплексной задачи и создание множества систем кристаллохимических радиусов [46]. Это является существенным недостатком классического подхода.

Стереоатомная модель описывает атомы как мягкие, способные к взаимопроникновению сферы [17]. В рамках данной модели структура кристалла представляет собой разбиение трехмерного пространства, в котором каждому атому соответствует геометрический образ – полиэдр Вороного-Дирихле (ПВД).

ПВД (или атомным доменом) атома А в окружении атомов Х называют выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с соседними, перпендикулярно этим отрезкам [9, 17].

В общем случае ПВД некоторого атома А имеет состав AX_nZ_m, где X — атомы, образующие химические связи с центральным атомом A, Z — атомы, ПВД которых также имеют общие грани с ПВД атома A, но соответствующие им контакты (A/Z) не являются химическими связями. Таким образом, общее число граней ПВД (N_f) равно сумме n+m, где n — КЧ атома A, a m — число невалентных контактов A/Z. Структура кристалла может рассматриваться как разбиение, образованное множеством ПВД, соприкасающихся гранями.

ПВД для каждого атома определяется однозначно. Кроме того, одним из важнейших свойств ПВД является постоянство его объема. Центральный атом А, находящийся в определенном валентном состоянии и окруженный атомами Х одинаковой природы, имеет определенный объем ПВД, который не зависит от координационного числа атома А.

Для атома урана ПВД с координационными числами 5, 6, 7 и 8 представляет собой три-, тетра-, пента- и гексагональные призмы, сжатые вдоль главной оси, на которой находятся атомы О иона уранила. Объем ПВД для атомов урана(VI) в окружении атомов кислорода составляет в среднем 9.2(2) Å³ [9].

Каждая грань ПВД отвечает парному взаимодействию между атомами A_i-X_j , каждая грань видна из ядра атома A под некоторым углом (Ω_{ij}), который называется телесным углом и выражается в стерадианах или процентах от полного телесного угла в 4π стерадиан. В качестве модели химической связи выступает бипирамида, основанием которой является общая грань ПВД атомов A и X, а в вершинах ее находятся ядра самих атомов.

Одномерный параметр, характеризующий размер атома в кристалле – радиус сферы (R_{CД}), объем которой совпадает с объемом ПВД (V_{ПВД}) этого атома. Любая грань ПВД некоторого атома А, находящегося в окружении атомов Х, соответствует определенному межатомному взаимодействию, которое с точки зрения стереоатомной модели строения вещества можно охарактеризовать следующими параметрами:

1. площадью общей грани (S_i) ПВД соседних атомов А и X_i;

2. значением телесного угла (Ω_i), под которым общая грань ПВД атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из них (величину телесного угла выражают в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан);

3. объемом бипирамиды, в основании которой лежит общая грань ПВД атомов А и Х, а ядра атомов находятся в вершинах этой бипирамиды.

Таким образом, в стереоатомной модели трехмерным образом химической связи А–Х является бипирамида, в аксиальных позициях которой находятся сами атомы А и Х, а в экваториальной плоскости – общая грань ПВД этих атомов [47, 48].

При помощи комплекса структурно-топологических программ TOPOS [49] можно осуществить построение ПВД, описание структуры и проведение расчетов в рамках стереоатомной модели строения кристаллов.

1.3.2. Метод пересекающихся сфер

Авторы [50] изучали структуры сплавов, рассматривая их как упаковки сфер и представляя координационные полиэдры атомов в виде триангулированных многогранников. Каждая грань такого многогранника отвечала контакту с соседним атомом, а число граней соответствовало КЧ атома. Однако в структурах координационных соединений соседние атомы могут находиться на разных расстояниях от атома-комплексообразователя, и тогда число граней полиэдра комплексообразователя будет превышать его КЧ. Проблему определения КЧ решает метод пересекающихся сфер [51].

Данный метод аппроксимирует каждый атом в структуре кристаллов двумя сферами с общим центром в ядре атома. Первая сфера имеет радиус R_{Cd} , который однозначно определяется строением вещества и характеризует химически связанный атом [51, 52]. Вторая имеет радиус r_s , в качестве которого принят соответствующий квазиорбитальный слейтеровский радиус [53]. Эта сфера характеризует условно изолированный (химически несвязанный) атом. Следует отметить, что оба радиуса определяются однозначно на основе справочных (r_s) или кристаллоструктурных данных (R_{Cd}). При этом R_{Cd} атома, окруженного атомами определенных химических элементов, не зависит от его КЧ [9].

Сближение несвязанных атомов (тип пересечения П₀ на рис. 5) можно отнести к слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям [51]. При дальнейшем сближении сферы атомов начнут пересекаться. При перекрывании наружных сфер (Π_1) между атомами будут возникать специфические взаимодействия. Далее последует пересечение внутренней сферы одного из атомов и внешней сферы другого (Π_2). Типу Π_3 будет соответствовать пересечение внешней сферы большего атома с внутренней и внешней сферы меньшего. И, наконец, при перекрывании двух внутренних сфер реализуется тип Π_4 . Сильным химическим связям отвечают пересечения типа Π_2 , Π_3 , Π_4 . КЧ центрального атома соответствует количество атомов, связанных с ним за счет пересечений типа Π_2 , Π_3 и Π_4 .

Определение КЧ атомов по методу пересекающихся сфер возможно и в автоматическом режиме с помощью комплекса программ TOPOS [9, 49].



Рис. 5. Схематическое изображение возможных типов перекрывания сфер R_{CZ} и r_{S} [51].

1.4. Межмолекулярные невалентные связи и взаимодействия

1.4.1. Водородные связи

Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК, воды и льда, супрамолекулярных ансамблей, полимеров, оказывает влияние на свойства многих растворов.

Одно из первых определений водородной связи дал Л. Полинг: атом водорода при определенных условиях может притягиваться двумя атомами, выступая в роли связующего звена между ними [54].

Водородная связь – особый тип межмолекулярных взаимодействий, в которых атом водорода одновременно образует связи с двумя атомами. Атом А принадлежит молекуле ХАН, также содержащей и атом водорода, атом В принадлежит молекуле ВҮ, контактирующей с молекулой ХАН [55]. Наиболее сильные водородные связи образуют молекулы ХАН, в которых в роли атомов А обычно выступают атомы наиболее электроотрицательных химических элементов: фтора, кислорода и азота. Молекула ВҮ должна содержать неподеленную электронную пару, а в качестве атомов В могут выступать атомы кислорода, азота, фтора, хлора, серы и др. В зависимости от атомов, образующих водородную связь ХА-Н…ВҮ, последняя может быть симметричной или несимметричной.

Автор [56] предлагает следующее определение понятию «водородная связь»: контакт ХА–Н…В может называться водородной связью в случае, если эта связь локализована, и если ХА–Н является донором протона для В.

Значение энергии водородной связи может колебаться в диапазоне от 0,2 до 40 ккал/моль [56].

Согласно квантово-химическим расчетам, в электронной структуре фрагмента А-Н…В происходит смещение электронной плотности в направлении от В к А, которое затрагивает практически все атомы молекул ХАН и ВҮ. В результате перераспределения электронной такого плотности между рассматриваемыми молекулами возникает донорно-акцепторная СВЯЗЬ. Неподеленная электронная пара атома В непосредственно взаимодействует с атомом Н группы А-Н, через которую происходит перенос заряда на молекулуакцептор [55]. Вследствие такого взаимодействия возрастает дипольный момент водородносвязанного комплекса по сравнению с дипольными моментами отдельных частиц. Так, избыточная электронная плотность, накопившаяся на связи А-Н, дестабилизирует ее, уменьшает ее энергию и увеличивает расстояние по сравнению со связью А-Н в изолированной молекуле ХАН. В колебательных спектрах водородносвязанных комплексов XA−H···BY можно наблюдать смещение полосы, отвечающей колебанию связи А-Н, в сторону более низких частот. Однако в [57] рассмотрены случаи смещения полосы поглощения связи А-Н в сторону более высоких частот.

В [55] предложено определять прочность водородной связи по расстоянию между атомами A и B R_{A-B} . Если R_{A-B} более чем на 0,5Å короче суммы ван-дерваальсовых радиусов A и B, водородную связь можно считать очень сильной, если укорочение R_{A-B} находится в интервале 0.3 – 0.5 Å, водородная связь сильная, при изменении R_{A-B} менее чем на 0.3Å водородная связь является слабой.

Штейнером [56] предложена следующая классификация водородных связей (табл. 1), которая замечательна тем, что включает как их энергетические, так и геометрические характеристики.

Тип взаимодействия	Сильные	Умеренные	Слабые	
Характер	В основном	В основном	Электростатический	
взаимодействия	ковалентный	электростатический	или дисперсионный	
Длина связи, H…A [Å]	1.2 –1.5	1.5–2.2	>2.2	
Удлинение связи Х–Н, [Å]	0.08–0.25	0.02–0.08	< 0.02	
Отношение расстояний X– Н и Н····А	Х–Н~НА	X–H <ha< td=""><td>X–H<<ha< td=""></ha<></td></ha<>	X–H< <ha< td=""></ha<>	
Длина связи Х…А [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	>3.2	
Угол между связями, [°]	170 - 180	>130	>90	
Энергия связи, ккал/моль	15–40	4–15	<4	
Δv , [cm ⁻¹]	25%	10-25%	<10%	
¹ Н - сдвиг	14-22	<14	_	

Таблица 1. Классификация водородных связей [56]

Как видно из данных табл. 1, в зависимости от энергии водородная связь имеет различный характер взаимодействия – от чисто электростатического (слабые связи) до преимущественно ковалентного (сильные связи).

Более подробные расчеты геометрических параметров и энергий водородных связей для конкретных частиц представлены в [58].

В простой водородной связи один донор взаимодействует с одним акцептором. С увеличением длины водородной связи донор может взаимодействовать с двумя или даже тремя акцепторами одновременно. На рис. 6 представлены классическая, бифуркатная (или двухцентровая) и трифуркатная (или трехцентровая) водородные связи.



Рис. 6. Примеры водородных связей: моно-, двух- и трехцентровые [56].

В случае многоцентровых водородных связей донор формирует водородную связь более чем с одним акцептором. Многоцентровые водородные связи широко представлены, например, в углеводах: многоцентровыми являются около 25% всех водородных связей О–Н…О [56].

Каждая трифуркатная связь сочетается с симметричным строением соединения. Например, трифуркатные связи содержит катион триэтиламмония (рис. 7).

Далее в работе при описании водородных связей будет использована представленная классификация.



Рис. 7. Трехцентровая водородная связь в катионе триэтиламмония [56].

1.4.2. Галогенные связи

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные В последние десятилетия, сравнительно слабые показали, ЧТО невалентные взаимодействия играют исключительно важную роль В организации супрамолекулярной структуры веществ и обусловливают особенности их свойств [59, 60]. Одним из важных типов выявленных невалентных взаимодействий явились галогенные связи, которые только недавно (в 2013 г.) были узаконены IUPAC [1, 61].

Галогенная внутримолекулярных СВЯЗЬ подмножество меж-И взаимодействий с участием атома галогена. Атомы галогена обладают достаточно высокой электроотрицательностью, а поэтому могут выступать нуклеофильными центрами. Пример такого взаимодействия – участие атома галогена в образовании водородной связи в качестве акцептора. Кроме того, атомы галогенов могут быть электрофильными центрами. В результате взаимодействия галогена-нуклеофила и галогена-электрофила возникает галогенная связь. Авторы [1, 61] определяют галогенную связь как возникающую «в результате притяжения между электрофильной областью атома галогена в молекуле, и нуклеофильной областью в другой или такой же молекуле».

В соответствии с [1, 61], типичную галогенную связь символизируют три точки в записи R-X…Y, где R-X – донор в галогенной связи, X – любой атом галогена, обедненный электронной плотностью, а R – группа атомов, ковалентно связанная с Х. В некоторых случаях Х может быть ковалентно связан более чем с одной группой, а Х может образовывать более одной галогенной связи. У является галогенной обычно представляет собой акцептором связи И молекулу, обладающую хотя бы одним нуклеофильным центром.

В качестве R-X могут выступать молекулы дигалогенов (например, I₂, Br₂, ICl, ClF), галогеналканов (например, CBr₄, CHI₃, $C_nF_{2n+1}I$), арил-галогенидов или галогенопроизводных гетероароматических соединений (например, иодбензол,

галопиридиний и катионы галоидимидазолия), ионов галония (например, производные дифенилиодония или бромония), галогенимидов (например, N-бромили N-иодсукцинимид). У может быть атомом, содержащим неподеленную электронную пару (например, атом азота пиридина или амина, атом кислорода карбонильной группы), π -системой (например, двойные или тройные связи, ареновый фрагмент), анионом (например, галогенид-анион, оксоанион).

Рассмотрим отличительные особенности, характерные для комплексов с галогенными связями.

1. Межатомное расстояние между X и соответствующим нуклеофильным атомом Y должно быть меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов.

2. Длина ковалентной связи R-X обычно увеличивается по сравнению с несвязанной R-X.

3. Угол R–Х…У стремится к 180°, т. е. акцептор галогенной связи У приближается к X вдоль удлиненной связи R–X.

4. Прочность галогенной связи уменьшается по мере увеличения электроотрицательности X и снижения электрофильной способности R.

5. Галогенная связь, в основном, образуется за счет электростатических взаимодействий, однако вклады, связанные с переносом заряда и дисперсией, играют важную роль.

6. Наблюдаемые величины инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния для R – X и Y зависят от образования галогенной связи.

Авторы [62] выделяют два типа взаимодействий, в которые вступают атомы галогенов (рис. 8). В первом случае (тип 1) взаимодействия симметричные, и углы θ_1 и θ_2 имеют одинаковые значения. Такие взаимодействия возникают вследствие плотной упаковки атомов, и встречаются во всех галогенсодержащих соединениях. По определению IUPAC [1, 61] взаимодействия такого типа не являются галогенными связями.

Во втором случае (тип 2) взаимодействия несимметричны, при этом углы θ₁ и θ₂ составляют 90 и 180° соответственно. Такие контакты возникают вследствие взаимодействия между электрофильной областью одного атома галогена с нуклеофильной областью другого. Их считают истинными галогенными связями.



Рис. 8. Типы галогенных связей [62].

Установлено также, что контакты II типа наиболее характерны для иодсодержащих производных, в меньшей степени для бром- и хлорпроизводных [63].

Авторы [64] сравнили особенности водородных и галогенных связей с помощью анализа потенциалов в атомах и ионах. Так, в комплексах с одинаковым атомным составом и с изолированными галогенными или водородными связями, галогенная связь будет доминировать по силе над водородной только в том случае, если галоген как акцептор электронов обладает высокой поляризуемостью. Установлено также, что образование галогенной связи сопровождается взаимной поляризацией и дисперсионными взаимодействиями компонентов. При увеличении атомного номера галогена и его поляризуемости, и электростатическая, и дисперсионная компоненты энергии взаимодействия возрастают, что повышает полную энергию взаимодействия.

Галоген может участвовать в образовании нескольких невалентных контактов. Как правило, в комплексах с одинаковым составом галогенная связь слабее водородной, но если за счет достаточно высокой поляризуемости возрастает электростатическая компонента взаимодействия атома галогена-акцептора электронов, то галогенная связь будет доминировать над водородной. Важный стабилизирующий вклад в таком случае вносит и атом – донор электронов.

В сочетании с другими видами невалентных взаимодействий (водородными, пниктогенными) галогенные связи способны проявлять синергетический эффект при условии, что акцептирование электронов сопровождается передачей электронной плотности от атома галогена по цепи сопряжения или на следующий структурный фрагмент.

Авторами [65] в соединении (CH₃)₄N[UO₂(CH₂BrCOO)₃] были обнаружены галогенные связи II типа (рис. 9). Расчет невалентных взаимодействий по методу молекулярных ПВД [66 – 69] показывает, что вклад контактов типа Br/Br составляет 3.67%. За счет данной галогенной связи один из монобромацетат-ионов отклоняется от экваториальной плоскости уранильной группы.



Рис. 9. Галогенная связь в структуре (CH₃)₄N[UO₂(CH₂BrCOO)₃] [65].

были обнаружены Галогенные связи также при исследовании трихлорацетатных комплексов уранила [38]. Суммарный парциальный вклад Cl···Cl и О…СІ в структурах $K_2UO_2(CCl_3COO)_4(CCl_3COOH)_2$, контактов K₄NpO₂(CCl₃COO)₆(CCl₃COOH)(H₂O)₃, Rb₄UO₂(CCl₃COO)₆(CCl₃COOH)(H₂O)₃ и $Cs_3UO_2(CCl_3COO)_5(CCl_3COOH) \cdot H_2O$ составляет 58-88%. Согласно [62] В упомянутых соединениях можно выделить контакты I и II типа.

Авторы [38] также отмечают, что наиболее удобным критерием обнаружения галогенных связей, как и водородных [39, 70], является величина телесного угла. Для указанных структур значения Ω(X…Y) находятся в диапазоне 9.2–13.9%.

В трихлорацетатоуранилатах был обнаружен фрагмент структуры (рис. 10), который было преложено назвать «донорно-акцепторным синтоном галогенной связи» [38]. Особенность этого фрагмента в том, что атом галогена участвует в образовании двух связей: в качестве донора по отношению к одному атому галогена и в качестве акцептора для другого галогена.



Рис. 10. Донорно-акцепторный синтон галогенной связи [38].

Слабые невалентные взаимодействия, возникающие между атомами галогенов, могут играть важную роль в организации супрамолекулярной структуры соединения. Учитывая изменение прочности галогенных связей в ряду F < Cl < Br < I [62, 64], можно ожидать, что именно в иодацетатах уранила влияние галогенных связей на особенности супрамолекулярной структуры соединений U(VI) проявится наиболее отчетливо. Поэтому одной из задач настоящей работы явилось установление роли галогенных связей в формировании супрамолекулярных структур иодацетатных комплексов уранила.

1.4.3. Метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле в системе методов описания межатомных взаимодействий

1.4.3.1. Метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Основные положения

При введении дополнительной характеристики ранга грани (РГ) становится возможным автоматическое разделение контактов на валентные, невалентные внутримолекулярные и невалентные межмолекулярные. Ранг грани соответствует минимальному количеству химических связей, разделяющих рассматриваемую пару атомов [71]. Параметр РГ изменяется в пределах от 0 до $+\infty$, принимая целочисленные значения. Грани с РГ = 1 соответствуют химическим связям, РГ > 1 соответствует внутримолекулярным невалентным контактам. Если же РГ = 0, то тогда два атома невозможно соединить системой химических связей и такой тип взаимодействия относится к невалентным межмолекулярным контактам.

При объединении всех атомарных ПВД исчезают грани с $P\Gamma \ge 1$, и молекулярный ПВД будет определен совокупностью граней с $P\Gamma = 0$, каждая из которых будет отвечать контакту между двумя атомами соседних молекул. Совокупность атомных ПВД представляет собой молекулярный полиэдр Вороного-Дирихле (МПВД) [72]. Молекулярные ПВД в общем случае не являются выпуклыми многогранниками, но также образуют разбиение трехмерного пространства, а его объем равен сумме объемов ПВД всех атомов, входящих в состав молекулы [47]. Метод анализа невалентных взаимодействий в рамках стереоатомной модели строения кристаллов получил название – метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [66 – 69].

Программа InterMol [73] позволяет провести анализ невалентных внутри- и межмолекулярных контактов. С ее помощью можно установить два интегральных параметра молекулярного ПВД: общую площадь (S_m) всех граней с $P\Gamma = 0$ у ПВД атомов в составе молекулы, и суммарный объем пирамид (V_m), в основании которых лежат грани с $P\Gamma = 0$, а в вершинах находятся ядра атомов молекулы.

Величина S_m соответствует общей площади поверхности молекулы, величина V_m характеризует объем части электронной плотности молекулы, вовлеченный в межмолекулярные взаимодействия.

1.4.3.2. Метод МПВД в системе методов описания межатомных взаимодействий

Рассмотрим наиболее известные концепции определения атомных размеров и межатомных взаимодействий. Существует определение атома как открытой квантовой подсистемы, определенной в реальном пространстве. В данном случае характеристикой межатомного взаимодействия является изменение электронной плотности в межъядерном пространстве. Методы, основанные на концепции анализа распределения электронной плотности, являются более строгими математически.

Метод Бейдера [74], определяет свободный атом как объединение ядрааттрактора и связанного с ним бассейна. В основе теории лежит фундаментальное понятие электронной плотности, с помощью которой возможно описание всех взаимодействий в структуре. Распределение электронной плотности возможно получить путем квантово-механических расчетов или с помощью прецизионного рентгенодифракционного эксперимента.

Метод поверхностей Хиршфельда [75] также основан на концепции распределения электронной плотности. Поверхность Хиршфельда определяется как граница односвязной области кристаллического пространства, внутри которой электронная плотность более чем на 50% принадлежит данной молекуле. Такая поверхность позволяет подробно отобразить ближайшее окружение каждой молекулы [76].

Однако, метод поверхностей Хиршфельда рассматривает только значимые межмолекулярные контакты [77]. При этом области с очень низкой электронной плотностью, на которые приходится до 5% объема кристаллического вещества, представляют собой межмолекулярные пустоты. Метод молекулярных ПВД

рассматривает абсолютно все контакты: каждая точка пространства принадлежит по крайней мере одной молекуле, а межмолекулярные пустоты отсутствуют.

Авторы [68] приводят сравнение парциальных вкладов межмолекулярных контактов в полиморфных модификациях арипипразола, рассчитанных по методу молекулярных ПВД и по методу поверхностей Хиршфельда (рис. 11).



Рис. 11. Сравнение парциальных вкладов (Δ_s , %) межмолекулярных (РГ = 0) контактов в шести полиморфах арипипразола, рассчитанных по методу

молекулярных ПВД и методу Хиршфельда [68].

Как видно из рис. 11, метод молекулярных ПВД и метод поверхностей Хиршфельда дают близкие результаты. Однако только с помощью метода молекулярных ПВД можно получить данные о всех межмолекулярных контактах, что особенно важно при изучении строения и свойств полиморфных модификаций. Межмолекулярные контакты, которые метод поверхностей Хиршфельда не рассматривает, могут оказаться характеристическими, свойственными конкретной полиморфной модификации.

Квантово-химические методы позволяют получить больше информации, например, помимо геометрических параметров химической связи можно рассчитать ее энергию. Но вследствие трудоемкости квантово-химических расчетов их не всегда можно применить для анализа взаимодействий в структурах сложных кристаллических веществ.

Следует отметить, что в рамках стереоатомной модели строения кристаллов идеи квантовой механики представлены в более простой и удобной форме для кристаллохимического анализа. Благодаря методу ПВД становится возможным проведение трудоемких и комплексных исследований.

1.5. Галогенацетатные комплексы уранила

В Международной базе структурных данных [24] представлены сведения о структурах, в состав которых входят одновременно катионы уранила и галогензамещенные ацетат-анионы. Имеются данные об одном фторацетатном [78], четырех хлорацетатных [38, 79] и одном бромацетатном [65] комплексах уранила (табл. 2).

№	Формула соединения	Размерность комплексной группировки	КЧ U	КХФ комплексной группировки*	Литература		
1	$[UO_2(CF_3COO)_2(CF_3COOH)_2] \cdot C_{44}H_{30}N_4$	0D	7	$A(M^1)_3 B^{01}$	[78]		
2	$[UO_2(CCl_3COO)Cl(C_{18}H_{15}OP)_2] \cdot CH_2Cl_2$	0D	7	$A(M^1)_3 B^{01}$	[79]		
3	K ₂ [UO ₂ (CCl ₃ COO) ₄]·2CCl ₃ COOH	0D	7	$A(M^1)_3 B^{01}$	[38]		
4	$Rb_{4}[UO_{2}(CCl_{3}COO)_{5}](CCl_{3}COO)(CCl_{3}COOH)](H_{2}O)_{3}$	0D	7	$A(M^1)_5$	[38]		
5	Cs ₃ [UO ₂ (CCl ₃ COO) ₅]·2CCl ₃ COOOH·H ₂ O	0D	7	$A(M^1)_5$	[38]		
6	$(CH_3)_4N[UO_2(CH_2BrCOO)_3]$	0D	8	$A(B^{01})_3$	[65]		
$*$ A TTO $^{2+}$							

Таблица 2. Состав и строение галогенацетатных комплексов уранила

* $A = UO_2^{2+}$.

Трифторацетатный комплекс *1* [78] содержит объемный органический внешнесферный катион (тетрафенилпорфирин, 4, 7, 13, 16, 21, 23 – гексаоксо - 1, 10 –диазобицикло [8.8.8] гексакозан), который с атомом урана не имеет прямых контактов. Трифторацетат-анион в структуре [78] координируется атомом урана бидентатно-циклически (тип координации В⁰¹–4) и монодентатно (тип координации М¹).
Трихлорацетатсодержащий комплекс уранила с трифенилфосфиноксидом (ТРРО) состава *2* изучен авторами [79]. Катион уранила координирует два атома кислорода трихлорацетат-аниона, два атома кислорода, принадлежащих двум молекулам ТРРО, и атом хлора. Трихлорацетат-анион координируется бидентатноциклически (тип координации В⁰¹–4).

Авторами [38] описано три трихлорацетатных комплекса уранила состава 3, 4 и 5. Все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии. В указанных структурах катион уранила реализует КЧ 7. В структуре 3 трихлорацетат-анионы координируются ионом уранила бидентатно-циклически (тип координации B^{01} –4) и монодентатно (тип координации M^1), а в структурах 4и5-только монодентатно.

Монобромацетатсодержащий комплекс уранила состава *6* был описан авторами [65]. Катион уранила в структуре координирует три монобромацетатаниона бидентатно-циклически (тип координации В⁰¹–4).

В рассмотренных структурах галогенацетат-анионы реализуют монодентатный (М¹) и бидентатно-циклический (В⁰¹) типы координации, являясь концевыми лигандами. Донорными атомами выступают только атомы кислорода.

В структурах всех соединений урансодержащая комплексная группировка является островной.

Среди охарактеризованных галогенацетатных комплексов уранила в бромацетатных наиболее сильно проявляется влияние галогенных связей. А поскольку прочность галогенных связей усиливается в ряду F < Cl < Br < I [1, 62 - 64], можно ожидать, что именно в иодацетатах уранила влияние галогенных связей на особенности супрамолекулярной структуры соединений U(VI) проявится наиболее отчетливо.

Сведения о каких-либо иодацетатных комплексах уранила в периодической научной литературе до начала нашего исследования отсутствовали, поэтому целью работы явились синтез и изучение строения и некоторых свойств моноиодацетатных комплексов уранила.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика исходных веществ

В качестве исходных веществ для синтеза иодацетатоуранилатов использовали оксид урана(VI) и гексагидрат нитрата уранила (ч.д.а.). Оксид урана(VI) в виде гигроскопичного порошка от оранжевого до кирпично-красного цвета получали термическим разложением пероксида уранила по методике [80]:

$$2UO_4 \cdot 2H_2O = 2UO_3 + O_2 + 4H_2O.$$

Моноиодуксусную кислоту, гидроксид натрия, хлориды магния, стронция марганца и никеля, нитрат бария, нитрат и сульфат гуанидиния, хлориды диэтиламмония, диметиламмония, диметилфенилбензиламмония, N,N'-этиленмочевину, циангуанидин, сульфаты рубидия и гидразиния применяли в виде продажных реактивов квалификации не ниже «ч.д.а.». В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и этанол.

Все синтезы проводили методом изотермического испарения водных растворов. Только синтез (CN₃H₆)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·(C₂N₄H₄)) осуществляли в водно-спиртовом растворе. Кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом с помощью стеклянного фильтра Шотта.

2.2. Методы исследования

При выполнении работы использовали следующие методы исследования: химический анализ, инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (PCA), дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализ, кристаллохимический анализ.

При проведении **химического анализа** на содержание урана использовали весовой метод. Навеску анализируемого вещества прокаливали в муфельной печи при 800°С до постоянной массы. Для соединений, содержащих органические катионы или

электронейтральные органические лиганды, весовой формой являлся U₃O₈. Весовой формой для комплексных соединений, содержащих катионы металлов, являлись уранаты и полиуранаты соответствующих металлов.

ИК спектры синтезированных соединений записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в виде таблеток с КВг в диапазоне 4000–500 см⁻¹. Отнесение полос поглощения проводили на основании литературных данных и полуэмпирического расчета, выполненного для ИК спектра Na[UO₂(CH₂ICOO)₃].

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматических четырехкружных дифрактометрах с двумерным детектором Bruker Quest и Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [81]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [82]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованным в программе SHELXT [83] и уточнены полноматричным методом наименыших квадратов SHELXL-2014 [84] по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели "наездника" с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\mu_{30}} = 1.2U_{3KB}(X)$, где $U_{3KB}(X)$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе Shimadzu DTG-60 при скорости нагрева 5 – 10 град/мин. Навески составляли 7–8 мг. Прокаливание проводили до 900°С в платиновых тиглях в воздушной атмосфере с использованием Pt–Pt/Rh-термопары и эталона из прокаленного оксида алюминия.

Кристаллохимический анализ проведен в рамках стереоатомной модели строения кристаллов [17]. Анализ невалентных взаимодействий осуществлен с помощью программы Intermol [73], расчет характеристик атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проводили с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS [49]. КЧ всех атомов в структурах исследованных соединений определяли с помощью метода пересекающихся сфер [51].

2.3. Синтез иодацетатсодержащих комплексов уранила

В табл. 3 представлены составы синтезированных моноиодацетатсодержащих соединений, реагенты и их исходные мольные соотношения, рН водных растворов. Использование в синтезах реагентов, потенциально выступающих В роли внешнесферных катионов иодацетатоуранилатов, в виде сульфатов в двух случаях привело к образованию сульфатных комплексов уранила. Данные по новым полученным сульфатоуранилатам рубидия и гидразиния приведены в табл. 4.

Выход полученных соединений составлял от 50 до 70 %.

Таблица 3. Составы и некоторые условия синтеза иодацетатсодержащих комплексов уранила

N₂	Состав соединения	Реагенты	Исходные мольные соотношени я реагентов	рН водного раствора
Ι	Na[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	UO3, CH2ICOOH, NaOH	1:6:2	2
II	Mg[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	UO3, CH2ICOOH, MgCl2·6H2O	1:6:8	2
III	Mn[UO2(CH2ICOO)3]2.6H2O	UO3, CH2ICOOH, MnCl2·4H2O	1:6:6	2
IV	Ni[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	UO3, CH2ICOOH, NiCl2·4H2O	1:6:0.5	2
V	Sr[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH· 4H ₂ O	UO3, CH2ICOOH, SrCl2·6H2O	1:6:10	1
VI	Ba[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH· 4H ₂ O	UO3, CH2ICOOH, Ba(NO3)2	1:6:10	2
VII	(CN ₃ H ₆) ₃ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ (NO ₃)	UO ₃ , CH ₂ ICOOH, (NH ₂) ₂ C=NH·HNO ₃	1:4:3	1
VIII	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(OH)$	UO ₃ , CH ₂ ICOOH, (NH ₂) ₂ C=NH·H ₂ SO ₄	1:6:2	1
IX	${(C_2H_5)_2NH_2}_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]I$	UO ₃ , CH ₂ ICOOH, (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl	1:4:2	1
X	(C ₃ H ₅ N ₂)[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	UO3, CH2ICOOH, C3H4N2	1:6:2	3
XI	(C ₄ H ₇ N ₂)[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	UO3, CH2ICOOH, C4H6N2	1:6:2	3

			Окончан	ие табл. 3.
XII	[(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)C ₇ H ₇ N][UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	UO3, CH2ICOOH, [(CH3)2(C6H5)C7H7N]Cl	1:6:2	3
XIII	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	UO ₃ , CH ₂ ICOOH, [(CH ₃) ₂ NH ₂]Cl	1:4:3	1
XIV	$[UO_2(CH_2ICOO)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$	UO3, CH2ICOOH, C3H6N2O	1:6:10	
XV	(CN3H6)2[UO2(CH2ICOO)3]2 ⁻ (C2N4H4)	UO3, CH2ICOOH, C2N4H4	1:6:10	1

Таблица 4. Составы и некоторые условия синтеза сульфатоуранилатов рубидия и

гидразиния

N⁰	Состав соединения	Реагенты	Исходные мольные соотношени я реагентов	рН водного раствора
XVI	$Rb_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot 1.75H_2$ O	UO ₃ , CH ₂ ICOOH, Rb ₂ SO ₄	1:3:1	1
XVII	$(N_2H_5)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$	UO ₃ , CH ₂ ICOOH, N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄	1:6:2	1

Синтез I. К 10 мл водного раствора моноиодуксусной кислоты (0.781 г, 4.2 ммоль) добавляли оксид урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 5 мл водного раствора гидроксида натрия (0.056 г, 1.4 ммоль). Полученный раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 6 – 8 дней выделялись желтые пластинчатые кристаллы.

По результатам химического анализа: найдено, (%): U 28.2; вычислено для Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] (**I**), (%): U 28.1.

Синтез II – IV. Оксид урана(VI) (0.143 г, 0.5 ммоль) растворяли в водном растворе моноиодуксусной кислоты (0.558 г, 3.0 ммоль в 7 мл воды). Затем добавляли водный раствор хлорида двухвалентного металла (0.5 – 4.0 ммоль в 10 мл воды) и полученный раствор оставляли на воздухе для медленной кристаллизации. Через 6–7 дней образовывались кристаллы состава $M[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2$ ·6H₂O (M = Mg (II), Mn (III), Ni (IV)).

Найдено (%): U, 27.8; вычислено для Mg[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (II) (%): U, 26.7.

Найдено (%): U, 27.2; вычислено для Mn[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (III) (%): U, 26.3.

Найдено (%): U, 26.8; вычислено для Ni[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (IV) (%): U, 26.2.

Синтез V, VI. В водный раствор моноиодуксусной кислоты (0.558 г (3 ммоль) в 10 мл воды) вносили навеску оксида урана(VI) (0.143 г, 0.5 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 10 мл водного раствора гексагидрата хлорида стронция (1.335 г, 5 ммоль). Полученный ярко-желтый раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре.

Через 6 – 7 дней выделялись желтые кристаллы состава V.

Найдено (%): U, 23.5; вычислено для Sr[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (**V**) (%): U, 21.8.

Замена хлорида стронция на нитрат бария (1.305 г, 5 ммоль) приводила к выделению кристаллов состава VI.

Найдено (%): U, 21.9; вычислено для Ba[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (**VI**) (%): U, 21.3.

Синтез VII, VIII. К 7 мл водного раствора моноиодуксусной кислоты (0.521 г (2.8 ммоль)) добавляли 0.200 г (0.7 ммоль) оксида урана(VI) и перемешивали до полного растворения. После добавления к полученному раствору 5 мл водного раствора нитрата гуанидиния (0.256 г, 2.1 ммоль) получали желтый прозрачный раствор. Через 2 дня из раствора выделялись желтые призматические кристаллы состава VII.

Найдено (%): U, 25.6; вычислено для (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃) (VII) (%): U, 25.2.

Соединение VIII получено по аналогичной методике заменой нитрата гуанидиния сульфатом гуанидиния при мольном соотношении реагентов 1 : 6 : 2.

Найдено (%): U, 25.2; вычислено для (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(OH) (VIII) (%): U, 25.8.

Синтез **IX.** В водный раствор моноиодуксусной кислоты (0.521 г (2.8 ммоль) в 7 мл воды) вносили навеску оксида урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 2 мл водного раствора хлорида диэтиламмония (0.153 г, 1.4 ммоль). Полученный ярко-желтый прозрачный раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 15 – 20 дней выделялись желтые кристаллы состава IX.

Найдено (%): U, 22.0; вычислено для ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX) (%): U, 21.6.

Синтез **Х, ХІ.** Навеску оксида урана(VI) (0.143 г, 0.5 ммоль) помещали в водный раствор моноиодуксусной кислоты (0.558 г (3.0 ммоль) в 7 мл воды) и добивались полного растворения. Затем приливали 10 мл водного раствора имидазола (0.068 г, 1.0 ммоль). Полученный ярко-желтый прозрачный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 3 – 5 дней формировались кристаллы состава Х.

Найдено (%): U, 27.4; вычислено для (C₃H₅N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (X) (%): U, 26.9.

При замене имидазола на 2-метилимидазол выделялись кристаллы состава XI.

Найдено (%): U, 26.7; вычислено для (C₄H₇N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XI) (%): U, 26.1.

Синтез XII. К водному раствору оксида урана (VI) (0.143 г, 0.5 ммоль) и моноиодуксусной кислоты (0.558 г, 3.0 ммоль) приливали раствор хлорида диметилфенилбензиламмония (0.248 г, 1.0 ммоль) (общий объем добавленной воды составлял 34 мл). Полученный зеленый раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 11 дней формировались зеленые кристаллы, которым по результатам химического анализа отвечала формула [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII).

Найдено (%): U, 23.0; вычислено для [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII) (%): U, 22.9.

Синтез XIII. К раствору моноиодуксусной кислоты (0.521 г, 2.8 ммоль) в 4 мл дистиллированной воды добавляли оксид урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль). Отдельно хлорид диметиламмония (0.171 г, 2.1 ммоль) растворяли в 15 мл воды. Смешивали полученные растворы. Желтые призматические кристаллы состава (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XIII) выделились из полученного ярко-желтого прозрачного раствора через 11 дней.

Найдено (%): U, 27.3; вычислено для (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XIII) (%): U, 27.3.

Синтез XIV, XV. Оксид урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль) растворяли в водном растворе моноиодуксусной кислоты (0.781 г (4.2 ммоль) в 7 мл воды). Затем приливали 5 мл водного раствора N,N' – этиленмочевины (Eur) (0.602 г, 7 ммоль) и подвергали полученный раствор медленному испарению на воздухе. Желтые кристаллы состава XIV формировались через 5 – 7 дней.

Найдено (%): U, 27.9; вычислено для {UO₂(CH₂ICOO)₂(H₂O)₂}₂· 2(C₃H₆N₂O) (XIV) (%): U, 28.1.

Замена Eur водно-спиртовым (1 : 1 по объему) раствором циангуанидина (0.589 г (7ммоль) в 5 мл растворителя) приводила к выделению через 10 - 12 дней желтых кристаллов состава (CN₃H₆)₂{UO₂(CH₂ICOO)₃}₂· (C₂N₄H₄).

Найдено (%): U, 25.7; вычислено для (CN₃H₆)₂{UO₂(CH₂ICOO)₃}₂· (C₂N₄H₄) (XV) (%): U, 25.7.

Синтез XVI. К навескам оксида урана(VI) (0.400 г, 1.4 ммоль) и сульфата рубидия (0.187 г, 0.7 ммоль) добавляли раствор моноиодуксусной кислоты (0.781 г, 4.2 ммоль) в 8 мл воды и перемешивали до полного растворения. Из полученного раствора при медленном испарении при комнатной температуре через шесть дней формировались игольчатые желтые кристаллы состава XVI.

Найдено, (%): U, 34.7; вычислено для Rb₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] · 1.75H₂O (XVI), (%): U, 34.9.

Синтез XVII. К водному раствору моноиодуксусной кислоты (0.781 г (4.2 ммоль) в 7 мл воды) добавляли оксид урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали водный раствор сульфата гидразиния (0.182 г (1.4 ммоль) в 5 мл воды). Полученный ярко-желтый прозрачный раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе. Через 25 – 30 дней формировались желтые кристаллы состава XVII.

Найдено, (%): U, 43.1; вычислено для (N₂H₅)₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] (XVII), (%): U, 43.6.

2.4. ИК спектроскопическое исследование синтезированных комплексов

2.4.1. Полуэмпирический расчет ИК спектра Na[UO₂(CH₂ICOO)₃]

С целью проведения корректного отнесения частот экспериментальных ИК спектров синтезированных комплексов, нахождения распределения потенциальной энергии (РПЭ) и определения формы колебаний уранил-иодацетатной группировки, входящей в структуру 15 полученных соединений, осуществлен полуэмпирический расчет ИК спектра Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] [85].

Полуэмпирический расчет колебательного спектра I и интерпретация частот колебаний проведено с помощью программы IR-spectr-3.1. [31], созданной авторами с использованием алгоритмов, описанных в [86]. Колебательная модель построена для иона уранила и моноиодацетатной группы одного из фрагментов UO₂(CH₂ICOO)₃⁻, включающего атомы U4 и I12. Нумерация всех атомов в группировке, выбранной для расчета ИК спектра, приведена на рис. 12.



Рис. 12. Нумерация атомов в группировке, выбранной для расчета ИК спектра.

В табл. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты, рассчитанные интенсивности (D/Å)² и распределение потенциальной энергии (РПЭ, %) колебания по внутренним степеням свободы.

Таблица 5. Рассчитанные частоты v_p , интенсивности $(D/Å)^2$, распределение потенциальной энергии колебаний (РПЭ, %), экспериментальные частоты v_3 и их

отнесение

v _э (см ⁻¹)	v _p (см ⁻¹)	$(D/Å)^2$	РПЭ	Отнесение
			(нумерация атомов указана на рис. 12)	
526 сл.	534.1	0.10	(O4–C6–O5) 43%, (C7–C6) 29%	$\delta(CO_2)_{sciss}$
620 сл.	641.1	0.26	(C6–C7–H9) 37%, (C6–C7–H8) 37%	δ(C-HC) _{rock}
688 c.	689.4	0.2	(C7–I10) 62%, (O4–C6–O5) 10%	ν (C–I), δ (CO ₂) _{sciss}
781 сл.	777.3	0.01	(C7–C6) 30%, (O5–C6)19%,	v(C–C), v(C–O)
			(C7–I10) 15%	
925 c.	927.4	0.28	(O3–U2) 50%, (O1–U2) 49%	$v_{as}(UO_2^{2+})$
1092 сл.	1092.2	0.03	(H8–C7–I10) 41%,	$\delta(CHI)_{twist}, \delta(CHI)_{rock}$
			(H9–C7–I10) 39%	

				Окончание табл. 5
1171 cp.	1181.4	0.09	(H8–C7–H9) 22%, (C6–C7–H9) 17%,	$\delta(CH_2)_{twist}, \delta(CH_2)_{rock}$
			(C6–C7–H8) 14%, (O5–C6) 13%	
1400 cp.	1396.1	0.41	(H8–C7–H9) 55%, (H8–C7–I10)	$\delta(CH_2)_{sciss}, \delta(I-C-H)$
			13%, (H9–C7–I10) 13%	
1445 c.	1454.9	1.33	(O4–C6–O5) 43%, (C7–C6) 34%	$\nu_{s}(COO), \nu_{s}(C-C),$
				$\delta(CO_2)_{sciss}$
1545 c.	1542.7	1.01	(O4–C6) 59%, (O5–C6) 35%	v _{as} (COO)
2974 сл.	2968.4	0.2	(C7–H9) 50%, (C7–H8) 49%	ν _s (C–H)
3043 сл.	3041.5	0.33	(C7–H8) 50%, (C7–H9) 49%	ν _{as} (С–Н)

На рис. 13 для каждой рассчитанной частоты приведены формы колебаний иодацетатной и уранильной групп.



Рис. 13. Векторы смещения атомов для рассчитанных колебаний. Приведенные числа указывают значения частот v_p.

На основании рассчитанных частот и интенсивностей была построена теоретическая спектральная кривая. При ее построении полуширины полос

поглощения определялись из экспериментального спектра поглощения. Сопоставление теоретической и экспериментальной спектральных кривых приведено на рис. 14.



Рис. 14. Теоретический (а) и экспериментальный (б) ИК спектры NaUO₂(CH₂ICOO)₃. Отрезки, выделенные красным цветом, отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

Наблюдаемое ИК хорошее согласие теоретического спектра c экспериментальным провести позволяет отнесение полос поглощения экспериментального спектра (табл. 5). Как следует из расчета, при 3043 см⁻¹ и 2974 см-1 проявляются высоко характеристические антисимметричные и симметричные валентные колебания связей C–H моноиодацетатной группы. Согласно полученным данным, сильная полоса поглощения в экспериментальном спектре с пиком 1545 см⁻¹ относится к антисимметричному валентному колебанию –СОО 1445 CM^{-1} карбоксильной группы. Интенсивная области полоса в

экспериментального спектра формируется взаимодействием симметричных валентных колебаний группы –СОО, связей С–С и деформационного ножничного колебания –СО₂. Как следует из расчета, полоса средней интенсивности 1400 см⁻¹ экспериментального спектра соответствует деформационному ножничному колебанию угла – CH₂ с небольшим вкладом от деформационных колебаний углов I-C-H. Согласно теоретическому расчету, две полосы средней интенсивности с частотами 1172 см⁻¹ и 1095 см⁻¹ экспериментального спектра соответствуют деформационным веерному и крутильному колебаниям с участием группировок СН₂ и СНІ. Полоса с частотой 925 см⁻¹ экспериментального спектра соответствует антисимметричному валентному колебанию связей U–O уранильной группы. Как показывает расчет, полоса с частотой 781 см⁻¹ экспериментального спектра сформирована комбинацией валентных колебаний связи С-С и двух связей С-О с Сильная 688 CM^{-1} одинаковыми вкладами. полоса с частотой почти экспериментального спектра формируется колебанием связи C-I с небольшим участием ножничного колебания –СО₂. Слабая полоса экспериментального спектра с частотой 620 см⁻¹ возникает вследствие маятникового деформационного колебания связей С–Н. А слабая полоса с частотой 526 см⁻¹ отвечает ножничному деформационному колебанию группы –СО2.

На основе полученных расчетных данных можно провести корректное отнесение полос поглощения в ИК спектрах синтезированных иодацетатоуранилатов.

2.4.2. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах синтезированных соединений

На рис. 15 – 21 представлены ИК спектры соединений II – XV соответственно.



Рис. 15. ИК спектры Mg[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (II), Mn[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (III), Ni[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (IV).



Рис. 16. ИК спектры Sr[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (V), Ba[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (VI).



Рис. 17. ИК спектры (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃) (VII), (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(OH) (VIII).



Рис. 18. ИК спектр ${(C_2H_5)_2NH_2}_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]I$ (IX).



Рис. 20 ИК спектры [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII) (a), (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XIII) (b).



Рис. 21. ИК спектры $[UO_2(CH_2ICOO)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$ (XIV) (a), (CN₃H₆)₂ $[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot (C_2N_4H_4)$ (XV) (b).

Волновые числа и отнесения колебаний в ИК спектрах II – XV, представленные в табл. 6, даны с учетом литературных данных [85, 87 – 99].

Валентное колебание v(C–I) иодоацетат-иона проявляется во всех спектрах в интервале 685 – 704 см⁻¹ [88]. Интенсивные полосы во всех ИК спектрах, находящиеся в диапазоне 912 – 939 см⁻¹, отвечают антисимметричному валентному колебанию уранильной группы $v_{as}(UO_2^{2+})$ [87].

Волновое число, см ⁻¹														
II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Х	XI	XII	XIII	XIV	XV	Отнессние
3557 c. 3403 c. 3281 c.	3405 с.ш.	3548 c. 3378 c. 3256 c.	3645 сл. 3443 ср. ш.	3389 ср. ш.		3405 ср.ш. 3187					3440,	3342 0		ν(H ₂ O), ν(O–H),
					3365 с.ш. 3202 с.ш.	сл.ш.	3196 ср.ш.	3140 cp.	3355 сл. 3149 сл.	3423 сл.	ср.ш.	ср.ш.		ν(NH ₂), ν(N–H)
													3417 c.	$v_{as}(NH_2)_{gu}$
													3363 c.	$\nu_{as}(NH_2)_{cgu}, \nu_s(NH_2)_{gu}$
													3193 с.ш.	$\nu_s(NH_2)_{cgu}$
										3114 сл.				?
										3034 сл.				$\nu(C-H_{Ar}), \nu(CH_3-C_{Ar}), \nu_{as}(C-H)$
					2959 сл.	2953 сл.		2976 ср. 2850 ср. 2653 сл.	3005 сл.					ν(С–Н)
3012 сл.	3045 сл.	3013сл.					3129 сл. 2982 сл.				2781, сл.	2984 сл. 2893 сл.	2955 сл.	$v_{as}(CH_2)$
			3052 сл	3050 сп										v _{as} (CH ₂),v(OH) _{Hmia}
2954 cp.	2953сл.	2955сл.					2954 сл. 2797 сл.			2981 сл. 2948 сл.				v _s (CH ₂)
			2989 сл	2953 сп										$v_{s}(CH_{2}), v(OH)_{Hmia}$
													2191 cp. 2146 c.	$v_{as}(C=N)$
											1620, сл.			δ(N–H)
													1665 o.c. 1636 c.	$\overline{\delta(\mathrm{NH}_2)_{\mathrm{sciss, gu}}},\ \delta(\mathrm{NH}_2)_{\mathrm{sciss, cgu}}$

Таблица 6. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах II-XV

														Продолжение табл. 6
1655c.	1619 cp.	1642 cp.										1667 o.c.		ν(C=O), δ(H ₂ O)
								1596 cp.	1625 cp.					v(C=N)
													1530 o.c.	$v_{as}(COO), v_{as}(NCN)$
					1670c.									$v_{as}(COO), \delta(NH_2)_{sciss}$
						1664 с.ш.								$\nu_{as}(COO), \delta(OH), \delta(NH_2)_{sciss}$
			1684 c.	1692 ср.										$\nu_{as}(COO)_{Hmia}$
			1630 cp.	1614 cp.										δ(H ₂ O)
1542c.	1546c.	1545c.	1546 c.	1545 c.	1536 o.c.	1545 o.c.	1535 o.c.			1553 o.c.	1546, o.c.	1545 o.c.		v _{as} (COO)
					1442 c.	1444 o.c.								$\nu_{as}(COO), \delta(CH_2)_{sciss}$
								1546 c.	1547 c.					$v(C-N), \delta(CH_2)_{sciss}$
										1528 cp.				$v(C-C_{Ar})$
										1496 cp.		1509 cp.		δ(NH)
								1442 c.	1442 c.					$v(C-N), \delta(CH_2)_{sciss}$
					1394 с.пл.									v ₃ (NO ₃)
1387 cp.	1399 cp.	1400 cp. 1387 cp.					1451 o.c.					1455 c.	1442 c.	δ(CH ₂) _{sciss}
1446c.	1443c.	1444c.	1444 c.	1444 c.	1384 c.	1397 cp.	1451 o.c.			1431 c.	1444, o.c.		1391 cp.	v _s (COO)
			1396 cp.	1397 cp.										$\delta(CH_2)_{sciss}, \delta(C-IH), \\ \delta(OH)_{Hmia(op)}$
			1282 ср. 1254 сл.	1279 сл. 1259 сл.										v(COO) _{Hmia(op)}

														Продолжение табл. 6
								1400 c.	1393 cp.			1403 cp.		$v_s(COO), \delta(CH_2)_{wag}$
							1397 o.c.			1396 c.	1399, cp.			δ(CH ₂) _{sciss} ,δ(I-C-H)
1253сл.	1253сл.	1253сл.												?
														δ(CH ₂) _{wag}
										1215 сл. 1168 ср.		1286 cp.		v(C-N)
														$v_s(N\equiv CN)$
									1191 сл.					δ(CH) _{MIm}
1174 ср. 1132сл.	1170 ср. 1093сл.	1173 ср. 1133сл.			1172 cp.	1169 сл.		1173 c.	1170 cp.				1171 cp.	δ(CH ₂) _{twist}
			1168 cp.	1169 ср.			1157 сл.			1120 сл.	1170, cp.			$\delta(CH_2)_{twist,}\delta(CH_2)_{rock}$
			1160 cp.	1160 cp.										v(COO) _{Hmia(ip)}
			1095 cp.	1091 cp.			1090 cp.			1084 cp.	1091, сл.			$\delta(CHI)_{twist}, \delta(CHI)_{rock}$
											1020, сл.			v(C-N)
					1094 сл.	1094 сл.							1008 от	$\delta(NH_2)_{rock}$
								1097 cp.	1091 cp.			1101 сл. 1086 сл.	1098 сл.	δ(CH ₂) _{rock}
								1057 cp.	1039 сл.					$\delta(CH)_{(in)Im,MIm},\delta(NH)_{(in)}$
							1060 сл. 1039 сл.							v _s (C–N); v _s (C–C)
952сл.	948сл.	950сл.	948 сл.	948 сл.		947 сл.		943 сл.	943 сл.	1084 cp.	947, сл.		946, сл.	v(CC)
										1034 сл. 1001 сл. 968 сл.				$\delta(C{-}H_{Ar})_{(ip)}$
							951 сл.							?

														Продолжение табл. 6
935c.	925c. 916c.	933c. 926c.	929 c.	927 c. 912 c.	928 c. 915 c.	927 c. 912 c.	927 o.c.	926 c.	924c.	938 ср. плечо 917 о.с.	926, o.c.	939 o.c.	926 o.c	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
					856 сл.								845 сл.	$v_{s}(UO_{2}^{2+})$
											916, о.с. (плечо)			?
845 cp.	843сл.	845сл.			845 сл.	842 сл.	848 cp.	833 cp.	845 сл.					$\delta(CH_2)_{rock}$
					826 сл.									v ₂ (NO ₃)
										888 сл. 843 сл.				$\delta(C-H_{Ar})_{(op)}$
										770 cp.		781 сл.		δ(COO) _(ор) , δ(N–H) _(ор)
								770 cp.	767 сл. 745 сл.					δ(COO),δ(CH) _{(op)Im} ,MIm
			844 сл.	844 сл.										γ(OH) _{Hmia(ip)}
										756 cp. 714 cp.				$\delta(C-H_{Ar})_{(op)}$
791сл.	788сл.	790сл.												?
			779 сл.	779 сл.			782 cp.							v(C-C), v(C-O)
							766 cp.							?
					690 c.									v(C-I), v ₄ (NO ₃)
704c. 690c.	687 cp.	704 cp. 689 cp.				686 c.	686 o.c.	690 c.	688 c.	685 c.	687, c.	689 cp.	691 c.	ν(C–I)
			688 c.	686 c.										v(C-I), $\delta(CO_2)_{sciss}$
			622 сл.	635 сл.										$\delta(C-CH)_{rock}$
								628 cp.						γ(NH)

								Окончание табл. 6
621 cp.	_	618 cp.						$\delta(H_2O)_L$
			616 cp.					$\delta(NH_2)_{wag}$
			534 сл.					$\delta(CO_2)_{wag}$

Примечание: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, ш. – широкая; v: валентные, б: деформационные, Hmia-иодуксусная кислота, mia-иодацетат-

ион; sciss- ножничные, twist- крутильные, rock- маятниковые, wag – веерные; L: либрационные, ор- внеплоскостные, ip- плоскостные, ring- колебания кольца.

ИК спектры изоструктурных соединений II – IV (рис. 15) схожи по числу и форме полос поглощения, а также их положению на шкале волновых чисел. Различия в положении максимумов полос не превышают нескольких обратных сантиметров при переходе от одного соединения к другому. В зарегистрированных спектрах, в соответствии с работами [87 – 90], в составе изученных соединений можно выделить группы полос, связанных с колебаниями различных функциональных групп: иодацетат-ионов, включая колебания фрагментов -СОО, -CH₂, -CI и -CC-, иона уранила и молекул воды. Координация иодоацетат-иона атомом урана(VI) сопровождается исчезновением полосы, соответствующей неионизированной иодуксусной кислоте (1680 см⁻¹ для свободной кислоты [88]) и появлением полос валентных колебаний аниона. Слабые полосы поглощения при 1253 см⁻¹ и в диапазоне 788–791 см⁻¹ могут соответствовать составным частотам или обертонам. Наибольшее согласие спектров, вплоть до совпадения максимумов полос поглощения, наблюдается для комплексов магния и никеля, что, повидимому, обусловлено их одинаковым ионным радиусом (0.74 Å [91]). В октаэдрах $R(H_2O)_6$ расстояния R-O для R = Mg и Ni (2.04 и 2.03 Å) практически одинаковы, но расстояние Mn-O (2.14 Å) существенно отличается. Этим обусловлено отличие спектра III от спектров II и IV в области валентных колебаний молекул воды. В спектре III имеется одна очень широкая полоса высокой интенсивности для $v(H_2O)$ с максимумом при 3405 см⁻¹, а в спектрах II и IV в этой области наблюдаются три хорошо разрешаемые интенсивные полосы (рис. 22). Эти три полосы появляются вследствие разделения валентных колебаний на антисимметричные и симметричные, а также в результате расщепления v_{as}(H₂O) изза резонансного взаимодействия колебаний молекул воды (эффект Давыдова), находящихся на более коротких расстояниях от катионов магния и никеля [90]. Особенности колебаний молекул воды определяют также проявление либрационных колебаний воды в спектрах II и IV и их отсутствие в спектре марганцевого комплекса [90].



Рис. 22. ИК спектры II-IV в области валентных колебаний молекул воды.

Соединения V и VI имеют аналогичный состав и сходную кристаллическую структуру, соответственно и ИК спектры V и VI в исследованном диапазоне частот будут похожи (рис. 16). Начиная с высоко характеристических валентных колебаний иодацетатогрупп, максимумы полос поглощения в спектрах либо совпадают, либо их различие не превышает нескольких обратных сантиметров. Так, полосы 1684 (V) и 1692 (VI) см⁻¹ отвечают антисимметричному валентному колебанию неионизированной иодуксусной кислоты [88]. Иодуксусной кислоте отвечает также группа полос, обусловленная плоскостными и внеплоскостными валентными и деформационными колебаниями карбоксильной группы ([88], табл. 6). Антисимметричные и симметричные валентные колебания иодацетат-ионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 6). Хорошо разрешенный дублет $v_{as}(UO_2^{2+})$ в спектре бариевого комплекса (табл. 6), вероятно, проявляется в связи с наличием в структуре двух кристаллографически разных атомов U. Присутствию молекул воды в составе соединений отвечают поглощение при 3645 – 3443 (V) и 3389 см⁻¹(VI) (валентное колебание) в виде

широких диффузных полос и поглощение в виде узких полос с максимумами при 1630 (V) и 1614 см⁻¹(VI) (деформационное колебание).

В ИК спектрах VII и VIII (рис. 17) присутствуют характеристические полосы поглощения, вызванные колебаниями ионов $UO_2^{2+}[87]$, моноиодацетат-анионов [88], катионов гуанидиния [92], а также нитрат-ионов [87] и ОН–групп [87] (табл. 6).

Антисимметричные валентные колебания ионов уранила проявляются в виде дублетов, что может быть связано с участием только одного из двух уранильных атомов кислорода в образовании галогенных связей с атомами иода соседних комплексных группировок, это будет показано ниже. Антисимметричные и симметричные колебания карбоксильной группы в виде интенсивных узких пиков наблюдаются в областях (табл. 6), отвечающих их характеристическим колебаниям.

В ИК спектре IX (рис. 18) наблюдаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям катионов UO₂²⁺ [87], моноиодацетат-анионов [88] и катионов диэтиламмония [93] (табл. 6). Достаточно интенсивные и узкие полосы, отвечающие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям группы –СОО и валентному колебанию связи С–I, располагаются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям.

В ИК спектрах X и XI (рис. 19) содержатся полосы поглощения, отвечающие колебаниям катионов уранила [87] и моноиодацетат-анионов [88], а также катионов имидазолия (X) и 2-метилимидазолия (XI) [94, 95] (табл. 6). Соединения X и XI сходны по составу и строению, можно отметить и сходство их ИК спектров. Основные максимумы поглощений, отвечающих характеристическим колебаниям, практически совпадают. Антисимметричные валентные колебания уранильной группы, антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильной группы иодацетат-иона, а также валентные колебания v(C–I) наблюдаются в областях, отвечающих их характеристическим частотам. Спектр колебаний катионов имидазолия (2-метилимидазолия) весьма сложен и содержит много фундаментальных частот. Это объясняет тот факт, что ряд частот колебаний

катионов имидазолия (2-метилимидазолия) попадает в узкий интервал частот, отвечающих колебаниям моноиодацетат-иона и поэтому наблюдается перекрывание полос поглощения (табл. 6).

ИК спектры XII и XIII (рис. 20 а и b соответственно) содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям катионов UO2²⁺ [87] и анионов CH₂ICOO⁻ [88]. В ИК спектре XII проявляются также колебания катионов диметилфенилбензиламмония [96] (табл. 6), в ИК спектре XIII – колебания катионов диметиламмония [97] (табл. 6). Характеристические антисимметричные валентные колебания уранильной группы, антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильной группы иодоацетат-иона, а также валентные колебания v(C-I) наблюдаются в областях, отвечающих их характеристическим частотам.

ИК спектры XIV и XV (рис. 21 а и b соответственно) содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям ионов UO_2^{2+} [87] и CH_2ICOO^- [88]. В ИК спектре XIV также наблюдаются полосы поглощения, связанные с колебаниями молекул воды [87] и этиленмочевины (Eur) [98]. В спектре XV присутствуют полосы, отвечающие колебаниям катионов $CN_3H_6^+$ [92] и молекул циангуанидина [99] (табл. 6). Интенсивные полосы в областях 1695–1614 ($v_{as}(COO)$)) и 1468–1385 см⁻¹($v_s(COO)$) отвечают антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильных групп иодацетат-ионов. Пик колебания C=O этиленмочевины практически совпадает с таковым для свободной молекулы [98], что указывает на то, что Еиг находится во внешней сфере комплекса.

2.5. Изучение термического разложения иодацетатоуранилатов

Для синтезированных иодацетатоуранилатов был проведен дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ.

По результатам дифференциального термического и термогравиметрического анализа, ИК спектроскопии и с учетом литературных данных по термическому разложению моноиодацетатных соединений [100 – 103] составлены схемы разложения 10 синтезированных комплексов. В представленных схемах разложения над стрелками указаны интервалы температур превращения, под стрелками – вычисленная и экспериментальная потеря массы (%).

На рис. 23 представлена дериватограмма для соединения І. На первой стадии разложения, сопровождающейся экзотермическим эффектом, образуется смесь UO₃ и NaCH₂ICOO. Следующие два экзотермических эффекта происходят один за другим, не разрешаясь, поэтому разделить две стадии разложения здесь не удается. Конечным продуктом разложения I является Na₂U₂O₇.



Рис. 23. Дериватограмма и схема разложения Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] (I). На рис. 24 – 26 представлены дериватограммы II – IV и схемы разложения.



Рис. 24. Дериватограмма и схема разложения Mg[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (II).



Рис. 25. Дериватограмма и схема разложения Mn[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (III).



Рис. 26. Дериватограмма и схема разложения $Ni[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (IV).

Дегидратация для всех этих трех изоструктурных комплексов проходит в одну стадию. Одинаковые ионные радиусы Mg и Ni (0.74 Å [91]) обуславливают близкие температуры начала их обезвоживания (около 130°С), в то время как комплекс марганца начинает терять воду уже при 105°С. Разложение комплексов протекает похожим путем, с образованием на определенных стадиях ацетата уранила. Конечным продуктом разложения для соединения II и III являются диуранат магния и диуранат марганца, для соединения IV – смесь моно- и триураната никеля [103], причем разложение у магниевого и никелевого комплексов заканчивается при близких температурах: при 380 и 375, а у марганцевого – при более высокой температуре 430°С.

На рис. 27 и 28 приведены дериватограммы и схемы разложения для VII и VIII.



Рис. 27. Дериватограмма и схема разложения (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃)

(VII).



Рис. 28. Дериватограмма и схема разложения (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(OH)

На термограмме VII (рис. 27) эндоэффект (начало при 175°С) переходит в экзотермический и сопровождается убылью массы, отвечающей образованию смеси UO₂(CH₂ICOO)₂ и UO₃. Дальнейшее разложение происходит в интервале 440 – 550°С с присутствием экзотермического пика и образованием конечного продукта U₃O₈ [100].

Разложение VIII протекает в три стадии (рис. 28) [100], первую из которых можно отнести к удалению гидроксида гуанидиния. Дальнейшее нагревание в интервале 185 – 320°С приводит к получению тех же веществ, которые образуются на первой стадии разложения VII. Сопровождается эта стадия двумя эндоэффектами и экзоэффектом, переходящими друг в друга. Третья стадия, как и следовало ожидать, аналогична второй стадии разложения комплекса VII и заканчивается образованием U₃O₈.

Термическое разложение IX представлено на рис. 29. Первая стадия разложения сопровождается экзоэффектом и потерей массы, соответствующей образованию аддукта UO₃·CH₂ICOOH. При дальнейшем нагревании в интервале температур 500 – 550°C образуется U₃O₈.



Рис. 29. Дериватограмма и схема разложения $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]I$ (IX).

Разложение комплексов X и XI происходит однотипно (рис. 30 и 31 соответственно) [101]. Потеря массы первого этапа термолиза соответствует отщеплению иодоацетата Im(MIm) с образованием иодоацетата уранила. Следующий этап потери массы при 290 – 305° C (X) и 250 – 310° C (XI) связан, повидимому, с взаимодействием продуктов термолиза с кислородом воздуха и приводит к образованию промежуточной фазы UO₂(CH₂ICOO)(CH₃COO), чему отвечают изломы на кривой потери массы, экзоэффекты на кривой ДТА и присутствие полосы поглощения C–I в ИК спектрах. При 320 – 430 и 310 – 425°C (соответственно для X и XI) образуется ацетат уранила. При более высокой температуре ацетат уранила разрушается до U₃O₈. Комплексы характеризуются практически одинаковой термической устойчивостью (155 и 150°C – температуры начала разложения X и XI соответственно).



Рис. 30. Дериватограмма и схема разложения $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3](X)$.



Рис. 31. Дериватограмма и схема разложения (C₄H₇N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XI).

Дериватограмма и схема разложения XIV представлена на рис. 32. На первой стадии удаляется одна молекула воды, а оставшаяся участвует в гидролизе, который приводит к образованию аддукта $UO_3 \cdot CH_2ICOOH$, который в интервале $410 - 480^{\circ}C$ разлагается до U_3O_8 [102].



 $[UO_2(CH_2ICOO)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$ (XIV).

69

В табл. 7 представлены температуры начала разложения изученных иодацетатных комплексов уранила. Согласно полученным данным, наименее устойчивыми являются комплексы, содержащие во внешней сфере молекулы воды, электронейтральные органические молекулы или гидроксогруппы. Наиболее устойчивы безводные иодацетатоуранилаты с катионами диметил- (IX) и диэтиламмония (XIII). Устойчивость IX и XIII связана с наличием в их структурах (как будет показано ниже) большого числа водородных связей H/O и H/I, а также галогенных связей U=O…I–C, связывающих структурные единицы в бесконечные цепи.

N⁰	Соединение	Т разл., °С
Ι	Na[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	270
II	Mg[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	135
III	Mn[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	105
IV	Ni[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	130
V	Sr[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH·4H ₂ O	130
VI	Ba[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH·4H ₂ O	150
VII	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(NO_3)$	175
VIII	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(OH)$	95
IX	$\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]I$	300
X	$(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	155
XI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	150
XII	$[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][UO_2(CH_2ICOO)_3]$	230
XIII	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	300
XIV	$[UO_2(H_2O)_2(CH_2ICOO)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$	80
XV	$(CN_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} \cdot (C_{2}N_{4}H_{4})$	180

Таблица 7. Температуры начала разложения изученных соединений

2.6. Рентгеноструктурное исследование соединений

2.6.1. Кристаллическая структура Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] (I)

В табл. 8 представлены основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I.

Таблица 8. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, P2 ₁ , 16				
a, Å	13.581(2)				
b, Å	17.853(3)				
c, Å	28.009(5)				
β, град.	101.437(6)				
V, Å ³	6656.3(19)				
D _x , г/см ³	3.384				
μ , mm^{-1}	15.369				
F000	5888				
Т, К	100(2)				
Излучение, λ, Å	ΜοΚα,0.71073				
Размер образца, мм	0.08×0.06×0.06				
θ _{max} , град	27.499				
Область h, k, l	-17 <h<17< td=""></h<17<>				
	-23 <k<22< td=""></k<22<>				
	-36<1<35				
Число отражений:	85159/29034				
измеренных/независимых	0.1114/18610				
$(N_1), R_{int}/cI > 2\sigma(I) (N_2)$					
Число уточняемых	810				
параметров	019				
Весовая схема	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)$], где P=($F_o^2+2F_c^2$)/3				
Факторы недостоверности:					
wR2 по N1	0.1224				
R 1 по N2	0.0630				
S	0.973				
Остаточная электронная					
плотность	2.707 /-2.015				
$\Delta ho_{ m max}/\Delta ho_{ m min}$, $3/{ m \AA}^3$					

структуры І

Соединение I кристаллизуется в пространственной группе *P*2₁ моноклинной сингонии, в которой любые атомы могут располагаться только по общим двухкратным

позициям 2(a) с точечной симметрией C₁ [85]. В структуре присутствуют восемь кристаллографических сортов атомов U(VI), которые, по данным метода пересекающихся сфер [51], имеют КЧ 8 и образуют КП UO₈ в виде гексагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода практически линейных и равноплечных ионов UO₂²⁺, для которых d(U=O) лежат в области 1.744 – 1.798 Å (в среднем 1.77(2) Å). В табл. П1 представлены характеристики КП атомов U1 – U8. В экваториальной плоскости бидентатно-циклических всех бипирамид находятся атомы кислорода трех моноиодацетат-ионов CH₂ICOO⁻ (mia). По отношению к атомам U(VI) все 24 кристаллографически неэквивалентных аниона mia имеют одинаковый тип координации B^{01} -4 и поэтому одноядерным урансодержащим комплексам [UO₂(mia)₃]⁻ соответствует кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$ [2, 45]. Экваториальные связи U–O в полиэдрах UO₈ лежат в диапазоне 2.437 – 2.558 Å, среднее – 2.48(3) Å.

Восемь кристаллографически неэквивалентных ионов натрия в I имеют KЧ 6 и образуют искаженные октаэдры NaO₆ или NaO₅I (в случае Na2 и Na7), все атомы кислорода которых входят в состав ионов mia и координированы катионами уранила. В качестве примера в табл. 9 указаны характеристики КП атомов Na1 и Na2. Поскольку связи Na–I (3.20-3.23 Å) существенно длиннее, чем связи Na–O (2.26–2.78 Å), то объем ПВД шести атомов Na, координированных только атомами O, изменяется от 13.5 до 16.0 Å³ (среднее 14.7(9) Å³) и значительно меньше, чем в случае двух КП NaO₅I (17.7–18.1 Å³).

Связь	d, Å	Ω, %	Связь	d, Å	Ω, %
Na1		Na2			
Na1–O22	2.312	18.26	Na2-O37	2.279	18.52
Na1-O25	2.383	16.36	Na2-O21	2.305	17.85
Na1-017	2.387	17.56	Na2-O20	2.331	18.33
Na1-O48	2.425	16.33	Na2-O30	2.345	18.75
Na1–O24	2.543	14.18	Na2-O36	2.776	11.84
Na1-O49	2.653	14.89	Na2–I7	3.196	9.08

Таблица 9. Основные характеристики связей в полиэдрах NaO₆ и NaO₅I в

структуре Na[UO₂(CH₂ICOO)₃]
2.6.2. Кристаллические структуры R[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (R= Mg²⁺ (II), Mn²⁺ (III), Ni²⁺(IV))

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур II – IV, а также факторы недостоверности представлены в табл. 10. Геометрические характеристики полиэдров UO₈ даны в табл. П2.

 Таблица 10. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения

 структур Mg[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (II), Mn[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (III),

 Ni[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (IV)

Параметр	II	III	IV				
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, Ра3, 4						
a, Å	15.5772(6)	15.7000(3)	15.4762(9)				
V, Å ³	3779.8(4)	3869.9(2)	3706.7(6)				
D _x , г/см ³	3.132	3.111	3.255				
μ ,MM ⁻¹	13.547	13.527	14.289				
Т, К		100(2)					
Излучение, λ, Å		ΜοΚα, 0.71073					
Размер образца, мм	0.20×0.16×0.14	0.14×0.12×0.10	0.20×0.18×0.16				
$ heta_{ ext{max}}$, град	29.988	29.933	29.995				
	-21 <h<21< td=""><td>-22<h<21< td=""><td>-21<h<21< td=""></h<21<></td></h<21<></td></h<21<>	-22 <h<21< td=""><td>-21<h<21< td=""></h<21<></td></h<21<>	-21 <h<21< td=""></h<21<>				
Область h k 1	-21 <k<21< td=""><td>-22<k<22< td=""><td>-21<k<21< td=""></k<21<></td></k<22<></td></k<21<>	-22 <k<22< td=""><td>-21<k<21< td=""></k<21<></td></k<22<>	-21 <k<21< td=""></k<21<>				
	-21<1<21	-22 <l<22< td=""><td>-21<l<21< td=""></l<21<></td></l<22<>	-21 <l<21< td=""></l<21<>				
Uwana arrawayuwi							
число отражении.	61554/1825,	86853/1873,	54370/1808,				
(N ₁) \mathbf{P} : $\sqrt{a} > 2\sigma(\mathbf{I})$ (N ₂)	0.1119/1467	0.0696/1647	0.0872/1577				
$\frac{(11), (11) (12)}{U_{HOHO}}$							
параметров		72					
параметров	$w=1/[\sigma^2(E_0^2)+(0.02)]$	$w=1/[\sigma^2(E_0^2)+(0.01)]$	$w=1/[\sigma^2(E_0^2)+(0.01)]$				
Весовая схема	$(64P)^2 + 17.0515P$	$(49P)^2 + 24.0800P1.$	$(13P)^2 + 13.440P$].				
	где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$				
	Факторы недостов	ерности:					
wR2 по N1	0.0654	0.0471	0.0446				
R ₁ по N ₂	0.0289	0.0216	0.0220				
S	1.071	1.063	1.125				
Остаточная электронная							
плотность $\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$,	0.827 / -1.956	1.002 / - 1.446	0.968 / -1.084				
э/Å ³							

Кристаллы II – IV имеют одинаковый состав R[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O и являются изоструктурными, различаясь лишь природой двухвалентных катионов

 R^{2+} – Mg (II), Mn (III) или Ni (IV) [89]. Кристаллизуются соединения II – IV в пространственной группе Pa3 и содержат по одному кристаллографическому типу атомов U и R, которые занимают специальные позиции 8(c) и 4(b) соответственно с сайт-симметрией C₃ и C_{3i}. КП атомов U(VI) представляет собой гексагональную бипирамиду UO₈, на главной оси которой расположены атомы кислорода группы UO_2^{2+} . Диоксокатионы UO_2^{2+} линейны, расстояния U=O составляют от 1.761 до 1.774 Å. В экваториальной плоскости бипирамид расположены шесть атомов кислорода, принадлежащих трем моноиодацетат-анионам, каждый из которых связан с атомом урана бидентатно-циклически (тип координации B⁰¹–4). Значения длин связей между атомом урана и экваториальным атомом кислорода находятся в пределах от 2.46 до 2.49 Å. В результате в структурах II – IV присутствуют моноядерные урансодержащие комплексы [UO₂(mia)₃]⁻, соответствующие КХФ $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, B⁰¹ = mia [2, 45].

Атомы R имеют координационное число 6, а их КП представляют собой октаэдры RO₆. Каждый атом кислорода в октаэдре RO₆ принадлежит молекулам воды (содержащим атомы O5, H1 и H2), поэтому в изученных кристаллических структурах присутствуют аквакомплексы $[R(H_2O)_6]^{2+}$. Объем ПВД атомов R в II, III и IV составляет 8.50, 9.89 и 8.35 Å³ соответственно.

2.6.3. Кристаллические структуры R[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (R= Sr²⁺ (V), Ba²⁺(VI))

Несмотря на однотипный стехиометрический состав $R[UO_2(mia)_3]_2 \cdot 2$ Hmia · 4H₂O изученных кристаллов, которые отличаются только природой двухзарядного катиона R, они оказались неизоструктурными, поскольку принадлежат к разным пространственным группам моноклинной сингонии [104]. Так, при $R = Sr^{2+}$ (V) и Ba^{2+} (VI) кристаллы относятся соответственно к пространственным группам *C*2/с и *P*2₁/с (табл. 11). В связи с этим отметим, что только атомы Sr в структуре V занимают частные позиции 4(е) с точечной симметрией *C*₂. Атомы всех остальных элементов располагаются только по общим позициям (8(f) в V и 4(e) в VI) с точечной симметрией *C*₁.

Таблица 11. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения Sellio-(СН-IСОО)-1-2СН-IСООН-4Н-2О (V) и

структур	$Sr[UO_2(0)]$	CH ₂ ICOO	$)_3]_2 \cdot 2CH_2IC$	COOH·4H ₂ O	(V) v
структур	51[002()3 <u>]</u> 2 2011210		

Ba[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (VI)

Параметр	V	VI		
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, С2/с, 4	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ /с, 4		
<i>a</i> , Å	26.450(6)	18.8361(11)		
b, Å	12.259(2)	12.0847(7)		
<i>c</i> , Å	18.789(4)	20.5021(12)		
eta,град	131.328(7)	93.729(2)		
V, Å ³	4575.0(16)	4657.0(5)		
D_x , г/см ³	3.167	3.182		
μ, мм ⁻¹	13.694	13.148		
F000	3840	3912		
Излучение, λ, Å	MoK _α ,).71073		
Размер образца, мм	0.16×0.04×0.03	0.10×0.08×0.08		
$ heta_{ ext{max}},$ град	27.270	29.999		
	-26 <h<25< td=""><td>-26<h<26< td=""></h<26<></td></h<25<>	-26 <h<26< td=""></h<26<>		
Область $h k l$	$-15 \le k \le 15$	-16< <i>k</i> <17		
0051401D H,A,t	-24<1<24	-28<1<28		
Число отражений:	16011 / 5040,	81083 / 13533.		
измеренных/независимых	0.1477 / 2432	0.1495 / 7724		
$(N_1), R_{int}/cI > 2\sigma(I) (N_2)$				
Число уточняемых	246	514		
параметров	240	514		
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0964P)^2],$	w=1/[σ ² (F _o ²)], где		
Бесовая слема	где Р=(F _o ² +2F _c ²)/3	$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$		
wR_2 по N ₁	0.2212	0.1003		
<i>R</i> 1по N2	0.0923	0.0523		
<i>S</i>	0.970	0.999		
Остаточная электронная плотность Δρ _{max} / Δρ _{min} , э/Å ³	2.526 / -3.125	1.719 / -2.343		

Все три кристаллографически разных атома урана (один в V и два в VI) по данным метода пересекающихся сфер [51] имеют КЧ 8 и образуют координационные полиэдры (КП) UO₈ в виде гексагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода почти линейных и равноплечных ионов UO_2^{2+} , для которых d(U=O) лежат в области 1.751 – 1.767 Å (в среднем 1.759(5) Å, табл. ПЗ). В экваториальной плоскости всех бипирамид находятся атомы кислорода бидентатно-циклических анионов mia, для которых

d(U–O) изменяются от 2.444 до 2.505 Å, в среднем 2.471(19) Å (табл. П3). По отношению к ионам уранила все девять кристаллографически неэквивалентных анионов mia имеют одинаковый тип координации B^{01} –4 и поэтому одноядерным комплексам [UO₂(mia)₃]⁻ (согласно [2, 45]) соответствует кристаллохимическая формула A(B^{01})₃, где A = UO₂²⁺, B^{01} = mia.

2.6.4. Кристаллические структуры (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃) (VII), (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(OH) (VIII), {(C₂H₅)₂NH₂}₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX)

Соединения VII – IX роднит то, что в состав входит внешнесферный органический катион и внешнесферный неорганический анион.

В табл. 12 представлены основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для кристаллов VII – IX. В табл. П4 даны характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO₈ для VII – IX.

Таблица 12. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃) (VII), (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(OH) (VIII), ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX)

Параметр	VII	VIII	IX
Сингония, пр. гр., Z	Тригона	Ромбическая, Pbca, 8	
<i>a</i> , Å	13.2797(2)	12.8232(9)	14.7680(3)
b, Å	13.2797(2)	12.8232(9)	14.9741(3)
<i>c</i> , Å	41.0122(10)	41.359(8)	25.4142(5)
$V, Å^3$	6263.5(2)	5889.7(14)	5620.03(19)
D_x , r/cm ³	3.009	3.124	2.600
μ, мм ⁻¹	12.260	13.030	10.206
F000	5064	4932	3968
Т, К		100	
Излучение, λ, Å		ΜοΚα, 0.71073	
Размер образца, мм	0.22×0.15×0.09	0.28×0.22×0.2	0.16×0.12×0.08
$ heta_{ m max}$, град	35.404	31.163	29.998
Область <i>h,k,l</i>	-15 <h<21 -20<k<16 -65<l<61< td=""><td>-18<h<18 -18<k<18 -52<l<59< td=""><td>-20<h<20 -20<k<21 -35<l<35< td=""></l<35<></k<21 </h<20 </td></l<59<></k<18 </h<18 </td></l<61<></k<16 </h<21 	-18 <h<18 -18<k<18 -52<l<59< td=""><td>-20<h<20 -20<k<21 -35<l<35< td=""></l<35<></k<21 </h<20 </td></l<59<></k<18 </h<18 	-20 <h<20 -20<k<21 -35<l<35< td=""></l<35<></k<21 </h<20

Продолжение табл. 12							
Число отражений: измеренных/независимых (N ₁), <i>R</i> _{int} /c <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (N ₂)	30944/ 2948, 0.0471 /2577	14837/2100, 0.0982/1711	157079/8197, 0.0872/6764				
Число уточняемых параметров	81	79	267				
Весовая схема	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)$ +(0.02 w=1/[$\sigma^2(F_o^2)$ +(0.0563P) 96P) ² +97.3187P], ² +299.0131P], где где P=(F_o^2 +2 F_c^2)/3 P=(F_o^2 +2 F_c^2)/3		w=1/[σ ² (F _o ²)+96.6800 P], где P=(F _o ² +2F _c ²)/3				
	Факторы не	достоверности:					
<i>wR</i> 2по N1	0.0746	0.1388	0.0924				
<i>R</i> 1по N2	0.0323	0.0509	0.0500				
S	1.102	1.067	1.301				
Остаточная электронная плотность Δρ _{max} / Δρ _{min} , э/Å ³	2.764 / -3.551	4.063 /4.484	2.072 / -1.960				

Состав кристаллов VII и VIII (CN_3H_6)₃[UO₂(mia)₃]₂(L) различается только природой внешнесферных ацидолигандов L (соответственно нитрат-ион в VII и гидроксид-ион в VIII). Если природу L не учитывать, то VII и VIII можно считать изоструктурными (табл. 12). Соединения VII и VIII кристаллизуются в пространственной группе $R\overline{3}$ с и содержат в независимой части ячейки по одному кристаллографическому сорту атомов урана, которые расположены в частных позициях 12(c) с точечной симметрией C₃, аниону mia в общем положении, половине катиона гуанидиния и 1/3 ацидолиганда L [100].

Соединение IX также содержит в своем составе во внешней сфере органический катион (диэтиламмоний) и неорганический анион (иодид-ион) и кристаллизуется в ромбической сингонии в пространственной группе Pbca. В структуре кристаллов также присутствует один кристаллографический сорт атомов урана.

Для VII – IX КП атомов U(VI) является гексагональная бипирамида UO₈, на главной оси которой находятся атомы кислорода группы UO₂²⁺. В экваториальных позициях располагаются шесть атомов кислорода, принадлежащих трем разным ионам mia, каждый из которых координирован атомом урана бидентатно-циклически (тип координации B⁰¹–4). Структуры VII–IX содержат одноядерные группировки [UO₂(mia)₃]⁻, которым соответствует КХФ A(B⁰¹)₃, где A= UO₂²⁺, B⁰¹= mia [2, 45]. Катионы уранила UO₂²⁺ в VII и VIII линейны, в структуре IX – значение угла O=U=O немного меньше 180°.

2.6.5. Кристаллические структуры (C₃H₅N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (X) и (C₄H₇N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XI)

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур трис(моноиодацетато)уранилата имидазолия и трис(моноиодацетато)уранилата 2-метилимидазолия представлены в табл. 13.

Таблица 13. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур (C₃H₅N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (X) и (C₄H₇N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XI)

Параметр	Х	XI						
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная.Р21/с. 4	Триклинная, Р. 4						
a, Å	7.8612(10)	9.7203(9)						
b, Å	24.820(3)	12.9005(12)						
<i>c</i> , Å	10.0829(12)	15.7265(14)						
α, град	90	85.767(4)						
β, град	99.796(4)	86.102(4)						
ү, град	90	86.902(4)						
$V, Å^3$	1938.6(4)	1959.7(3)						
D_x , г/см ³	3.063	3.077						
μ, мм ⁻¹	13.184	13.045						
F000	1576	1608						
Т, К	100(2)							
Излучение, λ, Å	ΜοΚα,0.71073							
Размер образца, мм	0.18×0.08×0.04	0.12×0.10×0.08						
$ heta_{ m max}$, град	30.000	29.999						
	-11 <h<11< td=""><td>-13<h<13< td=""></h<13<></td></h<11<>	-13 <h<13< td=""></h<13<>						
Область $h k l$	-34 <k<34< td=""><td>-17 < k < 18</td></k<34<>	-17 < k < 18						
	-13<1<14	-22<1<22						
Чиспо отражений [.]								
измеренных/независимых	33132/5632:0.0451/4937	34016/11383:0.0903/7305						
(N_1) , $R_{int}/cI > 2\sigma(I)$ (N_2)								
Число уточняемых	210	105						
параметров	218	435						
	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0108P)^2+4.371]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0119P)^2],$						
Весовая схема	3P], где P=(F _o ² +2F _c ²)/3	где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$						
	Факторы недостоверности:							
<i>wR</i> 2по N1	0.0437	0.0784						
<i>R</i> 1по N2	0.0243	0.0515						
S	1.038	0.981						
Остаточная								
электронная плотность	2.564/-0.744	1.856/ -1.754						
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}, $ э/Å ³								

В структурах X и XI присутствует соответственно один и два кристаллографических сорта атомов урана, занимающих общие позиции с симметрией С₁. Для всех атомов урана реализуется КЧ 8, КП – гексагональная бипирамида UO₈, в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы [101].

В обеих структурах в экваториальной плоскости бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов mia (тип координации B^{01} –4) [2, 45]. Одноядерной урансодержащей группировке [UO₂(mia)₃]⁻соответствует КХФ A(B⁰¹)₃, где A = UO₂²⁺, B⁰¹= mia [2, 45].

Уранильная группировка в кристаллах X и XI практически равноплечна и линейна. Аксиальные связи U=O в полиэдрах UO₈ составляют 1.762(3) – 1.778(3) Å, экваториальные связи U–O лежат в диапазоне 2.433(6) – 2.534(6) Å (табл. П5).

2.6.6. Кристаллические структуры [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII) и (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XIII)

В табл. 14 представлены кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур трис(моноиодацетато)уранилата диметилфенилбензиламмония (XII) и трис(моноиодацетато)уранилата диметиламмония (XIII), в табл. Пб – основные длины связей и валентные углы полиэдров UO₈.

Таблица 14. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII) и

Параметр	XII	XIII
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, Р21, 2	Моноклинная, Р2 ₁ /с, 4
<i>a</i> , Å	12.6282(3)	7.2699(5)
b, Å	9.0952(2)	22.4134(17)
<i>c</i> , Å	13.1454(3)	11.3289(9)
β, град	115.425(1)	99.177(4)
V, Å ³	1363.60(5)	1822.3(2)
$D_{\rm x}$, г/см ³	2.526	3.174

 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (XIII)

		Продолжение табл. 14
μ, мм ⁻¹	9.391	14.019
F (000)	944	1536
Т, К	100	0(2)
Излучение (λ; Å)	MoK _α 0	.71073
Размер образца, мм	$0.14 \times 0.12 \times 0.08$	0.44×0.12×0.10
θ _{тах} , град	34.999	34.999
Учет поглощения; <i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max}	Multi-scan; 0.374; 0.520	Multi-scan; 0.084; 0.335
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-20 <h<20< td=""><td>-11<h<11< td=""></h<11<></td></h<20<>	-11 <h<11< td=""></h<11<>
	-14 <k<14< td=""><td>0<k<36< td=""></k<36<></td></k<14<>	0 <k<36< td=""></k<36<>
	-21<1<21	0<1<18
Число отражений:	71189/11660	79244/12067
измеренных/ независимых	0.0275 /10981	0.0772 /10015
$(N_1); R_{int} / c I > 2\sigma(I) (N_2)$		
Число уточняемых	308	191
параметров		
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0159P)^2],$	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0495P)^2],$
	где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	Факторы недостоверности:	
<i>wR</i> 2по <i>N</i> 1	0.0422	0.0898
R_1 по N_2	0.0203	0.0366
S	1.017	1.018
Остаточная электронная	-3.282 / 2.767	-3.565 /2.396
плотность (min/max), $e/Å^3$		

В структурах XII и XIII, принадлежащих моноклинной сингонии, содержится по одному кристаллографическому сорту атомов урана, которые реализуют КЧ 8 и образуют КП в виде гексагональной бипирамиды UO₈, в вершинах которой находятся атомы кислорода. Аксиальные положения занимают два атома кислорода уранильной группы (d(U=O) = 1.770 - 1.780Å), экваториальные – шесть атомов кислорода, принадлежащие трем карбоксильным группам моноиодацетат-ионов (d(U=O) = 2.427 - 2.525Å).

Моноиодацетат-анионы по отношению к атомам урана имеют бидентатноциклический тип координации (B⁰¹–4) [2, 45]. Так, основу структуры составляет одноядерная урансодержащая группировка [UO₂(mia)₃][–], которой соответствует КХФ A(B⁰¹)₃, где A = UO₂²⁺, B⁰¹= mia [2, 45]. Катионы уранила в структурах имеют практически линейное и равноплечное строение.

2.6.7. Кристаллические структуры иодацетата уранила с электронейтральными лигандами: [UO₂(CH₂ICOO)₂(H₂O)₂]₂·2(C₃H₆N₂O) (XIV) и (CN₃H₆)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·(C₂N₄H₄) (XV)

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов XIV и XV приведены в табл. 15, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO₈ – в табл. П7. Таблица 15. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения

структур $[UO_2(H_2O)_2(CH_2ICOO)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$ (XIV) и

$(CN_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]_{2}$ $(C_{2}$	N_4H_4)	(XV)
--	------------	------

Параметр	XIV	XV
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, Р <u>1</u> , 1	Тригональная, $R\overline{3}c$, 6
<i>a</i> , Å	7.7689(2)	12.8665(3)
b, Å	8.8316(3)	12.8665(3)
<i>c</i> , Å	9.0685(2)	41.8579(10)
α, град.	112.693(1)	90
<i>β</i> , град.	107.398(2)	90
ү, град.	103.977(2)	120
$V, Å^3$	500.75(3)	6001.1(3)
D_x , г/см ³	2.812	3.078
μ , MM^{-1}	11.241	12.787
F000	386	4932
Т, К	10	00
Излучение, λ, Å	ΜοΚα, (0.71073
Размер образца, мм	0.19×0.16×0.03	0.29×0.22×0.17
$ heta_{ m max}$, град	30.610	32.669
	-11 <h<10< td=""><td>-19<h<19< td=""></h<19<></td></h<10<>	-19 <h<19< td=""></h<19<>
Область <i>h k l</i>	-12 <k<11< td=""><td>-18 < k < 19</td></k<11<>	-18 < k < 19
	-12<1<12	-56<1<63
Число отражений:		
измеренных/независимых	9854/ 3030,0.0515 /2988	25907/2452,0.0908/2042
$(N_1), R_{int}/cI > 2\sigma(I) (N_2)$		
Число уточняемых параметров	124	94
Decener every	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0323P)^2+2.02$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0135P)^2+109]$
Весовая схема	28P], где Р=(F _o ² +2F _c ²)/3	.3207P], где P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Факторы недостоверности:		
wR_2 по N_1	0.0765	0.0803
<i>R</i> 1по N2	0.0311	0.0346
S	1.000	1.038
Остаточная электронная плотность $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$, э/Å ³	2.808/-3.172	2.202/ -1.749

Независимая триклинной ячейки часть элементарной комплекса молекулу $[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$ содержит N,N'-этиленмочевины, молекулу воды, иодацетат-анион и половину уранильной группы (рис. 33а). Комплекс $(CN_3H_6)_2[UO_2(mia)_3]_2 \cdot (C_2N_4H_4)$ кристаллизуется в пространственной группе R3с и имеет параметры элементарной ячейки, близкие к таковым для ранее структурно охарактеризованных комплексов $(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(L)$ (L = ОН⁻, NO₃⁻) [100]. Независимая часть кристаллической ячейки XV (рис. 33b) содержит один атом урана, расположенный в частной позиции 12(с) с точечной симметрией C₃, анион mia в общем положении, а также водородно-связанный ассоциат $2(CN_3H_6) \cdot (C_2N_4H_4)$ (рис. 34), разупорядоченный за счет симметрии по шести положениям.





Рис. 33. Молекулярное строение $[UO_2(H_2O)_2(CH_2ICOO)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$ (а) и $(CN_3H_6)_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot (C_2N_4H_4)$ (b) в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений (p = 50%). Подписаны атомы независимой части ячейки.



Рис. 34. Ассоциат 2(CN₃H₆)·(C₂N₄H₄) в структуре (CN₃H₆)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·(C₂N₄H₄), образованный за счет водородных связей (изображены пунктиром). Длины валентных связей (Å) приведены на рисунке.

Атомы N(1) и C(3) расположены на поворотной оси второго порядка, а атом N(3) занимает частную позицию 6а с точечной симметрией D₃, образованную пересечением кристаллографических осей 2 и $\overline{3}$. В ходе уточнения структуры помимо этих трех атомов в разностном синтезе электронной плотности были локализованы три пика остаточной электронной плотности в общих положениях, расположенных на расстояниях ≈ 1.3 Å от атома N(3) и 1.2 - 1.3 Å от атома C(3). Свободное уточнение заселенностей положений этих атомов привело к значениям, близким к 1/6 для атомов C(4) и N(2A) и 5/6 для атома N(2). Полученные данные можно объяснить частичным распадом цианогуанидина в присутствии иодацетата с образованием катиона гуанидиния. Ассоциат 2(CN₃H₆)·(C₂N₄H₄) образован катионом гуанидиния и циангуанидином, который находится в форме N=C–N=C(NH₂)₂, стабилизированной за счет внутримолекулярной водородной связи N(2)–H(2C)...N(3). Каждый из катионов образует с атомом азота N(3) цианогруппы еще по две водородных связи. За счет комбинации кристаллографических осей 2 и $\overline{3}$ данный ассоциат разупорядочен по шести положениям [102].

КП атомов U(VI) в структурах XIV и XV является гексагональная бипирамида UO₈, в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы. В структуре XIV экваториальная плоскость образована атомами кислорода двух бидентатно-циклических анионов и двух концевых молекул воды (типы координации соответственно B⁰¹-4 и M¹ согласно номенклатуре [2, 45]). В экваториальной плоскости бипирамиды в случае XV располагаются атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов mia (тип координации B^{01} –4). В итоге в структурах XIV и XV возникают урансодержащие $[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]_2$ И комплексы $[UO_2(mia)_3]^$ которым соответствуют кристаллохимические формулы $A(B^{01})_2(M^1)_2$ и $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$, M^1 = H₂O. Отметим, что подобные гексагонально-бипирамидальные комплексы урана(VI) являются наиболее характерным типом структурных единиц в соединениях U(VI) с анионами одноосновных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот [105 – 107]. Уранильная группировка в кристаллах XIV и XV равноплечна и линейна. Аксиальные связи U=O (1.763(3) – 1.770(3) Å) в полиэдрах UO₈ короче экваториальных связей U–O (2.451(4) – 2.510(3) Å), при этом длины связей U–O в четырехчленных циклах UO₂C не равны друг другу.

2.6.8. Кристаллические структуры Rb₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] · 1.75H₂O (XVI) и (N₂H₅)₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] (XVII)

В табл. 16 представлены кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XVI и XVII. В табл. П8 приведены основные характеристики пентагональных бипирамид UO₇.

Таблица 16. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур Rb₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)]·1.75H₂O (XVI) и (N₂H₅)₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] (XVII)

Параметр	XVI	XVII
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая,Стса,16	Ромбическая, Рпта, 4
a, Å	12.7414(2)	13.0764(5)
b, Å	33.7526(6)	11.4298(4)
<i>c</i> , Å	11.0187(2)	7.6063(3)
<i>V</i> , Å ³	4738.65(14)	1136.84(7)
D_x , г/см ³	3.827	3.192
μ, мм ⁻¹	22.279	14.710
F000	4888	1008
Т, К	100(2)	
Излучение, λ, Å	ΜοΚ _α , 0.7107	3
Размер образца, мм	0.20×0.10×0.10	0.14×0.10×0.08
$ heta_{ m max}$, град	35.000	29.994
	-20 <h<20< td=""><td>-18<h<18< td=""></h<18<></td></h<20<>	-18 <h<18< td=""></h<18<>
Область $h k l$	-54 <k<46< td=""><td>-14<k<16< td=""></k<16<></td></k<46<>	-14 <k<16< td=""></k<16<>
00110118 11, 1, 1	-17<1<17	-10<1<10
Число отражений:		
измеренных/независимых	36624/5388;0.0610/3642	20283/1/31;0.0503
$(N_1), R_{int}/cI > 2\sigma(I) (N_2)$,	/1640
Число уточняемых	177	100
параметров	1//	102
December over to	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0195P)^2+18.1738P],$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+5.7319P],$
Весовая схема	где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	Факторы недостоверности:	
<i>wR</i> 2по N1	0.0617	0.0444
<i>R</i> 1по N2	0.0296	0.0204
S	1.005	1.239
Остаточная электронная		
плотность	1.319 / -2.755	1.401 / -1.793
$\Delta ho_{max} / \Delta ho_{min}$, $3 / Å^3$	1.01/ 2.100	1.101 / 1.175

Структура Rb₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] · 1.75H₂O (XVI) содержит два кристаллографических сорта атомов U(VI), которые занимают частные позиции 8*e* на осях C₂ [108]. В структуре (N₂H₅)₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] (XVII) присутствует только один кристаллографический сорт атомов U(VI), располагающихся в частных позициях 4*c* с точечной симметрией C_s . В обеих структурах КП атомов урана представляет собой пентагональную бипирамиду UO₇, на главной оси которой находятся атомы кислорода практически симметричных и линейных ионов UO₂²⁺.

Расстояния U=O в XVI равны 1.774 или 1.777 Å, угол O=U=O равен 179.2 или 179.5°, в XVII d(U=O) = 1.773 и 1.776 Å, угол O=U=O равен 179.8°.

В структурах XVI и XVII присутствует соответственно два и один кристаллографический сорт атомов S(VI), которые занимают общие позиции с точечной симметрией C_1 . Все атомы серы образуют тетраэдры SO_4^{2-} , длина связей S–O в которых лежит в области 1.44 – 1.50 Å. Объемы ПВД атомов серы в структурах XVI (5.54, 5.57 Å³) и XVII (5.59 Å³) в пределах σ совпадает со средним значением 5.5(1) $Å^3$, установленным для атомов S(VI) В составе более тысячи кристаллографически неэквивалентных сульфат-ионов [109]. Сульфат-ионы по отношению к атомам урана проявляют бидентатно-мостиковый тип координации B² [2, 45]. Кроме того, атом урана координирует атом кислорода одной молекулы воды, которая выступает в роли монодентатного концевого лиганда M¹. В итоге в экваториальной плоскости каждого иона уранила находится пять атомов кислорода, четыре из которых принадлежат сульфат-ионам, а один – молекуле воды. Структурам XVI и XVII отвечает одинаковая $KX\Phi AB_2^2M^1$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^2 = SO_4^{2-}$, $M^1 = H_2O[2, 45].$

В организации структуры кристаллов XVI важную роль играют также ионноковалентные взаимодействия между ионами рубидия и атомами кислорода, которые входят в состав ионов уранила, сульфат-ионов и внешнесферных молекул воды. В XVI имеется четыре кристаллографически разных атома рубидия, которые занимают позиции 8*f* с точечной симметрией C_S. Атомы Rb образуют KП RbO_n (при n от 8 до 10), в которых d(Rb–O) лежат в области от 2.88 до 3.40 Å. Объем ПВД атомов Rb в XVI (21.6, 22.4, 22.1 и 22.1 Å³) приемлемо согласуется с аналогичными параметрами атомов Rb (23.9 и 22.3 Å³) в структуре родственных кристаллов Rb₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)] · H₂O [110]. Соседние КП RbO_n связаны между собой общими вершинами, ребрами и гранями в слои, которые располагаются параллельно плоскостям (100).

Отметим, что объемы ПВД атомов урана(VI) в структурах I – XVII находятся в диапазоне 8.95 - 9.61 Å³ и в пределах 2σ согласуются со средней величиной 9.2(2) Å³для атомов U(VI) в КП UO_n (n= 5 – 8) [9].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей главе сделан упор на исследование невалентных взаимодействий синтезированных соединений, сравнение их строения со строением уже изученных соединений и поиск закономерностей состав – кристаллическая структура.

Для каждой структуры, в которой установлены координаты всех атомов (включая H) и отсутствует какая-либо статистика в их размещении, рассчитывались невалентные контакты методом молекулярных ПВД [66 – 69] с помощью программ Topos-Intermol. Кроме того, выделялись основные водородные, галогенные и дисперсионные связи, участвующие в формировании супрамолекулярных структур исследуемых комплексов уранила.

Последовательно рассмотрим структуры, в которых в качестве внешнесферных ионов выступают катионы металлов, органические катионы, а также комплексы с электронейтральными лигандами. Также будут описаны особенности строения новых сульфатных комплексов уранила с катионами рубидия и гидразиния.

3.1. Особенности строения иодацетатоуранилатов, в роли внешнесферных катионов в которых выступают металлы

3.1.1. Особенности строения Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] (I)

Среди изученных иодацетатов уранила только для одного натриевого комплекса (I) имеется однотипный по составу ацетатный Na[UO₂(CH₃COO)₃], описанный в литературе. Поэтому имеется возможность ответить на вопрос: как замещение одного атома водорода метильной группы на атом иода влияет на строение комплекса?

Структура Na[UO₂(mia)₃] (I), несмотря на достаточно простой состав, имеет сложное строение и содержит по восемь кристаллографически независимых атомов

урана и натрия. Отметим, что по данным трех независимых определений структуры кристаллов NaUO₂(CH₃COO)₃ (**Q**) [111 – 113], зарегистрированных в базе [24] с кодами NAUACE, NAUACE01 и NAUACE02, они содержат только по одному независимому атому U и Na, которые образуют КП UO₈ и NaO₆ соответственно в виде гексагональной бипирамиды и октаэдра. Объемы ПВД атомов U и Na в **Q** в среднем равны 9.32(9) и 14.4(3) Å³, что хорошо согласуется с аналогичными данными для I [85]. Основной урансодержащей структурной единицей в кристаллах и *ацетатных*, и *иодацетатных* соединений U(VI) является одноядерная группировка [UO₂L₃]⁻ (L = ацетат или mia) с бидентатно-циклической координацией L. Однако выяснилось, что замещение даже одного атома H атомом иода сопровождается значительными кристаллоструктурными изменениями. Полученные результаты свидетельствуют о том, что именно благодаря появлению в составе ацетат-ионов атомов иода анионы mia получили возможность образовывать в структуре I не только связи Na–O, но и связи Na–I (рис. 35).



Рис. 35. Фрагмент 3D структуры I, включающий пять катионов уранила, четыре Na⁺ иона и 15 анионов mia. Для центрального атома U(VI) показан ПВД в виде гексагональной призмы и все связи U–O. Для остальных трех атомов урана(VI)

показан КП UO₈ в виде гексагональной бипирамиды. Для двух ионов mia, принадлежащих комплексам [UO₂(mia)₃]⁻, показаны все атомы, включая атомы иода и CH₂ группы, для остальных с целью упрощения рисунка указаны только атомы карбоксильных групп OCO. Кроме того, ионы mia могут также образовать галогенные связи $C-I \cdot \cdot \cdot O=U$, в которых роль акцептора играет один из двух атомов кислорода иона уранила (рис. 36).



Рис. 36. Фрагмент структуры I, демонстрирующий внутримолекулярный контакт I···O, которому соответствует грань ПВД седьмого ранга, проходящая через центр показанной двусторонней стрелки перпендикулярно оси ее распространения. Ранг

грани (РГ) указывает минимальное число химических связей, соединяющих

атомы, ПВД которых имеют общую грань.

В итоге, несмотря на идентичный стехиометрический состав, кристаллы $Na[UO_2(L)_3]$ в зависимости от природы L (ацетат (Q) или моноиодацетат (I)) существенно различаются строением. Так, при переходе от Q к I симметрия кристаллов понижается от кубической (пр. группа P2₁3) до моноклинной (пр. группа P2₁), при этом число формульных единиц в элементарной ячейке увеличивается в 4 раза (от 4 до 16). Количество кристаллографически независимых атомов в ячейке растет от 11 до 200, в том числе атомов U (или Na) – от 1 до 8, а вместо одного кристаллографически независимого ацетат-иона в Q в структуре I присутствует 24 кристаллографически разных иона mia. Отметим, что подавляющее большинство из них координированы к атомам U и Na только двумя атомами кислорода и реализуют такой же бидентатный тип координации B²¹–4, как

и ацетат-ионы в структуре **Q**. Всего два из четырех оставшихся ионов mia (именно они участвуют в образовании связей Na–I) в соответствии обозначениями [2, 45] проявляют по отношению к атомам U и Na тридентатный тип координации T^{12} –45 (IO₂).

Данные о структуре кристаллов I могут служить наглядной иллюстрацией пятого правила Полинга (правило экономичности или парсимонии) [114], которое диссимметризации карбоксилат-ионов на примере при переходе OT $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ К $Na[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ показывает, что число кристаллохимически неэквивалентных компонентов структуры стремится к оптимальному минимуму. Именно в соответствии с правилом экономичности Полинга только небольшая часть ионов mia (2 из 24 возможных разновидностей) участвует в образовании связей Na-I в структуре I.

В структурах I и **Q** каждый комплекс $[UO_2(mia)_3]^-$ связан с тремя ионами Na⁺, тогда как каждый ион натрия связан с тремя соседними урансодержащими комплексами (рис. 37 – 39), образуя трехмерный каркас. В итоге возникает 3D специфику которого можно охарактеризовать координационными каркас. последовательностями {*C*_{*P*}^{*N*}} [115], указывающими число (*C*_{*P*}) атомов металла А, которые связаны с базисным атомом всеми мостиковыми лигандами первой (*N* = 1), второй (N = 2) и последующих координационных сфер. Согласно полученным данным, для пяти первых координационных сфер в более простой структуре **Q**, которая содержит всего один кристаллографический сорт атомов U, { $C_P^5 = 6, 24,$ 48, 86, 138}. В то же время в 3D каркасе структуры I, имеющем восемь кристаллографически разных атомов U, реализуется три разных топологических типа атомов с разными наборами $\{C_P^5\}$. Так, для атомов U1 и U5 $\{C_P^5 = 6, 20, 44,$ 80, 132}, для U2 и U8 {*C*_{*P*}⁵ = 6, 16, 44, 76, 128}, а для U3, U4, U6 и U7 {*C*_{*P*}⁵ = 6, 17, 45, 78, 127}. Если обсуждаемый каркас характеризовать с помощью наборов $\{C_P^5\}$ для атомов Na, то оказывается, что для каркасной кубической структуры Na[UO₂(CH₃COO)₃], которая имеет один кристаллографический сорт атомов Na, набор $\{C_P^5\}$ совпадает с установленным для атомов U.



Рис. 37. Фрагмент структуры I, содержащий комплекс [UO₂(mia)₃]⁻ и три связанных с ним иона Na⁺. Для упрощения рисунка атомы H ионов mia не указаны.



Рис. 38. Фрагмент структуры I, включающий три КП UO₈ и показывающий координацию атома Na1 (КП Na1O₆) атомами кислорода шести анионов mia. Для ионов mia указаны только атомы ОСО карбоксильных групп.



Рис. 39. Фрагмент структуры I, включающий три КП UO₈ и показывающий координацию атома Na2 (КП Na2O₅I) пятью атомами кислорода и одним атомом иода пяти анионов mia. Для одного иона mia указаны все атомы кроме двух H, для остальных – только атомы ОСО карбоксильных групп.

В то же время для моноклинной структуры I, содержащей восемь кристаллографически разных атомов Na, ситуация существенно отличается. Атомы Na, подобно атомам U, также разбиваются на три топологически неэквивалентные совокупности, каждой из которых отвечает уникальный набор $\{C_P^5\}$. Так, для Na1, Na3, Na4 и Na6 {*C*_{*P*}⁵ = 6, 19, 45, 81, 131}, для Na2 и Na7 {*C*_{*P*}⁵ = 6, 18, 46, 82, 128}, а для Na5 и Na8 { $C_P^5 = 6, 16, 48, 76, 136$ }. Как видно, все обнаруженные наборы { C_P^5 } для атомов U и Na в реализующемся каркасе структуры I различаются. Это является следствием ряда причин, важнейшей из которых является специфика кристаллоструктурной роли атомов металла. Так, если химически идентичные, но кристаллографически разные атомы играют одинаковую роль в организации 3D каркаса, то они могут оказаться топологически эквивалентными в структуре вещества, что проявляется в совпадении их наборов $\{C_P^5\}$. Наглядным примером такого рода могут служить атомы Na2 и Na7, которые имеют одинаковый состав и форму КП – NaO₅I, и, как следствие, одинаковые наборы $\{C_P^5\}$.

3.1.2. Особенности строения R[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (R = Mg²⁺ (II), Mn²⁺ (III), Ni²⁺ (IV))

Для изоструктурных II – IV установлены позиции всех атомов, в том числе атомов водорода, поэтому можно провести анализ межмолекулярных взаимодействий (с помощью метода МПВД [66 – 69]), которые вносят вклад в формирование их супрамолекулярных структур. Каждое соединение II – IV содержит атомы шести химических элементов, поэтому в структурах теоретически возможен 21 тип межмолекулярных контактов. Однако же реализуются лишь 8 типов контактов (представлены в табл. 17).

Согласно табл. 17, связывание комплексных ионов $[UO_2(CH_2ICOO)_3]^-$ и $[R(H_2O)_6]^{2+}$ в нековалентный 3D-каркас происходит преимущественно за счет водородных связей (табл. 18) (H/O и H/I) (вклад $\Delta_{A/Z} \approx 65\%$) и дисперсионных взаимодействий (H/H, I/I, O/O, H/C и C/I) (вклад $\Delta_{A/Z} \approx 18\%$), а также контактов O/I (вклад $\Delta_{A/Z} \approx 17\%$) [89].

В структурах II–IV содержится по одному кристаллографическому сорту атомов иода, которые занимают общие позиции 24(d). Хотя ПВД атомов I имеют более 20 граней, галогенные связи С–I···O в каждой структуре соответствуют только двум взаимодействиям: с уранильным атомом кислорода (O1) и экваториальным атомом кислорода (O4). Несмотря на то, что роли этих атомов кислорода разные, они имеют общую особенность: для них d(I···O) составляет менее 3,7 Å и угол \angle C–I···O находится в интервале 150–156°.

Каждый комплекс $[UO_2(mia)_3]^-$ за счет водородных связей O5–H1···O3 и O5– H2···O4 связан с тремя соседними октаэдрами $[R(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 40). В свою очередь, каждый октаэдр $[R(H_2O)_6]^{2+}$ за счет точно таких же 12 водородных связей, образованных атомами Н молекул воды, одновременно связан с шестью соседними комплексными ионами $[UO_2(mia)_3]^-$. В результате в кристаллических структурах II–IV формируется трехмерный каркас состава $[R(H_2O)_6][UO_2(mia)_3]_2$.



Рис. 40. Фрагмент кристаллической структуры II, на котором виден один комплекс [UO₂(mia)₃]⁻ с тремя связанными водородными связями (показаны пунктирными линиями) комплексами [Mg(H₂O)₆]²⁺. Слева внизу показан КП, соответствующий комплексу [Mg(H₂O)₆]²⁺, справа внизу – ПВД атома Mg в аквакомплексе, вверху такой комплекс обозначен с помощью шаро-стержневой модели.

Таблица 17. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структурах II – IV, рассчитанные с помощью метода

Состав	Mg	UO2(CH2IC	OO) ₃] ₂ ·6H	$I_2O(II)$	Mn	[UO ₂ (CH ₂ ICO	OO)₃]₂·6H	$_{2}O$ (III)	Ni[UO ₂ (CH ₂ ICC	00) ₃] ₂ ·6H ₂	$_{2}O(IV)$
Контакт А/Z	$k_{A/Z}$	d, Å	$S_{A/Z}$, Å ²	$\Delta_{A/Z}$, %	$k_{A/Z}$	d, Å	$S_{A/Z}$, Å ²	$\Delta_{A/Z}$, %	$k_{A/Z}$	d, Å	$S_{A/Z}$, Å ²	$\Delta_{A/Z}$, %
I/I	12	4.42	26.97	2.68	24	4.46 - 4.94	27.58	2.69	24	4.40 - 4.88	24.65	2.48
O/I	84	3.58 - 5.72	168.34	16.71	84	3.61 - 5.78	172.62	16.84	84	3.51 – 5.66	172.26	17.34
C/I	36	3.84 - 4.48	27.19	2.70	36	3.89 - 4.55	26.29	2.57	36	3.78 - 4.45	27.25	2.74
H/I	72	3.24 - 4.32	262.29	26.04	72	3.16 - 4.38	269.29	26.28	72	3.22 - 4.27	256.15	25.79
O/O	2	6.44	0.74	0.07	2	6.51	0.82	0.08	2	6.32	0.98	0.10
H/O	168	1.93 - 5.08	399.42	39.65	144	1.91 – 5.18	399.53	38.98	144	1.91 – 5.12	392.05	39.47
H/C	60	3.59 - 4.01	8.33	0.83	60	3.66 - 4.06	8.18	0.80	60	3.57 - 4.00	8.32	0.84
H/H	96	2.83 - 4.34	114.09	11.33	96	2.70 - 4.36	120.57	11.76	108	2.74 - 4.28	111.74	11.25
Сумма	530	1.93 – 6.44	1007.37	100.00	518	1.91 – 6.51	1024.88	100.00	530	1.91 - 6.32	993.40	100.00

молекулярных ПВД

N⁰	Связь	$d(D \cdots A), Å$	d(D–H), Å	d(H···A), Å	Угол D–Н…А,	Ω(H····A), %			
	D–H…A				град.				
		Mg[U	O ₂ (CH ₂ ICOC) ₃]₂·6H₂O (II					
1	O5–H1…O3	2.733	0.836	1.993	159.93	23.0			
2	O5–H2…O4	2.791	0.835	2.197	128.23	17.2			
		Mn[U0	D ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O (II	I)				
1	O5–H1…O3	2.729	0.843	1.906	164.91	23.2			
2	O5–H2…O4	2.753	0.847	2.120	131.20	18.1			
	Ni[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O (IV)								
1	O5–H1…O3	2.732	0.853	1.913	160.42	22.7			
2	O5–H2…O4	2.796	0.826	2.174	132.15	17.7			

Таблица 18. Основные параметры водородных связей в кристаллических

структурах II–IV

К настоящему времени известны кристаллические структуры пяти стехиометрически близких уранильных соединений состава $[Mg(H_2O)_6][UO_2L_3]_2$, отличающихся только природой карбоксилат-ионов. К ним относятся комплексы с ацетатным (В) [106], акрилатным (С) [107], пропионатным (D) [116] и *н*-бутиратным (Е) [117] лигандами. Во всех структурах II и В – Е присутствуют однотипные октаэдрические комплексы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и гексагональные бипирамиды $[UO_2L_3]^-$, которые соединены между собой в трехмерный каркас с помощью водородных связей.

И хотя состав и структура кристаллов II и В – Е формально схожи, они кристаллизуются в разных кристаллических системах. Так, ацетатные (В) и акрилатные комплексы (С) относятся к моноклинной кристаллической системе (пр. гр. P2₁/c), пропионатный (D) – к тригональной кристаллической системе (пр. гр. R3), а н-бутиратный (Е) и моноиодацетатный (II) – обладают кубической симметрией (в обоих случаях пространственная группа Pa3).

Однако, кубическая симметрия не характерна для уранорганических соединений, а потому принадлежность кристаллов II и E к одной пространственной группе Ра $\overline{3}$ оказалась неожиданной. Поскольку в кристаллах II и B–E структурные единицы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[UO_2L_3]^-$ присутствуют в одинаковом соотношении 1:2,

можно предположить, что разная симметрия этих кристаллов обусловлена различным соотношением размеров структурных единиц, которое зависит от природы лигандов L. Данные табл. 19 свидетельствуют о том, что симметрия кристаллов $[Mg(H_2O)_6][UO_2L_3]_2$ повышается с увеличением размера L (V_L - объем молекулярных ПВД, отвечающих объему одного лиганда L).

Таблица 19. Симметрия кристаллов [Mg(H₂O)₆][UO₂L₃]₂ в зависимости от объема L

L	ацетат	акрилат	пропионат	моноиодацетат	н-бутират
V_L , Å ³	78	88	98	105	119
Сингония	монок.	линная	тригональная	кубическая	

При составлении табл. 19 в качестве характеристики размера лиганда использовались объемы молекулярных ПВД (V_L), соответствующие одному карбоксилат-иону L. Соответствующие значения были рассчитаны на основе данных о кристаллической структуре II и B–E и оказались равными около 78 и 88 Å³ для моноклинных ацетатных (B) и акрилатных (C) комплексов соответственно, около 98 Å³ для аналога тригонального пропионата (D) и около 105 Å³ и 119 Å³ для кубических моноиодацетатных (II) и *н*-бутиратных (E) комплексов соответственно.

Атомы стронция и бария в структурах V и VI, согласно методу пересекающихся сфер [51], имеют одинаковое KЧ 8. Однако ПВД этих атомов имеют разное число граней (10 и 12 соответственно при R =Sr и Ba) и, как следствие, разный состав: SrO₈H₂ и BaO₈H₃I. Восемь граней ПВД, которые эквивалентны связям R–O, «видны» из ядер атомов R под телесным углом Ω в диапазоне от 10 до 14 % от полного телесного угла. Этим же граням отвечают контакты с d(Sr–O) и d(Ba–O) в диапазонах 2.54 – 2.64 и 2.71–2.78 Å. В то же время граням ПВД, которые эквивалентны невалентным взаимодействиям R/Z (Z = H или I, слэш указывает наличие общей грани у ПВД атомов R и Z), отвечают длинные контакты с d(Sr–H) = 3.77 Å или d(Ba–H) в диапазоне 3.12 – 3.79 Å и d(Ba–I) = 4.11 Å, а также маленькие Ω в области от 0.01 до 1.78 %.

При отнесении КП RO_8 к определенному геометрическому типу, как и ранее [118] использовали «упрощенные» ПВД, которые не учитывают невалентные взаимодействия R/Z. Согласно полученным данным «упрощенные» ПВД атомов Sr и Ba относятся к одному и тому же комбинаторно-топологическому типу (**KTT**) – {4⁴5⁴}. В символе КТТ строчные числа указывают число вершин у грани, а надстрочные – общее число соответствующих граней. Для «упрощенных» ПВД определяется также топологический тип вершин (**TTB**) – {3/12}. В обозначении ТТВ первое число указывает ранг вершины (число ребер ПВД, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) – общее количество таких вершин. Так, запись {3/12} означает, что ПВД RO_8 имеют 12 вершин третьего ранга. Поскольку «упрощенные» ПВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), то TTB одновременно характеризует тип и число граней КП. Так, запись {3/12} указывает, что соответствующий КП RO_8 , имеет 12 треугольных граней, то есть представляет собой тригональный додекаэдр.

В структурах V и VI половина из 8 атомов кислорода каждого додекаэдра RO_8 принадлежит четырем разным анионам mia двух соседних комплексов [UO₂(mia)₃]⁻. Кроме того, каждый катион R^{2+} координирует атомы кислорода двух молекул воды и карбонильные атомы кислорода двух молекул Hmia. В итоге в изученных кристаллах образуются гетероядерные электронейтральные кластеры состава {R[UO₂(mia)₃]₂(Hmia)₂(H₂O)₂}, между которыми находятся две внешнесферные молекулы воды, участвующие в образовании водородных связей с указанными кластерами. Экваториальные плоскости двух ионов уранила каждого кластера располагаются под углом \approx 76° в V и \approx 75° в VI.

Для структуры V установлены координаты всех атомов, поэтому для количественной оценки межмолекулярных невалентных взаимодействий можно использовать метод молекулярных ПВД [66 – 69], реализованный в комплексе программ Topos-Intermol. Важно отметить, что при расчете учитываются абсолютно все межмолекулярные контакты. И поскольку в V содержатся атомы 6 разных элементов, то теоретически между ними возможен 21 тип межатомных контактов. Однако, в структуре V реализуются только 9 типов межмолекулярных контактов с $P\Gamma = 0$.

Основной вклад во взаимное связывание трехъядерных кластеров в структуре V вносят водородные связи (контакты H/O и H/I) и дисперсионные взаимодействия (контакты H/H, I/I и O/I), на которые приходится соответственно \approx 57 и \approx 39 % общей площади поверхности молекулярных ПВД (⁰S) (табл. 20, 21). Остальные типы взаимодействий (H/C, C/O, C/I и O/O), на которые в сумме приходится около 4% ⁰S, значительный вклад в формирование супрамолекулярной структуры не вносят.

Таблица 20. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в структуре Sr[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O

Контакт А/Z	k _{A/Z}	d, Å	\mathbf{S}_{AZ} , Å ²	Δ, %
I/I	38	3.503 - 5.303	149.161	16.63
O/I	44	3.911 - 5.343	96.268	10.74
C/I	8	3.668 - 4.857	7.747	0.86
H/I	56	3.328 - 4.959	152.086	16.96
O/O	48	2.699 - 4.546	112.734	12.57
C/O	16	3.462 - 3.964	7.825	0.87
H/O	124	1.798 - 5.084	301.983	33.68
H/C	24	3.257 - 4.099	5.596	0.62
H/H	38	2.784 - 4.262	63.305	7.06
Сумма	396	1.798 - 5.343	896.704	100.00

Таблица 21. Параметры водородных связей в структуре

№	Связь D−H…Y	$d(D \cdots Y), Å$	d(D–H),	$d(H\cdots Y),$	Угол (D–	$\Omega(\mathrm{H}^{\cdot\cdot\cdot}\mathrm{Y}),$	РΓ
			A	A	п… г), град	70	
1	O10 – H1…O12	2.672	0.876	1.798	176.06	24.9	0
2	C3 – H2…O1	3.127	0.991	2.208	153.54	14.5	0
3	C3 – H3…I2	4.879	0.990	2.013	135.54	17.3	0
4	С3 – Н3…О9	3.234	0.990	2.393	142.45	10.7	0
5	C5 – H7…O10	3.382	0.989	2.541	142.71	12.7	0
6	С7 – Н8…О2	3.413	0.991	2.473	158.36	12.6	0
7	C7 – H9…O11	3.480	0.991	2.626	144.36	16.5	0
8	C10 – H13…I2	4.027	0.989	3.125	152.14	13.7	0

Sr[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O

Заметим, что в родственной структуре VI не удалось установить позиции атомов Н молекул воды, которые в трехъядерных кластерах {Ba[UO₂(mia)₃]₂(Hmia)₂(H₂O)₂} координированы ионами бария или располагаются между кластерами. Однако имеющиеся данные позволяют считать, что основные особенности супрамолекулярной структуры VI и V принципиально не отличаются.

3.2. Особенности строения иодацетатоуранилатов, роль внешнесферных катионов в которых играют органические ионы

3.2.1. Особенности строения $(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2L$ (L = NO₃⁻(VII), OH⁻(VIII)) и ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX)

В изученных кристаллах комплексы [UO₂(mia)₃]⁻ и располагающиеся между ними катионы гуанидиния C(NH₂)₃⁺, нитрат- (VII) или гидроксид-ионы (VIII), связаны между собой в псевдогексагональные сдвоенные слои, параллельные (001) (рис. 41), за счет совокупности электростатических и невалентных взаимодействий.



Рис. 41. Строение слоя в структуре кристаллов (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃) (VII): (a) – проекция слоя (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃) на плоскость (001); (b) - проекция слоя вдоль направления [010]. Водородные связи показаны пунктиром.

Анализ межмолекулярных невалентных взаимодействий методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [66 – 69] был проведен только для структуры VII (табл. 22), в которой отсутствует статистическое размещение атомов (в VIII некоторые атомы неметаллов разупорядочены, что затрудняет анализ с помощью метода МПВД).

Контакт А/Z	k _{AZ}	d, Å	S_{AZ} . Å ²	Δ_{AZ} . %
I / I	30	4.498 - 4.609	64.82	5.25
O / I	48	3.320 - 4.538	101.99	8.26
N / I	48	3.614 - 4.387	31.99	2.59
C / I	36	3.964 - 4.626	45.18	3.66
H / I	120	3.279 - 4.737	196.87	15.94
O / O	18	3.024 - 3.484	19.07	1.54
N / O	4	2.755 - 2.755	7.30	0.59
H / O	192	2.072 - 4.037	525.22	42.53
H / N	48	2.659 - 4.519	28.29	2.29
H / C	72	2.814 - 3.556	30.87	2.50
H/H	120	2.270 - 4.574	183.37	14.85
Сумма	736	2.072 - 4.737	1234.96	100.00

Таблица 22. Характеристики невалентных взаимодействий в структуре VII

В кристаллах VII содержатся атомы шести химических элементов, поэтому в структуре теоретически возможен 21 тип межмолекулярных контактов, которым должны отвечать грани ПВД нулевого ранга [66 – 69], но реально встречаются лишь 11 типов межмолекулярных контактов. Судя по имеющимся данным, взаимное связывание комплексных ионов [UO₂(mia)₃]⁻, NO₃⁻ и C(NH₂)₃⁺ в 3D каркас структуры VII происходит в основном за счет водородных связей (контакты H/O, H/I, H/N) и дисперсионных взаимодействий (H/H, I/I, H/C, O/O), которым отвечают соответственно суммарные парциальные вклады $\Delta_{AZ} \approx 61$ и 24 % (табл. 22) [100].

Парциальный вклад контактов O/I, отвечающий галогенным связям U=O…I−C, равен ≈8.3% и занимает четвертое место, уступая только межмолекулярным взаимодействиям H/O, H/I и H/H. Галогенные связи U=O…I−C

играют существенную роль во взаимном связывании комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$, дополнительно подтвердить их связывающую природу позволяет величина телесного угла Ω грани I/O атомного ПВД (12.3 и 13.14 % соответственно для VII и VIII).

Из двух атомов кислорода иона уранила (O1 и O2) в образовании галогенных связей в VII участвует только O1, который образует по три симметрично эквивалентных контакта I1…O1=U с d(I1…O1) = 3.320(3) Å (94.9 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [118]), а угол C2–I1…O1 равен 167.02(13)°. В структуре VIII присутствует аналогичный фрагмент: d(I1…O1)=3.130(5) Å (89.4 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов), а углы C2–I1…O1 равны 169.0(3)°. С учетом уже имеющихся в литературе данных [119, 120], полученные для VII и VIII результаты показывают, что природа иодсодержащих карбоксилат-ионов в комплексах уранила практически не влияет на геометрические характеристики невалентных взаимодействий с участием атомов иода.

Для структуры IX анализ невалентных взаимодействий возможно провести только с учетом основных позиций атомов углерода и водорода (с заселенностью 0.63). Согласно табл. 23, основной вклад в формирование супрамолекулярной структуры ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I вносят водородные связи (H/O и H/I) и дисперсионные взаимодействия (H/H). Контакт O/I также присутствует в структуре IX, и хотя его парциальный вклад невелик (0.95%), он отвечает галогенной связи U1=O2…I1. Параметры водородных связей представлены в табл. 24.

Таблица 23. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в структуре ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX)

Контакт А/Z	Ν	d, Å	S_{AZ} , Å ²	Δ, %
I/I	10	3.490 - 4.278	31.017	3.94
O/I	2	3.126	7.476	0.95
H/I	116	2.646 - 4.882	243.484	30.94
O/O	2	3.587	1.018	0.13
H/O	112	2.140 - 4.373	240.978	30.63
H/C	38	2.845 - 4.238	14.709	1.87
H/H	132	2.300 - 4.770	248.158	31.54
Сумма	412	2.140 - 4.882	786.84	100.00

№	Связь Х– Н…Ү	$d(X \cdots Y),$ Å	d(X– H), Å	$d(H\cdots Y),$ Å	Угол (Х– Н…Ү), град	$\Omega(\mathrm{H}^{\dots}\mathrm{Y}), \\ \%$	РΓ
1	N1-H1…O8	2.980	0.910	2.140	153.11	17.7	0
2	N1-H2…O4	2.877	0.910	2.169	134.10	15.0	0
3	N1-H2…O5	3.037	0.910	2.232	147.21	16.1	0
4	N2-H4…O6	2.961	0.910	2.154	147.21	16.0	0
5	N2-H4…O7	2.921	0.910	2.216	133.90	15.4	0
6	С8-Н13…О1	3.810	0.980	2.894	155.85	13.1	0
7	С8-Н15…О2	3.854	0.980	2.883	170.69	11.2	0
8	С10-Н20-О2	3.664	0.980	2.711	164.24	13.5	0
9	С12-Н23…О1	3.443	0.980	2.586	146.04	13.2	0
10	С16-Н35…О2	3.722	0.981	2.760	167.04	12.3	0

Таблица 24. Параметры основных водородных связей в структуре $((C_2H_5)_2NH_2)_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]I$ (IX)

Водородные связи N–H…O связывают урансодержащие группировки и катионы диэтиламмония в цепи, параллельные [010] (рис. 42).



Рис. 42. Цепи в структуре ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX).

3.2.2. Особенности строения (C₃H₅N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (X) и (C₄H₇N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XI)

Катионы имидазолия (Im) и 2-метилимидазолия (MIm) в структурах связаны с урансодержащими группировками за счет водородных связей N–H…O (табл. 25). Катионы Im в X образуют водородные связи с экваториальными атомами кислорода двух комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$, каждый из которых связан с двумя катионами Im. Вследствие этого в структуре X образуются цепи, параллельные $[20\overline{1}]$ (рис. 43а) [101].

No	Связь	$d(D \cdots O),$	d(D–H),	d(H…O),	Угол (D-	Ω(H···O),	РΓ			
	D–H…O	Å	Å	Å	H…O),	%				
					град					
	Структура ($C_3H_5N_2$)[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] (X)									
1	N1–H1…O8	2.772	0.880	1.907	167.08	23.1	0			
2	N2-H2…O4	2.729	0.880	1.866	166.48	23.6	0			
3	С5–Н7…О7	3.364	0.990	2.468	150.57	16.0	0			
4	C7–H10…O6	3.171	0.990	2.440	130.24	15.8	0			
5	C7–H10…O7	3.393	0.990	2.485	152.36	14.4	0			
6	С8-Н11…О2	3.249	0.950	2.477	138.33	19.5	0			
7	С10-Н13…О3	3.214	0.950	2.499	132.06	16.7	0			
	Стр	уктура (С	$_{4}H_{7}N_{2})[U$	O ₂ (CH ₂ IC	OO)3] (XI)					
1	N1-H1…O12	2.859	0.880	2.020	159.25	21.7	0			
2	N2–H2…O9	2.955	0.880	2.275	134.00	17.2	0			
3	N2-H2…O6	2.991	0.880	2.442	120.87	16.1	0			
4	N3–H3…O4	2.790	0.880	1.937	162.87	21.1	0			
5	N4–H4…O8	2.903	0.880	2.126	146.77	19.2	0			
6	N4–H4…O3	2.957	0.880	2.370	124.34	14.1	0			
7	С2-Н5…О14	3.271	0.990	2.313	162.65	17.0	0			
8	C4–H7…O12	3.336	0.990	2.444	149.58	14.8	0			
9	C8–H11…O10	3.091	0.990	2.276	138.81	19.3	0			

Таблица 25. Параметры водородных связей в структурах X и XI

В структуре XI имеется два кристаллографически разных типа катионов МІт. Катионы одного типа образуют бифуркатную водородную связь N4–H4···(O3, O8) с двумя экваториальными атомами кислорода, связанными с атомом U1, и водородную связь N3– H3···O4 с экваториальным атомом кислорода соседнего атома U1. Таким образом, комплексы [U(1)O₂(mia)₃]⁻и катионы МІт связываются в цепь.

Катионы МІт второго типа образуют типичную (N1–H1···O12) и бифуркатную (N2–H2···(O6, O9)) водородные связи. Связь N1–H1···O12 образована за счет экваториального, а связь N2–H2···O9 – за счет уранильного атома кислорода, которые связаны с U(2). Они соединяют анионы [U(2)O₂(mia)₃][–] в цепи, тогда как водородная связь N2–H2···O6 стягивает две соседние цепи, содержащие комплексы [U(1)O₂(mia)₃][–] или [U(2)O₂(mia)₃][–], между собой. В итоге в структуре XI можно выделить сдвоенные цепи (ленты), распространяющиеся вдоль направления [100] (рис. 43b).



Рис. 43. Водородно-связанные ассоциаты в структурах (C₃H₅N₂)[UO₂(mia)₃] (а) и (C₄H₇N₂)[UO₂(mia)₃] (b). Водородные связи N–H···O показаны пунктиром. В случае (а) для всех атомов урана указаны координационные полиэдры, в случае (b) изображены координационные полиэдры для атомов U2.

Для анализа супрамолекулярной структуры X и XI был использован метод молекулярных ПВД [66 – 69]. При проведении расчетов для структуры X для нескольких статистически размещенных атомов (С, Н, I) были учтены только основные позиции (с заселенностью 0.56).

В кристаллах X и XI содержатся атомы шести химических элементов, поэтому в структурах теоретически возможен 21 тип межмолекулярных контактов. Однако реально в структурах X и XI встречается по 15 типов межмолекулярных контактов. В обеих структурах основной вклад вносят водородные связи (контакты H/O, H/I и H/N) и дисперсионные взаимодействия (H/H, I/I, H/C), а также контакты O/I ($\Delta_{AZ} \approx 7.5$ для X и 5.9% для XI). Однако галогенную связь (U=O···I–C), для которой расстояние d(O1···I3) = 3.164 Å (90.4 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [118], а угол C6–I3···O1 = 167.1°), можно выделить только в структуре XI. Величина телесного угла Ω соответствующей грани I/O атомного ПВД составляет 13.6%. Отметим, что в XI также имеется укороченное расстояние d(I6···O10) = 3.463 Å (98.9 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [118]), однако ∠C12–I6···O10 = 149.7°, а телесный угол Ω , отвечающий в ПВД этой грани I/O, составляет всего ≈6.9%.

Интересно, что в структуре X парциальный вклад контактов O/I чуть больше, чем в структуре XI (соответственно 7.5 и 5.9%). Поэтому отсутствие в кристаллах X галогенных связей, удовлетворяющих критериям [60], вероятно, является следствием проигрыша в конкуренции с более многочисленными водородными связями.

Суммарные вклады водородных связей и дисперсионных взаимодействий для структуры X ($\Delta_{AZ} \approx 62$ и 26% соответственно) и для структуры XI ($\Delta_{AZ} \approx 65$ и 23% соответственно) совпадают и равны 88% (табл. 26).

Контакт		$(C_{3}H_{5}N_{2})[UO_{2}$	(CH ₂ ICOC)) ₃]		$(C_4H_7N_2)[UO_2$	(CH ₂ ICOO)	3]
A/Z	k _{A/Z}	d, Å	S_{AZ} , Å ²	Δ_{AZ} , %	k _{A/Z}	d, Å	S_{AZ} , Å ²	Δ_{AZ} , %
H/U	_	_	_	-	1	3.44	< 0.01	< 0.01
I/I	11	3.90-4.86	52.31	9.7	9	3.79 - 5.20	20.01	3.7
O/I	22	3.50 - 4.68	40.44	7.5	20	3.16 - 4.95	32.38	5.9
N/I	4	3.79-4.83	3.82	0.7	6	3.68-4.34	4.41	0.8
C/I	18	3.85-4.65	9.81	1.8	19	3.73 - 5.29	11.23	2.1
H/I	46	3.25-5.60	110.04	20.4	56	3.14 - 4.97	146.55	26.9
O/O	4	3.38-4.29	2.13	0.4	4	3.19-3.64	3.05	0.6
N/O	2	3.71 – 3.71	1.43	0.3	8	2.96-4.08	5.91	1.1
C/O	6	3.49-3.98	5.74	1.1	17	2.96 - 4.21	9.44	1.7
H/O	74	1.87-5.44	214.09	39.6	72	1.94–4.73	202.41	37.1
N/N	2	4.10-4.10	< 0.01	< 0.01	_	_	—	_
C/N	4	3.63-4.14	0.58	0.1	1	4.20	0.02	< 0.01
H/N	14	3.12 – 4.13	9.72	1.8	7	2.88-4.33	5.78	1.1
C/C	6	3.57-4.25	1.15	0.2	3	4.06 - 4.61	0.37	0.1
H/C	46	2.67 – 4.69	25.89	4.8	41	2.76 - 4.66	21.12	3.9
H/H	43	2.72 - 5.06	63.37	11.7	56	2.42-5.33	82.91	15.2
Сумма	302	1.87-5.60	540.52	100.0	319	1.94–5.33	545.58	100.0

Таблица 26. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в

структурах Х и ХІ

3.2.3. Особенности строения [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII) и (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XIII)

Для структуры XII был проведен анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [66 – 69]. Результаты расчетов представлены в табл. 27.

	Контакт А/Z	k _{A/Z}	d, Å	\mathbf{S}_{AZ} , Å ²	Δ, %
1	I / I	6	3.910 - 4.620	14.415	2.06
2	O / I	14	3.833 - 4.653	22.185	3.18
3	C / I	16	3.807 - 4.686	12.684	1.82
4	H / I	66	3.108 - 4.658	173.084	24.78
5	C / O	14	3.151 - 3.895	7.280	1.04
6	H / O	100	2.348 - 4.729	225.508	32.29
7	C / C	10	3.426 - 4.111	0.865	0.12
8	H / C	118	2.707 - 5.004	72.355	10.36
9	H / H	98	2.200 - 4.677	170.098	24.35
	Сумма	442	2.200 - 5.004	698.474	100.00

Таблица 27. Характеристики невалентных взаимодействий в структуре [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII)

Наибольший вклад в формирование супрамолекулярной структуры [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(mia)₃] вносят контакты H/O, H/I– водородные связи (около 57%) и H/H – дисперсионные взаимодействия (около 24%). Параметры основных водородных связей представлены в табл. 28.

Таблица 28. Параметры водородных связей в структуре [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII)

N⁰	Связь С–Н…О	$d(C\cdots O),$ Å	d(C–H), Å	d(H…O), Å	Угол (С– Н…О), град	Ω(H···O), %	РΓ
1	С2–Н2⋯О3	3.526	0.990	2.715	139.36	13.1	0
2	C4–H3⋯O7	3.425	0.990	2.494	156.75	15.3	0
3	C4–H4⋯O2	3.836	0.990	2.906	156.90	13.4	0
4	С7–Н7⋯О4	3.383	0.979	2.417	168.98	13.2	0
5	С7–Н9⋯О6	3.318	0.981	2.401	155.39	12.5	0
6	C8-H11O6	3.477	0.980	2.616	146.72	10.9	0
7	C8−H12…O1	3.308	0.980	2.348	166.26	15.8	0
8	C9–H14…O7	3.559	0.990	2.629	156.47	10.1	0
9	С12-Н16…О5	3.535	0.950	2.629	159.52	13.9	0
10	C13–H17…O4	3.458	0.950	2.614	148.21	12.4	0
Каждый уранильный атом O2 комплексного аниона [UO₂(mia)₃]⁻, взаимодействуя с атомом H4 соседней группировки [UO₂(mia)₃]⁻, образует водородную связь С4-Н4...О2. Кроме того, атомы кислорода ОЗ и О7 карбоксильных групп иодацетат-анионов $[UO_2(mia)_3]^-$ образуют водородные С2-Н2····О3 и С7-Н7····О4 с двумя такими же комплексными связи группировками. Таким образом, каждая комплексная частица [UO₂(mia)₃]⁻ оказывается связана с тремя другими. Атомы урана оказываются лежащими в плоскости, а комплексные группировки образуют слои, перпендикулярные [100], направлению между которыми располагаются катионы диметилфенилбензиламмония, связанные с каждым из слоев, между которыми они находятся, водородными связями (рис. 44).



Рис. 44. Слои [UO₂(CH₂ICOO)₃]_nⁿ⁻ в структуре XII.

Результаты расчетов межмолекулярных взаимодействий по методу МПВД для структуры (CH₃)₂NH₂[UO₂(mia)₃] представлены в табл. 29. В структуре (CH₃)₂NH₂[UO₂(mia)₃] доля контактов O/I невелика: чуть более 3%, однако она отвечает галогенной связи. Атом I3 образует с уранильным атомом кислорода O2 связь, длина которой составляет 93.4% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [118]). Телесный угол $\Omega = 12.21\%$ от полного телесного угла, а \angle C6–I3…O2 =

143.9°. Основной вклад в формирование супрамолекулярной структуры оказывают водородные связи (H/O, H/I) и дисперсионные взаимодействия (H/H и I/I).

N⁰	Контакт А/Z	Ν	d, Å	$\mathbf{S}_{\mathrm{AZ}},\mathrm{\AA}^2$	Δ_{AZ} , %
1	I / I	20	3.899 - 5.614	68.444	13.19
2	O / I	4	3.268 - 3.774	16.842	3.25
3	C / I	4	3.888 - 3.897	0.014	0.00
4	H/I	44	3.115 - 4.531	108.394	20.89
5	O / O	6	3.228 - 3.759	5.068	0.98
6	C / O	4	3.522 - 3.707	1.364	0.26
7	H / O	104	1.973 - 4.427	224.321	43.23
8	H / C	38	2.923 - 4.012	19.289	3.72
9	H/H	48	2.631 - 4.360	75.185	14.49
	Сумма	272	1.973 - 5.614	518.922	100.00

Таблица 29. Характеристики невалентных взаимодействий в структуре (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XIII)

Параметры связей некоторых водородных В структуре (CH₃)₂NH₂[UO₂(mia)₃] представлены в табл. 30. В первых двух строках даны характеристики водородных связей N-H···O, которые связывают между собой комплексную группировку [UO₂(mia)₃]⁻ и катион диметиламмония. Каждый катион образует две водородные связи N1-H1...O4 и N1-H2...O7 с двумя В урансодержащими группировками. свою очередь, каждый комплекс [UO₂(mia)₃]⁻ за счет указанных водородных связей соединяется с двумя катионами $NH_2(CH_3)_2^+$. Таким образом, в структуре (CH₃)₂NH₂[UO₂(mia)₃] возникают цепи, распространяющиеся вдоль направления [201] (рис. 45).

N⁰	Связь D–H…O	$d(D\cdots O),$ Å	d(D–H), Å	d(H…O), Å	Угол(D−H····O), град	Ω(H····O), %	РΓ
1	N1-H1O4	2.809	0.910	1.988	149.22	20.9	0
2	N1-H207	2.862	0.910	1.973	165.42	21.6	0
3	С2-Н4О5	3.593	0.990	2.787	138.91	11.0	0
4	С4-Н5О2	3.478	0.990	2.497	171.00	16.0	0
5	С4-Н6О4	3.228	0.990	2.446	135.54	16.1	0
6	С7-Н10О8	3.362	0.980	2.525	143.25	11.9	0
7	С7-Н11О6	3.375	0.981	2.651	130.86	12.2	0
8	С8-Н13О6	3.175	0.981	2.383	137.35	14.1	0
9	C8-H14O8	3.476	0.980	2.674	139.23	11.3	0

Таблица 30. Параметры водородных связей в структуре

 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (XIII)



Рис. 45. Структура (CH₃)₂NH₂[UO₂(CH₂ICOO)₃] с учетом водородных связей.

3.3. Особенности строения иодацетатов уранила с электронейтральными лигандами

Как было показано выше, в структуре XV образуется водородно-связанный ассоциат $2(CN_3H_6)\cdot(C_2N_4H_4)$, обладающий достаточно высокой стабильностью. Следует отметить, что именно за счет стабильности водородно-связанных ассоциатов, присутствующих в комплексах трис(моноиодацетато)уранилатов гуанидиния, возможно существование целой серии изотипных соединений [102].

табл. В 31 даны параметры водородных связей В кристаллах [UO₂(H₂O)₂(CH₂ICOO)₂]₂· 2(C₃H₆N₂O) (XIV) и (CN₃H₆)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·(C₂N₄H₄) (XV). В случае XV каждый из водородных ассоциатов 2(CN₃H₆)·(C₂N₄H₄) участвует в образовании межмолекулярных взаимодействий N-H…O с атомами кислорода В шести соседних комплексных анионов. результате В структуре $(CN_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2} \cdot (C_{2}N_{4}H_{4})$ можно выделить псевдогексагональные сдвоенные слои, параллельные (001) и образованные за счет водородных связей и электростатических взаимодействий (рис. 46а).

Из-за статистического размещения некоторых атомов (С, Н, N) в кристаллах XIV и XV использовать метод молекулярных ПВД [66 – 69] для анализа супрамолекулярной структуры этих соединений невозможно. Но мы можем провести сравнительный анализ кристаллоструктурной роли атомов иода, который опирается на характеристики соответствующих им атомных ПВД. В кристаллах XIV и XV присутствует по одному кристаллографическому сорту атомов I, которые занимают общие позиции симметрии C₁ и входят в состав анионов mia. В XIV и XV ПВД атомов иода имеют почти одинаковое число граней (соответственно 31 и 30), близкий объем (27.4 и 31.7Å³), различие которого вызвано разной природой атомов окружения (C₃H₁₇IO₁₀ и C₄H₁₂I₅O₄N₅). Самая крупная грань каждого ПВД соответствует контакту I–C для XIV и XV соответственно с расстоянием d= 2.155 или 2.120Å и телесным углом Ω_{max} = 16.64 или 17.00% от полного телесного угла, равного 4 π стерадиан.

Второй по величине гранью ПВД атома иода в XIV является грань I/H10 с Ω =8.81% и d(I–H10) = 3.218 Å, превышающим сумму ван-дер-ваальсовых радиусов I и H (3.18Å [118]), при этом угол C2–I...H10 равен 84.3°. Вторая по величине грань ПВД атома иода в XV с Ω =12.65% и углом C2–I...O1 = 167.3° отвечает контакту d(I–O1), длина которого (3.193 Å) составляет 91.2% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [118]. С учетом имеющихся критериев [17, 102] можно утверждать, что существенную роль в образовании супрамолекулярной структуры XV играют галогенные связи U=O…I–C, в которых в роли акцептора галогенной связи выступает один из атомов кислорода иона уранила.

Отсутствие галогенных связей U=O···I-C в структуре XIV, вероятно, является следствием конкуренции водородных и галогенных связей. Так, у ПВД атома O1 в структуре XV самая крупная грань с $\Omega \approx 22\%$ отвечает связи U=O, а три следующие и равноценные по величине грани с $\Omega \approx 13\%$ отвечают именно галогенным связям U=O···I-C. В то же время в структуре XIV у ПВД атома O1 самая крупная грань с $\Omega \approx 22\%$ тоже соответствует связи U=O, однако три следующие по величине грани с Ω в области 12–14% отвечают взаимодействиям U=O···H, которые эквивалентны водородным связям.

Молекулы этиленмочевины в структуре [UO₂(H₂O)₂(mia)₂]₂· 2(C₃H₆N₂O) соединяют две урансодержащие группировки за счет двух водородных связей: N– H…O с участием аминогруппы и иодацетат-аниона и O–H…O с участием молекулы воды и карбонильной группы. За счет водородных связей в структуре XIV образуются бесконечные цепи, параллельные [111] (рис. 46b).

	Расстояние, Å			Угол DHA, град
D–H…A	D–H	HA	DA	
[UO ₂	$(H_2O)_2(CH)$	$I_2 ICOO)_2]_2 \cdot 2$	$2(C_3H_6N_2O)$	(XIV)
N(1)-H(1A)O(3)	0.88	2.205	2.903(4)	136
$N(2)-H(2)O(2)^{I}$	0.88	2.064	2.866(4)	151
O(4)-H(4D)O(5)	0.85	2.008	2.814(4)	158
$O(4)-H(4C)O(5)^{II}$	0.85	1.870	2.715(4)	173
(CN	$_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}($	CH ₂ ICOO) ₃	$]_{2} \cdot (C_2 N_4 H_4)$	(XV)
N(2)–H(2C)N(3)	0.88	2.290	3.053(10)	145
$N(2)-H(2D)O(3)^{III}$	0.88	2.154	2.907(11)	143
$N(1)-H(1)O(4)^{IV}$	0.88	2.235	3.109(5)	174

Таблица 31. Параметры водородных связей в структурах XIV и XV

*Коды симметрии:¹-1+х, -1+у, -1+z;¹¹-4-х, -1-у, -z;¹¹¹1-х, 1-у, 1-z;^{1V}4/3-у, 5/3-х, 1/6+z.



Рис. 46. Водородно-связанные ассоциаты в структурах (CN₃H₆)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂· (C₂N₄H₄) (а) и [UO₂(H₂O)₂(CH₂ICOO)₂]₂· 2(C₃H₆N₂O) (b). Водородные связи показаны пунктиром.

3.4. Роль межмолекулярных взаимодействий, включая галогенные связи, в формировании супрамолекулярных структур иодацетатных комплексов уранила

В процессе исследования выяснилось, что 11 из 15 полученных нами моноиодацетатов U(VI) имеют в структурах кристаллов галогенные связи (ГС) U=O…I-C (табл. 32). В соответствии с правилами IUPAC [1] в качестве ГС принимали только такие контакты, для которых длина фрагмента O…I не превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и I (соответственно 1.52

и 1.98 Å). Поскольку согласно системе радиусов Бонди [118] такая сумма равна 3.50 Å, то неудивительно, что для большинства соединений в табл. 32 расстояние $d(O \cdots I) \leq 3.50$ Å.

Таблица 32. Моноиодацетаты U(VI), имеющие в структурах кристаллов галогенные связи

No	Coorting	ГС	d(U=O) или	d(O…I),	Угол О…І–	Ωгс.
JN⊆	Соединение	IC	d(U–O),	Å	С,	%
			Å		град.	
Ι	Na[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	U1=O1…I18	1.752	3.141	152.0	13.67
		U5=O10…I21	1.774	3.442	150.5	10.07
II	$Mg[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$	U1=O1…I1	1.775	3.602	156.1	12.42
		U1–O4…I1	2.489	3.576	149.7	5.42
III	$Mn[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$	U1=O1…I1	1.770	3.673	156.1	12.11
		U1–O4…I1	2.488	3.611	150.2	5.64
IV	Ni[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	U1=O1…I1	1.761	3.564	155.1	12.31
		U1O4…I1	2.476	3.506	150.4	6.07
VII	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(NO_3)$	U=01…I1	1.782	3.320	167.0	12.35
VIII	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(OH)$	U1=O2…I1	1.802	3.130	169.0	13.14
IX	${(C_2H_5)_2NH_2}_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]I$	U1=O2…I1	1.765	3.126	172.9	8.82
X	$(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	U1=O1…I3	1.762	3.501	134.2	8.72
XI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	U1=O1…I3	1.766	3.164	160.6	13.64
		U2=O10…I6	1.768	3.463	149.7	6.91
XIII	(CH ₃) ₂ NH ₂ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃]	U1=O2…I3	1.770	3.268	152.0	12.21
XV	$\frac{(CN_3H_6)_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2}{(C_2N_4H_4)}$	U1=O1…I3	1.763	3.193	167.3	12.65

В виде исключения в этой же таблице учтены еще 4 соединения. В структуре одного из них (X) расстояние $d(O \cdots I)$ всего на 0.001 Å превышает указанный предел. Так как радиусы Бонди установлены с точностью до 0.01 Å, то, на наш взгляд, можно считать, что и в структуре X расстояние $O \cdots I = 3.501$ Å в пределах погрешности удовлетворяет указанному пределу.

Тремя другими исключениями явились изоструктурные $R[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (II–IV в табл. 32). Уникальной особенностью этих трех соединений является бифуркатный характер ГС. Например, в структуре с R = Ni атом I1 иона mia, который на рис. 47 координирован карбоксильной группой к правому атому U(VI), образует одновременно две ГС (U1=O1…I1–C2 и U–O4…I1–C2) с соседним левым атомом U1, по отношению к которому в гексагональной бипирамиде атом O1 является аксиальным (или уранильным), а O4 – экваториальным атомом.



Рис 47. Фрагмент структуры кристалла Ni[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·6H₂O (IV), включающий два атома U(VI) с KЧ 8, для правого из которых указан КП в форме гексагональной бипирамиды, а для левого – только координационные связи с атомами кислорода. Пунктирыми отрезками показаны бифуркатные ГС, в образовании которых участвуют атомы кислорода, образующие общее ребро O1 – O4 левой гексагональной бипирамиды, и атом иода, входящий в состав указанного аниона mia.

Длина бифуркатных контактов O1…I1 и O4…I1 в структуре IV (соответственно 3.564 и 3.506 Å) хотя и незначительно, но превышает указанный предел 3.5 Å. Именно из-за необходимости распределения валентных усилий атомов иода на два контакта I…O длина таких контактов увеличивается, а углы O…I–C уменьшаются (табл. 32). Данные для изоструктурных II–IV показывают,

что из-за возможной бифуркатности ГС кроме классических критериев их выявления (d(O…I) и угол O…I–C) можно использовать дополнительный параметр, а именно: величину телесного угла ($\Omega_{\Gamma C}$), под которым общая грань ПВД атомов О и I, участвующих в образовании ГС, видна из ядра любого из этих атомов. В охарактеризованных моноиодацетатах урана(VI) значения $\Omega_{\Gamma C}$ лежат в области от 5 до 14% полного телесного угла, равного 4 π стерадиан (табл. 32).

В изученных кристаллах моноиодацетатов II – XV содержатся атомы шести элементов, поэтому В ИХ структурах теоретически возможен 21 ТИП межмолекулярных контактов, которым должны отвечать грани ПВД нулевого ранга [68]. Провести детальный анализ таких контактов с помощью параметров молекулярных ПВД удалось только для 10 структур, в которых установлены координаты всех атомов (включая Н) и отсутствует какая-либо статистика в их размещении (табл. 33). В этих соединениях реально наблюдалось от 7 до 15 типов (из 21) граней с $P\Gamma = 0$. Согласно полученным данным (табл. 33) во всех случаях основной вклад вносят водородные связи H/O и H/I, которым в среднем отвечают соответственно суммарные парциальные вклады $\Delta_{AZ} \approx 38(4)$ и 24(5) % (табл. 33). На эти два типа контактов в сумме во всех соединениях всегда приходится не менее 50% (в среднем 62(5)%) общей поверхности молекулярных ПВД, причем всегда превалируют водородные связи типа Н/О. Следующий по величине парциальный вклад вносят невалентные взаимодействия О/І (отвечающие галогенным связям или дисперсионным контактам) и дисперсионные взаимодействия типа Н/Н. Причем в структурах II-V доминируют контакты O/I, а в остальных (VII, III) контакты Н/Н. Вклад других встречающихся межмолекулярных взаимодействий (H/C, C/O, C/I, O/O, I/I) в организацию структуры соединения, как правило, невелик.

N⁰	Соединение	Парциальные вклады контактов А/			тов A/Z,
			9	6	
		H/O	H/I	O/I	H/H
II	Mg[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	39.65	26.04	16.71	11.33
III	Mn[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	38.98	26.28	16.84	11.76
IV	Ni[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·6H ₂ O	39.47	25.79	17.34	11.25
V	Sr[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH·4H ₂ O	33.68	16.96	10.74	7.06
VII	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(NO_3)$	42.53	15.94	12.57	14.85
X	$(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	39.60	20.40	7.51	11.69
XI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	37.10	26.89	5.92	15.20
XII	$[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][UO_2(CH_2ICOO)_3]$	32.29	24.78	3.18	24.35
XIII	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]$	43.23	20.89	3.25	14.49

Таблица 33. Важнейшие межмолекулярные взаимодействия в изученных

структурах

В этих соединениях реально наблюдалось от 7 до 15 типов (из 21) граней с $P\Gamma = 0$. Согласно полученным данным (табл. 33) во всех случаях основной вклад вносят водородные связи H/O и H/I, которым в среднем отвечают соответственно суммарные парциальные вклады $\Delta_{AZ} \approx 38(4)$ и 24(5) % (табл. 33). На эти два типа контактов в сумме во всех соединениях всегда приходится не менее 50% (в среднем 62(5)%) общей поверхности молекулярных ПВД, причем всегда превалируют водородные связи типа H/O. Следующий по величине парциальный вклад вносят невалентные взаимодействия O/I (отвечающие галогенным связям или дисперсионным контактам) и дисперсионные взаимодействия типа Н/Н. Причем в структурах II-V доминируют контакты O/I, а в остальных (VII, III) – контакты H/H. Вклад других встречающихся межмолекулярных взаимодействий (I/I, H/C, O/O) в организацию структуры соединения, как правило, невелик.

3.5. Особенности строения сульфатных комплексов уранила с катионами рубидия и гидразиния

Сульфатсодержащие соединения уранила являются одной из важных и наиболее распространенных групп вторичных минералов урана [121, 122]. Это

вызвано тем, что именно с образованием сульфатокомплексов уранила связан один из практически используемых методов вскрытия урансодержащих руд и материалов: сернокислотное выщелачивание [123]. Среди изученных комплексов независимо от природы и заряда внешнесферных катионов наиболее устойчивыми являются дисульфатоуранилаты. В их структуре атомы U(VI) проявляют пентагонально-бипирамидальную координацию всего образуют И чаше комплексные группировки [UO₂(SO₄)₂(H₂O)]²⁻, которые описываются КХФ $AB_{2}^{2}M^{1}$ (A = UO₂²⁺, B² = SO₄²⁻, M¹ = H₂O) [2]. Как известно, комплексы с одинаковой КХФ могут иметь разную топологию вследствие геометрической изомерии, которая обусловлена изменением реального числа (Ср) соседних атомов урана, базисным связанных с всеми мостиковыми лигандами. Максимальное теоретически возможное число соседних атомов урана (C_{T}) можно легко рассчитать на основании КХФ [2, стр. 19 литобзора]. Поскольку для комплексов с КХФ $AB_2^2M^1$ C_T = 4, то для возможных геометрических изомеров в общем случае 1 \leq $C_p \leq C_T = 4.$

Почти половина из около сорока структурно охарактеризованных к настоящему времени дисульфатоуранилатов известна в виде слоистых комплексов с $C_p = 4$, другая половина имеет цепочечное строение с $C_p = 2$. Наиболее редкими являются слоистые комплексы AB²₂M¹ с C_p= 3 [124 - 127], хотя один из них - $(NH_4)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ – был сравнительно недавно охарактеризован как бештауит [128]. Интересно, что природный минерал давно известный К₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)]·H₂O, при исследовании которого А. Беккерель еще в 1896 г. обнаружил явление радиоактивности, относится к изомерам с С_р =4 [129, 130] и тоже только недавно был описан как минерал гешиберит [131]. Для известной серии изоморфных дисульфатоуранилатов двухвалентных металлов $R[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$ ·H₂O, где R = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Cd [132 – 134], содержащих комплексы с C_p = 2, также недавно был обнаружен первый природный аналог, получивший название ритвельдит (при R = Fe) [135]. Интересно, что вышеупомянутый K₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)]·H₂O является согласно [136], также единственным известным дисульфатоуранилатом с С_р = 2, который содержит одновалентные катионы. Четвертый теоретически возможный изомер с C_p=1 вследствие специфики формы координационных полиэдров атомов U(VI) в дисульфатоуранилатах не реализуется.

КХФ комплексов Rb₂UO₂(SO₄)₂· 2.75H₂O (XVI) и (N₂H₅)₂UO₂(SO₄)₂· H₂O (XVII) одинаковы, однако их строение существенно различается вследствие разной топологии комплексов, обусловленной геометрической изомерией с изменением параметра C_p [108]. В цепочечной структуре XVI(рис. 48) любой атом урана связан четырьмя мостиковыми сульфат-ионами только с двумя соседними атомами U (изомер с C_p = 2). Уранилсульфатные цепи в данном случае распространяются вдоль направления [001] и располагаются между взаимно параллельных рубидий-кислородных слоев, связанных между собой межцепочечными водородными связями. В слоистой структуре XVII (рис. 49), каждый атом урана связан координированными сульфат-ионами уже с четырьмя соседними атомами U (изомер с C_p = 4).



Рис. 48. Фрагмент цепочки [UO₂(SO₄)₂(H₂O)]²⁻ с C_p= 2 в структуре кристаллов XVI. Черные кружки – атомы урана, светлые – атомы кислорода. Атомы серы находятся внутри указанных тетраэдров.



Рис. 49. Фрагмент слоя [UO₂(SO₄)₂(H₂O)]²⁻ с C_p = 4 в структуре кристаллов XVII (проекция вдоль направления [100]). Обозначения атомов совпадают с указанными в подписи к рис. 48. Дополнительно показаны связи О–Н в молекулах воды, координированных атомами урана.

Из-за сравнительно невысокого качества кристаллов определить позиции атомов водорода в структуре XVI не удалось. В связи с этим отметим, что для соединений уранила с отсутствующими данными о координатах атомов H, известна зависимость телесных углов ($\Omega_{0/0}$) граней ПВД атомов кислорода, которые участвуют в образовании водородных связей O–H/O, от соответствующих этим связям межатомных расстояний d(O...O) [70]. Зависимость описывается уравнением [70]:

$$\Omega_{O/O} = 49.1 - 12.4 \cdot d(O...O), \qquad (12)$$

в котором значения $\Omega_{0/0}$ выражены в процентах от 4π стерадиан, а d(O...O) в ангстремах. При дополнительном анализе в структуре XVI были выявлены пять потенциально возможных водородных связей (табл. 34), для которых в согласии с [70] как рассчитанные по (12), так и экспериментальные значения $\Omega_{0/0} > 10\%$.

Mo	Связь О–Н…О	d(O···O) _{эксп} , Å	$\Omega_{ m O/O}$,%		
JN⊵			эксп.	теор. *	
1	O1−H…O16	2.671	15.00	15.98	
2	O3−H…O12	2.722	13.36	15.35	
3	O5–H…O2	3.026	11.09	11.58	
4	O6−H…O13	2.928	10.88	12.79	
5	O7−H…O11	3.067	10.49	11.07	

Таблица 34. Некоторые характеристики межатомных контактов, отвечающих возможным водородным связям в структуре Rb₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)]·1.75H₂O

* Значения $\Omega_{O/O}$ (теор.) рассчитаны по уравнению (12).

В структуре XVII были установлены координаты всех атомов водорода. Однако, атомы H(2) и H(6) статистически с вероятностью 50% заселяют общие позиции с точечной симметрией C₁, и использовать метод молекулярных ПВД для анализа невалентных взаимодействий [66 – 69] тоже нельзя. Для структуры XVII представлены только важнейшие параметры всех водородных связей, выявленных с помощью уравнения (12) при условии, что $\Omega_{Y/O} \ge 10\%$ (табл. 35).

Таблица 35. Основные геометрические характеристики водородных связей в структуре (N₂H₅)₂[UO₂(SO₄)₂(H₂O)]

Nº	Связь Ү–Н…О*	d(Y⋯O) _{эксп} , Å*	Ω _{Y/O} . эксп.	,% * теор.	d(Y-H), Å*	d(H⋯O), Å	Угол (Ү– Н⋯О), град
1	O7–H1…O6	2.718	14.39	15.5	0.831	1.893	171.9
2	N1-H3…O5	3.100	9.94	10.8	0.910	2.369	137.4
3	N1-H4…O6	2.949	11.64	12.6	0.910	2.086	157.9
4	N3–H8…O5	2.890	11.20	13.4	0.917	2.010	160.3

* Значения $\Omega_{Y/O}$ (теор.) рассчитаны по уравнению (12).

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- Впервые осуществлен синтез 15 представителей новой группы координационных соединений урана(VI) – моноиодацетатов уранила. Охарактеризованы их кристаллографические, ИК спектроскопические и термические характеристики.
- 2. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов установлено строение полученных соединений выяснено, что независимо И ОТ природы внешнесферных катионов урансодержащей структурной единицей всех кристаллов моноиодацетатоуранилатов является [UO₂(mia)₃]⁻, отвечающая кристаллохимической формуле AB⁰¹₃. Только в структуре моноиодацетата уранила с ЭНЛ присутствует комплекс $[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]$, которому отвечает $KX\Phi AB^{01}M^{1}_{2}$. В структурах всех изученных моноиодацетатов уранила обнаружен единственный бидентатно-циклический (В⁰¹–4) тип координации иодацетат-аниона.
- 3. Установлено, что общей особенностью кристаллов R[UO₂(mia)₃]₂ · 2Hmia · 4H₂O (R = Sr или Ba) является наличие трехъядерных электронейтральных кластеров {R[UO₂(mia)₃]₂(Hmia)₂(H₂O)₂}. В центрах кластеров находятся тригональные додекаэдры RO₈, половина атомов кислорода которых принадлежит четырем разным анионам mia двух комплексов [UO₂(mia)₃][−]. Кроме того, каждый атом R координирует атомы кислорода двух молекул воды и карбонильные атомы кислорода двух молекул Hmia.
- 4. Выяснено, специфика супрамолекулярной структуры большинства ЧТО изученных иодацетатных комплексов уранила вызвана наличием галогенных связей Y…I–C, в роли акцептора Y в которых выступает один из двух атомов кислорода уранила. Обнаружено, иона что В ряде структур моноиодацетатоуранилатов возникают бифуркатные галогенные связи, в которых роль дополнительного акцептора У играет экваториальный атом кислорода КП урана. Показано, что телесные углы граней полиэдров Вороного-

Дирихле, которые эквивалентны галогенным связям I/O, составляют от 5 до 14 % полного телесного угла, равного 4π стерадиан.

5. Исследование полученных в работе кристаллов $Rb_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot 1.75H_2O$ и $(N_2H_5)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$ свидетельствует о том, что, несмотря на идентичный состав уранилсульфатных комплексов, их строение существенно различается. Отличие вызвано разной топологией комплексов из-за геометрической изомерии, обусловленной изменением параметра C_p , указывающего число атомов урана, связанных с базисным мостиковыми сульфат-ионами. Показано, что полученные соединения оказались синтетическими аналогами недавно обнаруженных природных дисульфатоуранилатных минералов: ритвельдита (аналог цепочечного рубидийсодержащего комплекса с $C_p = 2$) и гешиберита (аналог слоистого гидразинийсодержащего комплекса с $C_p = 4$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. №. 8. P. 1711–1713.
- Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal-ligand complexes – a pyridine-2,6dicarb-oxylate example. // Acta Cryst. 2009. V. B65. № 1. P. 45-53.
- Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of the elements. Butterworth-Heinemann. 1997. 1600 p.
- 4. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: в 2-х книгах. Кн. І. МГУ: ИКЦ «Академкнига». 2007. 537 с.
- 5. Jorgensen C.K. The Uranyl ion, fluorescent and fluorine-like: a review. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 3. P. 681–684.
- Leung A.F., Hayashibara L., Spadaro J. Fluorescence properties of uranyl nitrates.
 // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. № 3. P. 299–304.
- Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. Некоторые особенности стереохимии U(VI) в кислородсодержащих соединениях. // Вестник СамГУ. 2006. № 4(44). С. 129–152.
- 8. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. Wiley. 2006. 280 p.
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Stereochemistry of uranium in oxygencontaining compounds. // Applied solid state chem. 2018. V. 2. № 2. P. 2–16.
- Alcock N.W., Flanders D.J., Brown D. Actinide structural studies. Part 6. A confirmed non-linear uranyl grou in dioxobis(pentane-2,4-dionato)pyridineuranium(VI). // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 4. P. 679–681.
- 11. Maynadié J., Berthet J.-C., Thuéry P., Ephritikhine M. The first cyclopentadienyl complex of uranyl. // Chem. Commun. 2007. № 5. P. 486–488.

- Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б. О причинах нелинейности ионов уранила в структурах кристаллов. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97–105.
- 13. Mungur S.A., Liddle S.T., Wilson C. et al. Bent metal carbene geometries in amido N-heterocyclic carbene complexes. // Chem. Commun. 2004. № 23. P. 2738–2739.
- Oldham W.J. Jr., Oldham S.M., Scott B.L. et al. Synthesis and structure of Nheterocyclic carbene complexes of uranyl dichloride. // Chem. Commun. 2001. № 15. P. 1348–1349.
- Tourneux J.-C., Berthet J.-C., Cantat T. et al. Exploring the uranyl organometallic chemistry: from single to double uranium-carbon bonds. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 16. P. 6162–6165.
- Сережкин В.Н., Медриш И.В., Сережкина Л.Б. Правило 18 электронов и строение сульфатсодержащих комплексов уранила. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 2. С. 150–160.
- Сережкин В.Н. Стереоатомная модель строения кристаллических веществ. В книге: Теоретическая химия. Издательство Санкт-Петербургского университета. 2005. С. 503–582.
- 18. Petrus E., Bo C. Performance of group additivity methods for predicting the stability of uranyl complexes. // J. Comp. Chem. 2020. V. 41. № 11. P. 1124–1129.
- Serezhkin V.N. Some features of stereochemistry of U(VI). In: Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. / Editors: Krivovichev S.V., Burns P.C., Tanaev I.G. Amsterdam: Elsevier. 2007. 504 p.
- 20. Masci B., Nierlich M., Thuéry P. Trigonal versus tetragonal or pentagonal coordination of the uranyl ion by hexahomotrioxacalix[3]arenes: solid state and solution investigations. // New J. Chem. 2002. V. 26. № 1. P. 120–128.
- Burns C.J., Eisen M.S. Organoactinide chemistry: synthesis and characterization.
 In: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Springer Netherlands. S. Wolf. 2006. P. 2799–2910.

- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Неклюдова Н.А., Сережкин В.Н. Синтез и кристаллическая структура К₂[(UO₂)₄(O)₂(OH)₂(C₂O₄)(CH₃COO)₂(H₂O)₂]·2H₂O. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 483 487.
- Сережкина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Неклюдова Н.А. Синтез и строение R[UO₂(CH₃COO)₃ (R=H₃O⁺ или NH(C₂H₅)₃⁺). // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 7. С. 1088 1093.
- 24. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2020.
- 25.Berthet J.-C., Thuéry P., Dognon J.-P. et al. Sterically congested uranyl complexes with seven-coordination of the UO₂ unit: the peculiar ligation mode of nitrate in [UO₂(NO₃)₂(Rbtp)] complexes. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 15. P. 6850–6862.
- 26. Duval P.B., Kannan S., Moody M.A., Barnes C.L. Lanthanum(III) and uranyl(VI) diglycolamide complexes: synthetic precursors and structural studies involving nitrate complexation. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 30. P. 4691–4698.
- 27. Чарушникова И.А., Ден О.К. Кристаллическая структура двух новых молекулярных аддуктов нитрата уранила с 2,2-6,2-терпиридином. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 1. С. 55–62.
- Sutton J. The hydrolysis of the uranyl ion. Part I. // J. Chem. Soc. 1949. V. S57. P. S275–S286.
- 29. Choppin G.R., Mathur J.N. Hydrolysis of actinyl(VI) cations. // Radiochimica Acta. 1991. V. 52/53. P. 25–28.
- Harper R.M., Kantar C. Encyclopedia of Ecology. Jørgensen S.E. Fath B.D., Eds. Academic Press. Oxford. 2008. P. 3662.
- 31. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Лосев В.Ю. Колебательная спектроскопия неорганических соединений. / Под общей ред. Сережкиной Л.Б. Самара: Самарский университет. 2009. 132 с.
- Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила.
 М.: Атомиздат. 1968. 343 с.
- Глебов В.А. Электронное строение и свойства уранильных соединений. М.: Энергоатомиздат. 1983. 89 с.

- 34. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. О применимости модифицированных уравнений Бэджера к координационным соединениям уранила. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 6. С. 1529–1532.
- 35. Parthe E. Crystal-Chemical Formulae for Simple Inorganic Crystal Structures. // Acta Cryst. 1980. V. B36. P. 1–7.
- Machatschki F. Konstitutionsformeln f
 ür den festen Zustand. // Monatsh. Chem. 1947. V. 77. P. 333–342.
- 37. Giesting P.A., Burns P.C. Uranyl-organic complexes: structure symbols, classification of carboxylates, and uranyl polyhedral geometries. // Crystallogr. Rev. 2006. V. 12. № 3. P. 205–255.
- 38. Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S. et al. Halogen bonding in uranyl and neptunyl trichloroacetates with alkali metals and improved crystal chemical formulae for coordination compounds. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4210–4218.
- Serezhkin V.N., Neklyudova N.A., Smirnov O.P. Neutron diffraction study of Na₂UO₂(C₂O₄)₂×5D₂O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 10. P. 864–869.
- 40. Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C. U⁶⁺ Minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of crystal structures. // Can. Mineral. 1996. V. 43. № 4. P. 845–880.
- 41. Krivovichev S.V., Burns P.C. Combinational topology of uranyl molybdate sheets: syntheses and crystal structures of (C₆H₁₄N₂)₃[(UO₂)₅(MoO₄)₈](H₂O)₄ and (C₂H₁₀N₂)[(UO₂)(MoO₄)₂]. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. № 1. P. 106–117.
- 42. Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Neklyudova N.A., Serezhkin V.N. Synthesis and characterization of a trinuclear uranyl complex: Crystal structure of (CN₃H₆)₅[(UO₂)₃O(OH)₂(CH₃COO)(C₂O₄)₃]. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. Nº 14. P. 4921–4925.
- 43. Taylor J. C., Mueller M. H. A neutron diffraction study of uranyl nitrate hexahydrate. // Acta Cryst. 1965. № 19(4). P. 536–543.
- 44. Сережкин В.Н., Артемьева М.Ю., Сережкина Л.Б., Михайлов Ю.Н. Кристаллохимическая роль оксалат-ионов. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1106–1117.

- 45. Порай-Кошиц М.А., Сережкин В.Н. Кристаллоструктурная роль лигандов в диаминных комплексонатах с одним топологическим типом атомов комплексообразователей. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 7. С. 1109–1132.
- 46. Современная кристаллография в четырех томах. Т. 2. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.: Наука. 1979. 359 с.
- 47. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Анализ кристаллических структур конформационных полиморфов при помощи молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597-605.
- 48. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и правило 18 электронов в сульфатсодержащих комплексах уранила. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 427–437.
- 49. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. Автоматизация кристаллохимического анализа: комплекс компьютерных программ TOPOS.
 // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483–497.
- 50. Frank F.C., Kasper J.S. Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings.
 I. Definitions and Basic Properties. // Acta Cryst. 1958. V. 11. № 3. P. 184–190.
- 51. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036–2077.
- 52. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В. Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов: насыщенные углеводороды. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1038–1069.
- 53. Slater J.C. Atomic radii in crystals. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 10. P. 3199– 3204.
- 54. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. Cornell University Press: Ithaca. NY. 1960. P. 10 - 13.

- 55. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия: Учеб.пособие. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2005. 655 с.
- 56. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. // Angew. Chem. 2002. V. 41. №
 1. P. 48–76.
- Hobzsa P. Blue-shifting hydrogen bonds. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4253 4264.
- 58. Grabowski S.J. What is the conalency of hydrogen bonding? // Chem. Rev. 2011.
 V. 111. P. 2597 2625.
- 59. Awwadi F.F., Taher D., Haddad S.F., Turnbull M.M. Competition between Hydrogen and Halogen Bonding Interactions: Theoretical and Crystallographic Studies. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1961–1971.
- Fourmigué M., Batail P. Activation of Hydrogen- and Halogen-Bonding Interactions in Tetrathiafulvalene-Based Crystalline Molecular Conductors. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 5379–5418.
- Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M., Yamashita K. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendations 2013): A Revisit. // Cryst. Growth Des. 2024. V. 24. № 13. P. 5494 – 5525.
- 62. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. The halogen bond. // Chem. Rev. 2016.V. 116. P. 2478.
- 63. Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 2514–2524.
- 64. Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями. // Успехи химии. 2014. № 83 (12). С. 1181 – 1203.
- 65. Uhanov A.S., Sokolova M.N., Fedoseev A.M. et al. New Complexes of Actinides with Monobromoacetate Ions: Synthesis and Structures. // ACS Omega. 2021. V.
 6. P. 21485–21490.
- 66. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Application of the method of molecular Voronoi-Dirichlet polyhedral for analysis of noncovalent interactions in crystal structures of flufenamic acid – the current record-holder of the number of

structurally studied polymorphs. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 6. P. 2878–2882.

- 67. Savchenkov A.V., Serezhkin V.N. A method for visualization of noncovalent interactions in crystal structures of conformational polymorphs. // Acta Cryst. 2018. V. B74. P. 137–147.
- 68. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Application of the method of molecular Voronoi-Dirichlet polyhedra for analysis of noncovalent interactions in aripiprazole polymorphs. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 3. P. 1997–2003.
- 69. Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V. ROY: Using the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet Polyhedra to Examine the Fine Features of Conformational Polymorphism. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 6717–6725.
- Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Smirnov O.P., Plakhtii V.P. Neutron diffraction study of Rb₂UO₂(SeO₄)₂ 2D₂O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 1600–1606.
- 71. Шевченко А.П., Сережкин В.Н. Стереоатомная модель и строение кристаллов насыщенных углеводородов. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817–1825.
- 72. Fisher W., Koch E. Geometrical packing analysis of molecular compounds. // Z. Kristallogr. 1979. V. 150. № 1–4. P. 245–260.
- 73. Сережкин В.Н., Шевченко А.П., Сережкина Л.Б. Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов: π-комплексы. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 7. С. 495–505.
- 74. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 532 с.
- 75. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 11. P. 2136–2141.
- 76. McKinnon J.J., Fabbiani F.P., Spackman M.A. Comparison of polymorphic molecular crystal structures through Hirshfeld surface analysis. // Cryst. Growth Des. 2007. V. 7. № 4. P. 755–769.
- 77. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. Анализ невалентных взаимодействий в кристаллах конформационных полиморфов состава

С_аН_bN_cO_dS_e при помощи молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 914 – 922.

- 78. Navaza A., de Rango C. 5,10,15,20–Tetraphenylporphyrin–bis (trifluoroacetic acid) dioxouranium (VI) trifluoroacetate, C₄₄H₃₀N₄ 2C₂HF₃O₂[UO₂][C₂F₃O₂]₂. // Acta Cryst. 1983. V. 39. P. 1625.
- 79. Alcock N.W., Flanders D.J. Actinide structural studies. 9. Chlorodioxo (trichloroacetato) bis (triphenylphosphine oxide) uranium dichloromethane solvate. // Acta Cryst. 1986. V. 42. P. 634.
- 80. Руководство по неорганическому синтезу. В 6 томах. Т. 6. / Под ред. БрауэраГ. М.: Мир. 1986. 360 с.
- 81. SAINT-Plus (Version 7.68). // Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2007.
- 82. SADABS. Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Sheldrick G.M. A short history of SHELX. // Acta Cryst. 2008. Sect. A. V. 64. P. 112–122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. // Acta Cryst. 2015.
 Sect. C Struct. Chem. V. 71. P. 3–8.
- 85. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S. et al. Structure and IR Spectroscopic Study of Sodium Tris(monoiodacetato)uranilate. // Radiochemistry. 2024. V. 66. №. 3. P. 301–309.
- 86. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
- Katon J.E., Carll T.P., The vibrational spectra of iodoacetic acid and sodium iodoacetate. // J. Mol. Struct. 1971. V. 7. P. 391–405.
- 89. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S. et al. Uranyl iodacetates of magnesium, manganese and nickel. // Polyhedron. 2024. V. 258. P. 1170.
- 90. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. Наука. М.: 1973.

- 91. Vainshtein B.K., Fridkin V.M., Indenbom V.L. Advances in Structural Crystallography. // Modern Crystallography 2: Structure of Crystals. 2000. P. 400– 491.
- 92. Drozd M. Molecular structure and infrared spectra of guanidinium cation: a combined theoretical and spectroscopic study. // Materials Science and Engineering. 2007. V. B136. P. 20 28.
- 93. Omri I., Mhiri T., Graia M. A New Vanadium (V) Coordination Based on [(H₂C₄O₄)VO₂F]²ⁿ⁻ Polymeric Chains and Diethylammonium Cations, Synthesis, Crystal Structure, Vibrational and Optical Properties. //J. Cluster Science. 2015. V. 26. P. 1267–1278.
- 94. Drozdzewski P., Pawlak B., Glowlak T. Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Aquabis(Imidazole-4-Acetato)Copper(II). // J. Coord. Chem. 2002. V. 55(7). P. 735 – 744.
- 95. Hodgson J.B., Percy G.C., Thobnton D.A. Application of the v^D/v^H ratio to the assignment of C-H(D) and ring vibrations in the infrared spectra of imidazole and its deuterated analogues. // J. Mol. Struct. 1980. V. 66. P. 75 80.
- 96. Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. et al. Preparation and some physicochemical properties of benzylammonium sulfates. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. P. 637–641.
- 97. Zhang B., Q.-R. Huang, S. Jiang et al. Infrared spectra of neutral dimethylamine clusters: An infrared-vacuum ultraviolet spectroscopic and anharmonic vibrational calculation study. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. №. 6.
- 98. De Farias R.F., Martinez L., Airoldi C. Synthesis, characterization and a thermogravimetric study of copper, cobalt and tin mono-and bis-adducts with ethyleneurea, ethylenethiourea and propyleneurea. // Transition Met. Chem. 2002. V. 27. P. 748 – 750.
- 99. Carter R.O., Dickie R.A., Holubka J.W., Lindsay N.E. Infrared Studies of Interfacial Reactions of Dicyandiamide on Zinc. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. № 1. P. 48 51.

- Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V. et al. The First Uranyl Monoiodoacetate Complexes: Synthesis and Structure. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. №. 11. P. 1769–1775.
- Mitina D.S., Serezhkina L. B., Grigoriev M.S. et al. Imidazolium and 2-Methylimidazolium Iodoacetatouranylates: Structure and Some Properties. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. P. 1–7.
- 102. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Mitina D.S., Serezhkin V.N. New Monoiodoacetate Complexes of Uranyl: Synthesis and Structure. // Radiochemistry. 2022. V. 64. №. 6. P. 686–693.
- Murphy G.L., Kegler P., Zhang Y. et al. High-pressure synthesis, structural, and spectroscopic studies of the Ni–U–O system. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 21. P. 13847–13858.
- 104. Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Serezhkin V.N. Crystal Structure of New Iodacetatouranylates R[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂. 2CH₂ICOOH. 4H₂O (R= Sr or Ba). // Radiochemistry. 2024. V. 66. № 4. P. 397–404.
- 105. Сережкина Л.Б., Волгжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. Кристаллическая структура R[UO₂(CH₃COO)₃] (R = NH₄⁺, K⁺ или Cs⁺). // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 822 –828.
- 106. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B. et al. Crystal structure of [M(H₂O)₆][UO₂(CH₃COO)₃]₂ (M=Mg²⁺, Co²⁺ and Zn²⁺). // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 137–142.
- 107. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. et al. Uranyl complexes with (meth)acrylate anions. // Europ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 1. P. 118-125.
- Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Serezhkina L.B. Synthesis and Structures of New Disulfatouranylates. // Crystallogr. Rep. 2023. V. 68. № 4. P. 588 – 593.
- 109. Сережкин В.Н, Шишкина О.В., Сережкина Л.Б., Буслаев Ю.А. Стереоэффект неподеленной электронной пары в структуре кислородсодержащих соединений серы. // Журн. неорган, химии. 1999. Т. 44. № 4. С. 616–623.

- 110. Serezhkina L.B., Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E. et al. Crystal Structure of Rb₂[UO₂(SO₄)₂H₂O]·H₂O. // Rus. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 3. P. 364–368.
- 111. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate. // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 526 528.
- 112. Templeton D.H., Zalkin A., Ruben H., Tempelton L.K. Redetermination and absolute configuration of sodium uranyl(VI) triacetate. // Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications. 1985. V. 41. №. 10. P. 1439–1441.
- 113. Navaza A., Charpin P., Vigner D. Single-crystal neutron diffraction: structure of sodium tris(acetato)dioxouranate (1–). // Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications. 1991. V. 47. №. 9. P. 1842–1845.
- Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия.Изд-во СПбУ. 2018. С.114.
- 115. O'Keeffe M. Coordination sequences for lattices. // Z. Kristallogr. 1995. V.
 210. №. 12. P. 905–908.
- Serezhkin V. N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R. et al. Synthesis and X-ray Crystallography of [Mg(H₂O)₆][AnO₂(C₂H₅COO)₃]₂ (An = U, Np, or Pu). // Inorg. Chem.. 2016. V. 55. №. 15. P. 7688–7693.
- 117. Savchenkov A. V., Vologzhanina A.V., Serezhkin V.N. et al. X-Ray diffraction and IR-spectroscopic studies of UO₂(n-C₃H₇COO)₂(H₂O)₂ and Mg(H₂O)₆[UO₂(n-C₃H₇COO)₃]₂. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 190–195.
- Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii. // J. Ph. Chem. 1964. V. 68.
 № 3. P. 441–451.
- 119. Kalaj M., Carter K. P., Cahill C. L. Utilizing bifurcated halogen-bonding interactions with the uranyl oxo group in the assembly of a UO2–3-bromo-5iodobenzoic acid coordination polymer. // Acta Cryst. Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2017. V. 73. №. 2. P. 234–239.
- 120. Carter K. P., Kalaj M., McNeil S. et al. Structural, spectroscopic, and computational evaluations of cation–cation and halogen bonding interactions

in heterometallic uranyl hybrid materials. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. №. 5.
P. 1128–1141.

- 121. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М. Атомиздат.1978. 216 с.
- Gurzhiy V.V., Plášil J. Structural complexity of natural uranyl sulfates. //
 Acta Cryst. 2019. V. B75. № 1. P. 39–48.
- Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров
 А.А. Технология урана. М. Атомиздат. 1964. с. 397.
- 124. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б., Демченко Е.А., Сережкин В.Н. Кристаллическая структура (NH₄)₂UO₂(SeO₄)₂·3H₂O. // Журн. неорган. химии. 1997. Т.42. № 9. С. 1413–1417.
- 125. Niinisto L., Toivonen J., Valkonen J. Uranyl(VI) compounds. I. The crystal structure of ammonium sulfate dihydrate, (NH₄)UO₂(SO₄)₂.2H₂O. // Acta Chemica Scandinavica. Series A. 1978. V. 32. P. 647–651.
- 126. Norquist A.J., Thomas P.M., Doran M.B., O'Hare D. Synthesis of cyclical diamine templated uranium sulfates. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 5179.
- Jouffret L.J., Wylie E.M., Burns P.C. Amine templating effect absent in uranyl sulfates synthesized with 1,4-n-butyldiamine. // J. Solid State Chem. 2013.
 V. 197. P. 160.
- Pekov I.V., Krivovichev S.V, Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy
 D.I. Beshtauite, (NH₄)₂(UO₂)(SO₄)₂· 2H₂O, a new mineral from Mount Beshtau,
 Northern Caucasus, Russia. // Amer. Mineral. 2014. V. 99. № 8–9. P. 1783.
- 129. Niinisto L., Toivonen J., Valkonen J. Uranyl(VI) compounds. II. The crystal structure of potassium uranyl sulphate dehydrate K₂UO₂(SO₄)₂·2H₂O. // Acta Chemica Scandinavica. 1979. Series A: (28, 1974-). V. 33. P. 621–624.
- Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Marychev M.O., Ivanov V., Fukin G.K. Crystal structure and nonlinear optical properties of the K₂UO₂(SO₄)₂· 2H₂O compound at 293 K. // Crystallogr. Rep. 2006. V. 51. № 1. P. 29–33.

- Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Škoda R., Novák M., Cejka J. Geschieberite, K₂(UO₂)(SO₄)₂ (H₂O)₂, a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov. // Mineralogical Magazine. 2015. V. 79. P. 205–216.
- 132. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. Рентгенографическое исследование двойных сульфатов уранила MUO₂(SO₄)₂· 5H₂O. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 751–755.
- 133. Табаченко В.В., Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Ковба Л.М. Кристаллическая структура сульфатоуранилата марганца MnUO₂(SO₄)₂.5H₂O. // Коорд. хим. 1979. Т. 5. С. 1563–1568.
- Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Fukin G.K. Crystal structure of CoUO₂(SO₄)₂· 5H₂O at 293 K. // Crystallogr. Rep. 2005. V. 50. P. 914– 917.
- 135. Kampf A.R., Sejkora J., Witzke T., Plášil J., Čejka J., Nash B.P., Marty J. Rietveldite, Fe(UO₂)(SO₄)₂(H₂O)₅, a new uranyl sulfate mineral from Giveaway-Simplot mine (Utah, USA), Willi Agatz mine (Saxony, Germany) and Jáchymov (Czech Republic). // J. Geosciences. 2017. V. 62. P. 107–120.
- 136. Ling J., Sigmon G.E., Ward M., Roback N., Burns P.C. Syntheses, structures, and IR spectroscopic characterization of new uranyl sulfate/selenate 1D-Chain, 2D-Sheet, and 3D-Framework. // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 2010. V. 225. № 6. P. 230–239.

приложение

Таблица П1. Основные длины связей и валентные углы полиэдров UO₈ в

структуре Na[UO₂(CH₂ICOO)₃]

Связь	d, Å	Ω, % *	Угол	ω, град.			
	Гексагональная бипирамида U1O ₈						
U1-01	1.753(17)	21.98	O1U1O2	179.4(10)			
U1-O2	1.779(17)	21.69	O22 U1 O21	53.0(6)			
U1–O18	2.45(2)	9.65	O18 U1 O19	67.3(7)			
U1–O22	2.459(19)	9.46	O21 U1 O20	67.0(6)			
U1–O21	2.46(2)	9.45	O19 U1 O20	52.9(7)			
U1–O19	2.47(2)	9.32	O18 U1 O17	53.6(6)			
U1–O20	2.470(19)	9.38	O22 U1 O17	66.3(7)			
U1–O17	2.49(2)	9.08					
	Гексагон	альная бипира	мида U2O ₈				
U2-O3	1.764(19)	22.00	O4 U2 O3	179.3(9)			
U2-04	1.777(19)	21.83	O27 U2 O28	53.0(6)			
U2–O23	2.467(19)	9.64	O23 U2 O24	52.7(6)			
U2–O25	2.471(17)	9.63	O25 U2 O24	68.4(6)			
U2–O27	2.476(18)	9.49	O25 U2 O26	52.3(6)			
U2–O28	2.496(18)	9.32	O27 U2 O26	66.7(6)			
U2–O24	2.50(2)	9.20	O23 U2 O28	68.1(6)			
U2–O26	2.509(19)	8.90					
	Гексагон	нальная бипира	амида U3O ₈				
U3–O5	1.76(2)	22.17	O5 U3 O6	178.8(9)			
U3–O6	1.77(2)	22.09	O31 U3 O32	52.0(6)			
U3–O31	2.45(2)	10.18	O33 U3 O32	66.8(6)			
U3–O29	2.466(18)	9.54	O31 U3 O30	71.7(6)			
U3–O33	2.498(19)	9.31	O29 U3 O30	51.5(6)			
U3–O32	2.523(18)	8.84	O29 U3 O34	66.4(6)			
U3–O30	2.528(17)	9.10	O33 U3 O34	52.0(6)			
U3–O34	2.531(19)	8.75					
	Гексагон	нальная бипира	амида U4O ₈				
U4–O7	1.755(18)	22.16	O7 U4 O8	179.3(9)			
U4–O8	1.761(19)	22.00	O39 U4 O40	52.8(6)			
U4–O37	2.46(2)	9.78	O40 U4 O35	68.2(6)			
U4-039	2.460(18)	9.58	O35 U4 O36	51.1(7)			
U4-040	2.488(19)	9.26	O37 U4 O38	51.6(6)			
U4–O35	2.495(17)	9.19	O39 U4 O38	66.3(6)			
U4–O36	2.499(19)	9.21	O37 U4 O36	70.2(7)			
U4–O38	2.509(18)	8.83					

	Продолжение табл. П1					
Гексагональная бипирамида U5O ₈						
U5–O9	1.745(19)	22.35	O9 U5 O10	178.7(9)		
U5–O10	1.774(17)	21.80	O46 U5 O41	67.7(7)		
U5–O46	2.46(2)	9.51	O41 U5 O42	52.7(7)		
U5–O41	2.47(2)	9.37	O42 U5 O43	66.8(6)		
U5–O42	2.472(18)	9.40	O43 U5 O44	51.8(6)		
U5–O43	2.48(2)	9.45	O46 U5 O45	52.5(7)		
U5–O44	2.520(18)	9.12	O44 U5 O45	68.4(7)		
U5–O45	2.52(2)	8.99				
	Гексагон	альная бипира	амида U6O ₈			
U6-011	1.76(2)	21.85	O11 U6 O12	176.4(9)		
U6012	1.794(19)	21.93	O47 U6 O48	52.8(6)		
U6–O51	2.439(19)	9.86	O51 U6 O50	64.5(6)		
U6–O47	2.454(19)	10.11	O48 U6 O49	67.5(6)		
U6–O48	2.480(17)	9.11	O50 U6 O49	53.0(6)		
U6–O50	2.483(19)	9.15	O51 U6 O52	51.1(6)		
U6–O49	2.503(17)	9.00	O47 U6 O52	71.6(6)		
U6–O52	2.557(17)	9.00				
	Гексагон	альная бипира	амида U7O ₈			
U7–O13	1.753(17)	22.03	O13 U7 O14	179.6(9)		
U7–O14	1.779(18)	21.62	O58 U7 O57	54.1(6)		
U7–O55	2.45(2)	9.76	O55 U7 O54	69.1(6)		
U7–O58	2.455(19)	9.50	O58 U7 O53	66.8(6)		
U7–O57	2.46(2)	9.53	O54 U7 O53	52.2(7)		
U7–O54	2.461(18)	9.53	O55 U7 O56	51.9(6)		
U7–O53	2.474(18)	9.24	O57 U7 O56	66.1(7)		
U7–O56	2.502(19)	8.79				
	Гексагон	альная бипира	амида U8O ₈			
U8–O15	1.767(18)	22.13	O15 U8 O16	179.4(8)		
U8–O16	1.80(2)	21.35	O59 U8 O60	53.3(6)		
U8–O59	2.437(17)	9.82	O59 U8 O64	67.6(6)		
U8–O60	2.475(19)	9.25	O60 U8 O61	66.3(6)		
U8–O64	2.47(2)	9.31	O64 U8 O63	52.6(6)		
U8–O61	2.481(19)	9.55	O61 U8 O62	53.5(6)		
U8–O63	2.489(18)	9.40	O63 U8 O62	67.5(6)		
U8–O62	2.526(17)	9.14				

*Здесь и далее Ω– телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

Таблица П2. Основные длины связей и валентные углы полиэдров UO₈ в структурах $Mg[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O(II)$, $Mn[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (III),

	$Mg[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$							
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.				
U1-01	1.764(6)	21.74	O1U1O2	180.00(13)				
U1-O2	1.774(6)	22.05	O3 U1 O4(×3)	52.15(11)				
U1–O3(×3)	2.468(3)	9.52	O3 U1 O4(×3)	67.84(11)				
U1–O4(×3)	2.489(3)	9.21						
	Mi	n[UO ₂ (CH ₂ ICO	$OO)_3]_2 \cdot 6H_2O$					
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.				
U1-01	1.770(5)	22.13	O1U1O2	180.00(10)				
U1-O2	1.772(5)	21.71	O3 U1 O4(×3)	52.05(8)				
U1–O3(×3)	2.478(3)	9.43	O3 U1 O4(×3)	67.94(8)				
U1–O4(×3)	2.488(3)	9.29						
	Ni	i[UO ₂ (CH ₂ ICC	$OO)_3]_2 \cdot 6H_2O$					
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.				
U1-01	1.761(5)	22.15	O1U1O2	180.00(10)				
U1-O2	1.765(4)	21.65	O3 U1 O4(×3)	52.29(8)				
U1–O3(×3)	2.464(3)	9.45	O3 U1 O4(×3)	67.69(8)				
$U\overline{1-O4(\times 3)}$	2.476(3)	9.28						

$Ni[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 6H_2O(IV)$

Таблица ПЗ. Основные длины связей и валентные углы полиэдров UO₈ в

структурах Sr[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (V) и

Ba[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (VI)

Связь	d,Å	Ω, %	Угол	ω, град.				
	Sr[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH·4H ₂ O							
	Гексагон	альная бипира	мида U1O ₈					
U1-01	1.757(14)	22.18	O2U1O1	179.3(8)				
U1-O2	1.752(14)	21.83	O6 U1 O5	52.6(5)				
U1–O3	2.493(14)	9.18	O6 U1 O7	69.1(5)				
U1–O4	2.495(14)	9.06	O7 U1 O8	52.0(4)				
U1–O5	2.453(14)	9.43	O8 U1 O3	66.9(5)				
U1–O6	2.444(14)	9.63	O5 U1 O4	67.0(5)				
U1–07	2.456(13)	9.53	O3 U1 O4	52.6(5)				
U1–O8	2.482(15)	9.15						
	Ba[UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·2CH ₂ ICOOH·4H ₂ O							
	Гексагон	альная бипира	мида U1O ₈					
U1-01	1.760(7)	21.81	O2U1O1	178.8(3)				
U1-O2	1.759(7)	22.11	O6 U1 O5	51.8(2)				
U1–O5	2.505(6)	9.03	O10 U1 O9	52.1(2)				
U1–O6	2.482(7)	9.21	O5 U1 O10	68.2(2)				
U1–07	2.455(7)	9.45	O7 U1 O6	66.5(2)				
U1–O8	2.445(7)	9.73	O8 U1 O9	68.6(2)				
U1–O9	2.479(7)	9.29	O8 U1 O7	52.9(2)				
U1–O10	2.473(6)	9.38						
	Гексагон	альная бипира	мида U2O ₈					
U2-O3	1.763(7)	22.01	O4 U2 O3	179.1(3)				
U2-04	1.767(6)	21.75	O14 U2 O15	67.9(2)				
U2–O11	2.472(7)	9.29	O15 U2 O16	52.5(2)				
U2–O12	2.475(6)	9.33	O16 U2 O11	67.8(2)				
U2–O13	2.498(6)	9.06	O11 U2 O12	52.0(2)				
U2–O14	2.452(6)	9.61	O14 U2 O13	52.4(2)				
U2–O15	2.456(6)	9.52	O12 U2 O13	68.1(2)				
U2–O16	2.465(6)	9.43						

Таблица П4. Основные длины связей и валентные углы полиэдров UO₈ в

(CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(OH) (VIII), ((C₂H₅)₂NH₂)₂[UO₂(CH₂ICOO)₃]I (IX)

	$(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(NO_3)$						
Связь	d,Å	Ω, %	Угол	ω, град			
U-O1	1.782(4)	22.01	O1UO2	180.0			
U–O2	1.774(5)	21.64	O4UO3 (×2)	67.84(9)			
U-O3 (×3)	2.507(3)	9.06	O4UO3 (×3)	52.32(9)			
U-O4 (×3)	2.458(3)	9.73	O4UO3	67.84(10)			
	(CN ₃ H	H_6) ₃ [UO ₂ (CH ₂)	2ICOO)3]2(OH)				
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град			
U-O1	1.802(10)	21.51	O1UO2	180.0			
U–O2	1.796(12)	21.35	O4UO3 (×3)	52.8(2)			
U-O3 (×3)	2.462(7)	9.49	O4UO3 (×3)	67.2(2)			
U-O4 (×3)	2.458(7)	9.56					
	((C ₂ H	$(_{5})_{2}NH_{2})_{2}[UO_{2}]$	$_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]I$				
Связь	d, Å	$\Omega, \%$	Угол	ω, град			
U1-01	1.761(5)	21.73	01U102	178.7(3)			
U1-O2	1.765(6)	21.96	O8 U1 O3	66.45(19)			
U1–O3	2.470(6)	9.35	O5 U1 O6	52.60(19)			
U104	2.474(6)	9.28	O7 U1 O6	68.55(18)			
U1-05	2.451(6)	9.43	O5 U1 O4	67.02(19)			
U1-06	2.471(6)	9.28	O3 U1 O4	52.62(19)			
U1–07	2.459(5)	9.50	O8 U1 O7	52.75(18)			
U1–O8	2.456(6)	9.47					

$(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$				
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.
U1-01	1.762(3)	21.80	O1U1O2	178.39(12)
U1-O2	1.777(3)	21.97	O6 U1 O7	66.63(8)
U1–O3	2.492(3)	9.43	O6 U1 O5	52.88(8)
U1–O4	2.508(3)	9.15	O7 U1 O8	52.41(8)
U1–O5	2.488(2)	9.22	O3 U1 O8	67.78(8)
U1–O6	2.433(3)	9.65	O5 U1 O4	69.01(8)
U1–O7	2.449(3)	9.60	O3 U1 O4	51.95(8)
U1–O8	2.502(3)	9.17		
$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$				
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.
U1-01	1.767(6)	21.73	O1U1O2	178.0(3)
U1-O2	1.778(6)	21.82	O4 U1 O5	66.44(19)
U1–O3	2.499(6)	8.84	O7 U1 O8	53.20(19)
U1–O4	2.451(6)	9.50	O7 U1 O6	69.41(19)
U1–O5	2.459(6	9.55	O5 U1 O6	52.60(19)
U1–O6	2.486(6)	9.44	O4 U1 O3	52.01(18)
U1–O7	2.437(6)	10.00	O8 U1 O3	67.15(19)
U1–O8	2.485(6)	9.12		
U2-09	1.773(6)	21.82	O10 U2 O9	178.5(3)
U2-O10	1.768(6)	21.82	O14 U2 O15	68.25(19)
U2011	2.479(6)	9.26	O16 U2 O15	53.34(18)
U2–O12	2.534(6)	8.76	O16 U2 O11	66.37(19)
U2–O13	2.484(6)	9.24	O14 U2 O13	52.74(19)
U2–O14	2.433(6)	9.88	O11 U2 O12	51.88(19)
U2–O15	2.459(6)	9.49	O13 U2 O12	67.52(19)
U2–O16	2.434(6)	9.74		

Таблица П5. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид UO₈ в структурах (C₃H₅N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (X) и (C₄H₇N₂)[UO₂(CH₂ICOO)₃] (XI)
Таблица Пб. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид

 UO_8 в структурах [(CH₃)₂(C₆H₅)C₇H₇N][UO₂(CH₂ICOO)₃] (XII) и

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3](X)$	III)
-------------------------------------	------

$[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][UO_2(CH_2ICOO)_3]$							
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.			
Гексагональная бипирамидаU1O ₈							
U1-01	1.775(3)	21.61	O2U1O1	178.03(12)			
U1-O2	1.777(3)	21.96	O3 U1 O8	66.78(8)			
U1-O3	2.433(2)	9.84	O3 U1 O4	52.86(8)			
U1-O4	2.477(2)	9.41	O8 U1 O7	52.79(8)			
U1-05	2.504(3)	9.09	O6 U1 O7	67.63(8)			
U1-06	2.483(2)	9.29	O4 U1 O5	67.94(8)			
U1-07	2.482(2)	9.29	O6 U1 O5	52.15(8)			
U1-08	2.463(3)	9.51					
$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]$							
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град.			
Гексагональная бипирамида U1O ₈							
U1-01	1.780(4)	21.80	O1 U1 O2	179.4(2)			
U1-O2	1.770(4)	21.72	O6 U1 O5	53.35(12)			
U1-O3	2.525(4)	8.94	O5 U1 O4	67.20(13)			
U1-O4	2.456(4)	9.59	O6 U1 O7	65.88(12)			
U1-05	2.436(4)	9.60	O8 U1 O7	52.27(12)			
U1-O6	2.427(4)	9.75	O4 U1 O3	52.10(12)			
U1-07	2.509(4)	8.80	O8 U1 O3	69.23(12)			
U1-08	2.463(4)	9.80					

Таблица П7. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид

UO₈ в структурах [UO₂(H₂O)₂(CH₂ICOO)₂]₂·2(C₃H₆N₂O) (XIV) и

$(CN_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} \cdot (C_{2}N_{4}H_{4}) (XV)$

$[UO_2(H_2O)_2(CH_2ICOO)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$							
Связь	d,Å	Ω, %	Угол	ω, град			
$U(1)=O(1)(\times 2)$	1.770(3)	21.90	O(1)U(1)O(1)	180.0			
$U(1) - O(2)C(\times 2)$	2.466(3)	9.31	O(2)U(1)O(3)(×2)	51.7(1)			
$U(1) - O(3)C(\times 2)$	2.510(3)	8.74	O(4)U(1)O(3)(×2)	64.3(1)			
$U(1)-O(4)H(\times 2)$	2.479(3)	10.05	O(4)U(1)O(2)(×2)	64.3(1)			
$(CN_3H_6)_2[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot (C_2N_4H_4)$							
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град			
U(1)=O(1)	1.763(6)	22.07	O(1)U(1)O(2)	180.0			
U(1)=O(2)	1.770(7)	21.52	O(4)U(1)O(3)(×3)	52.6(1)			
$U(1) - O(3)(\times 3)$	2.451(4)	9.56	O(4)U(1)O(3)(×3)	67.5(1)			
$U(1) - O(4)(\times 3)$	2.474(4)	9.24					

Таблица П8. Основные геометрические параметры пентагональных бипирамид

UO₇ в структурах $Rb_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$ · 1.75 H_2O (XVI) и

$Rb_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)] \cdot 1.75H_2O$							
Связь	d,Å	Ω, %	Угол	ω, град			
U1-O2(×2)	1.777(3)	21.20	O2U1O2	179.52(18)			
U1-O10(×2)	2.333(3)	11.74	O10U1O9 (×2)	73.67(10)			
U1–O9(×2)	2.340(3)	11.89	O9U1O9	75.75(15)			
U101	2.428(4)	10.34	O10U1O1 (×2)	68.55(7)			
U2-O4(×2)	1.774(3)	21.37	O2U2O2	179.15(17)			
U2-O13 (×2)	2.362(3)	11.55	O12U2O11 (×2)	74.37(10)			
U2–O14 (×2)	2.343(3)	12.03	O12U2O12	77.27(14)			
U2–O3	2.458(4)	10.08	O11U2O2 (×2)	67.29(7)			
$(N_2H_5)_2UO_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$							
Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град			
U1-01	1.776(4)	21.32	01U102	179.83(17)			
U1-O2	1.773(4)	21.43	O4U1O3 (×2)	74.97(9)			
U1–O3(×2)	2.350(2)	11.94	O3U1O3	75.02(12)			
U1-O4(×2)	2.346(3)	11.79	O4U1O7 (×2)	67.59(6)			
U1-07	2.482(4)	9.81					

 $(N_2H_5)_2UO_2(SO_4)_2 \cdot H_2O(XVII)$