На правах рукописи

Митина Дарья Сергеевна

ИОДАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

1.4.1. Неорганическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Самара – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре неорганической химии

Научный	Сережкина Лариса Борисовна,					
руководитель:	доктор химических наук, профессор					
Официальные	Морозов Игорь Викторович, доктор химических наук,					
оппоненты:	профессор, федеральное государственное бюджетное					
	образовательное учреждение высшего образования					
	«Московский государственный университет имени					
	М.В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, профессор					
	Шаблинский Андрей Павлович, кандидат геолого-					
	минералогических наук, филиал федерального					
	государственного бюджетного учреждения науки					
	«Петербургский институт ядерной физики					
	им. Б.П. Константинова Национального исследовательского					
	центра «Курчатовский институт»» – Институт химии					
	силикатов им. И.В. Гребенщикова, лаборатория структурной					
	химии оксидов, ведущий научный сотрудник					
Ведущая	федеральное государственное автономное образовательное					
организация:	учреждение высшего образования "Национальный					
	исследовательский Нижегородский государственный					
	университет им. Н.И. Лобачевского", г. Нижний Новгород					

Защита состоится 6 июня 2025 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22-в, зал заседаний, аудитория Л-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»: <u>https://ssau.ru/resources/dis_protection/mitina</u>

Автореферат разослан «____» апреля 2025 года.

Ученый секретарь	
диссертационного совета	Савченков Антон Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

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

В последние десятилетия активно исследуются карбоксилатные Так, комплексы уранила, В том числе ацетатоуранилаты. 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 каких-либо 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 супрамолекулярной структуры веществ. Выявление таких организации взаимодействий обусловило актуальность синтеза и изучения строения галогенсодержащих комплексов. Среди уже охарактеризованных галогенацетатных комплексов уранила лишь в бромацетатном реализуется укороченное расстояние О…Вг в фрагменте U=O…Br, отвечающее наличию галогенной связи. Но поскольку прочность галогенных связей усиливается в ряду F < Cl < Br < I, можно было 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 (PCA) и ИК спектроскопического исследования полученных комплексов;
- оценить термическую устойчивость и поведение соединений при нагревании;
- с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (**ПВ**Д) охарактеризовать роль галогенных связей с участием атомов иода в формировании супрамолекулярных структур моноиодацетатных комплексов уранила.

15 работы. Разработаны методики Научная новизна синтеза урана(VI) И двух дисульфатоуранилатов, моноиодацетатов которые охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, ИК спектроскопии и термографии. Установлено, что независимо от природы внешнесферных катионов урансодержащей структурной единицей всех кристаллов моноиодацетатоуранилатов является комплекс [UO₂(CH₂ICOO)₃]-, которому по систематике Сережкина [2] отвечает кристаллохимическая формула (**KXΦ**) AB^{01}_{3} (A = UO₂²⁺, B^{01} = CH₂ICOO⁻). В единственной структуре моноиодацетата уранила с ЭНЛ присутствует комплекс $[UO_2(CH_2ICOO)_2(H_2O)_2]$ с КХФ АВ⁰¹₂М¹₂. В структурах всех изученных моноиодацетатов уранила обнаружен единственный бидентатно-циклический (В⁰¹–4) тип координации иодацетат-аниона. На основе результатов РСА проведен полуэмпирический расчет колебательного спектра Na[UO₂(CH₂ICOO)₃], позволивший осуществить интерпретацию экспериментального ИК спектра, определить значения распределения потенциальной энергии и форму колебаний. Анализ невалентных взаимодействий с помощью метода молекулярных ПВД в рамках стереоатомной модели строения кристаллов выявил существенное влияние галогенных связей U=O····I-С 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 включены в специализированные

справочники, атласы, базы данных и использоваться в научном и учебном процессах. Рентгеноструктурная информация для полученных соединений уже зарегистрирована в международном Кембриджском банке структурных данных и может быть использована учеными – химиками для анализа взаимосвязей в триаде «состав – структура – свойства». На примере Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] показано, что полученные результаты PCA соединений могут служить базой для проведения расчетов и интерпретации ИК спектроскопических данных соединений уранила. 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 U(VI) использован метод изотермического испарения водных растворов. Состав, строение и термические характеристики полученных соединений определялись с помощью химического и рентгеноструктурного анализа, Фурье ИК дифференциально-термического и термогравиметрического спектроскопии, анализа. Для выявления особенностей супрамолекулярной структуры соединений использованы новые методы кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения кристаллов (метод пересекающихся сфер, понятие типа координации лигандов и кристаллохимические формулы [2], метод молекулярных ПВД), 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 ЭНЛ и двух дисульфатоуранилатов рубидия и гидразиния;
- сведения о кристаллической структуре, ИК спектроскопические и термические характеристики синтезированных соединений;
- результаты проведенного на основе PCA Na[UO₂(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 отечественных и зарубежных ученых. Надежность полученных данных доказывается также как хорошей корреляцией между результатами, полученными различными физическими методами, так и корреляцией между экспериментальными и рассчитанными значениями характеристик соединений.

Апробация работы И публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Х Национальной кристаллохимической конференции (Приэльбрусье, 2021 г.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, 2021 г.), Х Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022 г.), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2022» (Москва, 2022 г.) и «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г.), XXVII 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 участвовала 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), приложение. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы и ее практическая и теоретическая значимость, сформулированы цель и основные задачи исследования, указаны научная новизна, методология и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе охарактеризованы геометрические и спектроскопические свойства катиона UO_2^{2+} как самой распространенной формы существования урана(VI) в структурах соединений. Представлены различные подходы к составлению кристаллохимических формул, наиболее подробно рассмотрен универсальный метод описания строения комплексов с помощью КХФ по Сережкину, а также модификация этого метода. Даны общие представления о стереоатомной модели строения вещества и основные положения метода молекулярных ПВД, указаны принципы метода пересекающихся сфер, Рассмотрены водородные и галогенные связи как важнейшие типы межмолекулярных контактов. Приведены данные о строении описанных в литературе галогенацетатных комплексов уранила.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава включает шесть частей. В *первой части* содержатся сведения об исходных реагентах, использованных в синтезах. Во *второй части* описаны методы исследования синтезированных соединений – химический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический и термогравиметрический анализ, кристаллохимический анализ. ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в виде таблеток с КВг в диапазоне 4000–500 см⁻¹. Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматических четырехкружных дифрактометрах с двумерным детектором Bruker Quest и Bruker KAPPA APEX II. Съемку кристаллов проводили при 100 К с использованием молибденового анода ($\lambda = 0.71073$ Å). Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе Shimadzu DTG-60.

В *третьей части* описаны методики синтеза 17 новых комплексов уранила. В табл. 1 указаны состав полученных соединений, исходные реагенты и их мольное соотношение. Монокристаллы были получены методом изотермического испарения.

В четвертой части представлен полуэмпирический расчет ИК спектра Na[UO₂(CH₂ICOO)₃], на основе которого проведено отнесение полос поглощения в ИК спектрах полученных иодацетатсодержащих комплексов уранила. Валентное колебание v(C–I) иодацетат-иона проявляется в спектрах в

интервале 685 – 704 см⁻¹. Интенсивные полосы во всех ИК спектрах, находящиеся в диапазоне 912 – 939 см⁻¹, отвечают антисимметричному валентному колебанию уранильной группы $v_{as}(UO_2^{2+})$.

В *пятой части* даны результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализа 10 изученных соединений.

В *шестой части* приведены результаты рентгеноструктурного исследования монокристаллов 17 комплексов уранила (табл. 2).

No		Baapater	Мольное	
JNO	Состав соединения	ГСАГСНТЫ	отношение	
Ι	Na[UO ₂ (mia) ₃]	UO3, Hmia, NaOH	1:6:2	
Π	Mg[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	UO ₃ , Hmia, MgCl ₂ ·6H ₂ O	1:6:8	
Ш	Mn[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	UO ₃ , Hmia, MnCl ₂ ·4H ₂ O	1:6:6	
IV	Ni[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	UO ₃ , Hmia, NiCl ₂ ·4H ₂ O	1:6:0.5	
V	Sr[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·2Hmia·4H ₂ O	UO ₃ , Hmia, SrCl ₂ ·6H ₂ O	1:6:10	
VI	Ba[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·2Hmia 4H ₂ O	UO ₃ , Hmia, Ba(NO ₃) ₂	1:6:10	
VП	(CNH) [LO (min)] (NO)	UO ₃ , Hmia,	1.1.2	
VII	$(C1\sqrt{3}\Pi_{6})_{3}[OO_{2}(11\Pi_{6})_{3}]_{2}(1\sqrt{3})$	(NH ₂) ₂ CNH·HNO ₃	1.4.3	
VIII	(CNH) [10 (min)] (OH)	UO ₃ , Hmia,	1:6:2	
V III	$(CN_{3}H_{6})_{3}[OO_{2}(IIIa)_{3}]_{2}(OH)$	(NH ₂) ₂ CNH·H ₂ SO ₄		
IX	$\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2[UO_2(mia)_3]I$	UO_3 , Hmia, $(C_2H_5)_2NH_2Cl$	1:4:2	
Х	$(C_{3}H_{5}N_{2})[UO_{2}(mia)_{3}]$	UO ₃ , Hmia, C ₃ H ₄ N ₂	1:6:2	
XI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$	UO_3 , Hmia, $C_4H_6N_2$	1:6:2	
VII		UO ₃ , Hmia,	1.6.2	
	$[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][OO_2(IIIIa)_3]$	[(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)C ₇ H ₇ N]Cl	1.0.2	
XIII	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mia)_3]$	UO ₃ , Hmia, [(CH ₃) ₂ NH ₂]Cl	1:4:3	
XIV	$[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$	UO ₃ , Hmia, C ₃ H ₆ N ₂ O	1:6:10	
XV	$(CN_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2} \cdot (C_{2}N_{4}H_{4})$	UO ₃ , Hmia, C ₂ N ₄ H ₄	1:6:10	
XVI	Rb ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O)]·1.75H ₂ O	UO ₃ , Hmia, Rb ₂ SO ₄	1:3:1	
XVII	$(N_2H_5)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$	UO ₃ , Hmia, N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄	1:6:2	

Таблица 1. Состав и некоторые условия синтеза комплексов уранила

В структурах иодацетатных комплексов уранила атомы урана имеют координационное число (**КЧ**) 8 и образуют координационные полиэдры (**КП**) UO₈ в виде гексагональных бипирамид, на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов UO₂²⁺. В экваториальной плоскости бипирамид в структурах I– XIII и XV находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических моноиодацетат-ионов CH₂ICOO⁻ (**mia**). По отношению к атомам U(VI) все ионы mia имеют одинаковый тип координации B⁰¹–4 и поэтому одноядерным урансодержащим комплексам [UO₂(mia)₃]⁻ соответствует КХФ A(B⁰¹)₃, где A = $UO_2^{2^+}$, $B^{01} = mia$, согласно номенклатуре [2]. В структуре XIV экваториальная плоскость образована атомами кислорода двух бидентатно-циклических анионов и двух концевых молекул воды (типы координации соответственно B^{01} – 4 и M^1). В итоге в структуре возникают уникальные урансодержащие комплексы $[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]_2$, которым соответствует КХФ $AB^{01}_2M^1_2$, где $A = UO_2^{2^+}$, $B^{01} = mia$, $M^1 = H_2O$.

В кристаллах полученных В процессе выполнения исследования дисульфатоуранилатов КП атомов урана представляет собой пентагональную бипирамиду UO₇, на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO2²⁺. В экваториальной плоскости КП находятся пять атомов кислорода, четыре бидентатно-мостиковым которых принадлежат сульфат-ионам ИЗ (тип координации B²), а один – концевой молекуле воды (тип M¹). Комплексам в структурах XVI и XVII отвечает одинаковая КХФ АВ²₂М¹. Результаты РСА изученных соединений согласуются с результатами ИК спектроскопического анализа.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данная глава включает пять частей. В первой части обсуждаются особенности строения иодацетатоуранилатов, содержащих В качестве противоионов катионы металлов. В кристаллах изоструктурных $R[UO_2(mia)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (R = Mg²⁺, Mn², Ni²⁺) каждый комплекс $[UO_2(mia)_3]^-$ за счет водородных связей связан с тремя соседними октаэдрами [R(H₂O)₆]²⁺ (рис. 1). 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 комплексами $[UO_2(mia)_3]^-$. В результате в соседними кристаллических формируется структурах Π IV трехмерный каркас состава $[R(H_2O)_6][UO_2(mia)_3]_2.$

К настоящему времени известны кристаллические структуры пяти соединений состава [Mg(H₂O)₆][UO₂L₃]₂, отличающихся только природой карбоксилат-ионов. К ним относятся комплексы с ацетатным, акрилатным, пропионатным и н-бутиратным лигандами. И хотя состав и структура кристаллов указанных соединений формально схожи, они кристаллизуются в разных кристаллических системах. А поскольку структурные единицы [Mg(H₂O)₆]²⁺ и [UO₂L₃]⁻ в кристаллах присутствуют в одинаковом соотношении 1:2, мы разная симметрия предположили, что этих кристаллов обусловлена соотношением размеров структурных единиц, которое зависит от природы лигандов L. Данные табл. 3 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).

№ Соединение		Пр. гр., Z	a, Å; α, град	b. Å: в. град.	с, Å; у, град.	*	R(I>
				-,,F,-T- - ,-	·····		2 o (I))
Ι	$Na[UO_2(mia)_3]$	P2 ₁ , 16	13.581(2);90	17.853(3); 101.437(6)	28.009(5);90	85159/29034	0.0630
II	Mg[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	Pa3,4	15.5772(6);90	15.5772(6);90	15.5772(6);90	61554/1825	0.0289
Ш	Mn[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	Pa3,4	15.7000(3);90	15.7000(3);90	15.7000(3);90	86853/1873	0.0216
IV	Ni[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	$Pa\overline{3},4$	15.4762(9);90	15.4762(9);90	15.4762(9);90	54370/1808	0.0220
V	Sr[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·2Hmia ·4H ₂ O	C2/c,4	26.450(6);90	12.259(2); 131.328(7)	18.789(4);90	16011/5040	0.0923
VI	Ba[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·2Hmia ·4H ₂ O	$P2_{1}/c, 4$	18.8361(11);90	12.0847(7);93.729(2)	20.5021(12);90	81083/13533	0.0523
VII	$(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2}(NO_{3})$	R3̄c,6	13.2797(2);90	13.2797(2);90	41.0122(10); 120	30944/2948	0.0323
VIII	$(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2}(OH)$	R3c,6	12.8232(9);90	12.8232(9);90	41.359(8); 120	14837/2100	0.0509
IX	${(C_2H_5)_2NH_2}_2[UO_2(mia)_3]I$	Pbca, 8	14.7680(3);90	14.9741(3);90	25.4142(5);90	157079/8197	0.0500
X	$(C_3H_5N_2)[UO_2(mia)_3]$	$P2_{1}/c, 4$	7.8612(10);90	24.820(3);99.796(4)	10.0829(12);90	33132/5632	0.0243
VI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$	P1,4	9.7203(9); 85.767(4)	12.9005(12);	15.7265(14);	34016/11383	0.0515
Л				86.102(4)	86.902(4)		
XII	$[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][UO_2(mia)_3]$	P2 ₁ , 2	12.6282(3);90	9.0952(2); 115.425(1)	13.1454(3);90	71189/11660	0.0203
УШ	(CH-)-NH-II [O-(mia)-]	$\mathbf{p}_{1/c}$	72600(5):00	22.4134(17);	11 3780(0) 00	70044/12067	0.0366
ΛШ	(C113)24 (112[CO2(11112)3]	12/0,4	7.2079(3), 90	99.177(4)	11.5269(7), 90	79244712007	
XIV	[[]Or(HaO)r(mia)alar2(CaHaNaO)	D1 1	77680(2):112603(1)	88316(3):107308(2)	9.0685(2);	985//2020	0.0311
		Γ1,1	7.7007(2), 112.075(1)	0.0310(3), 107.370(2)	103.977(2)	9034/3030	0.0511
XV	$(CN_3H_6)_2[UO_2(mia)_3]_2 \cdot (C_2N_4H_4)$	R3c,6	12.8665(3);90	12.8665(3);90	41.8579(10); 120	25907/2452	0.0346
XVI	Rb ₂ [UO ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O)]·1.75H ₂ O	Cmca, 16	12.7414(2);90	33.7526(6);90	11.0187(2);90	36624/5388	0.0296
XVII	$(N_2H_5)_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]$	Pnma, 4	13.0764(5);90	11.4298(4);90	7.6063(3);90	20283/1731	0.0204

Таблица 2. Кристаллографические данные изученных соединений и некоторые параметры рентгеноструктурного эксперимента

* Число отражений измеренных / независимых.

L	ацетат	акрилат	пропионат	моноиодацетат	<i>н</i> -бутират
V_L , Å ³	78	88	98	105	119
Сингония	МОНОН	слинная	тригональная	кубическая	

Таблица 3. Симметрия кристаллов [Mg(H₂O)₆][UO₂L₃]₂ в зависимости от объема L

Атомы стронция и бария в структурах V и VI имеют одинаковое КЧ 8. Половина из 8 атомов кислорода каждого додекаэдра RO_8 принадлежит четырем разным анионам mia двух соседних комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$. 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 трехъядерные электронейтральные кластеры состава { $R[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2$ } (рис. 2 и 3).

Во второй части представлены особенности строения иодацетатоуранилатов, роль внешнесферных катионов в которых играют органические ионы. В изученных кристаллах (CN_3H_6)₃[UO₂(mia)₃]₂L (L=NO₃⁻(VII), OH⁻(VIII)) 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. 4), за счет совокупности электростатических и невалентных взаимодействий. В структуре ((C_2H_5)₂NH₂)₂[UO₂(mia)₃]I (IX) водородные связи N–H···O связывают урансодержащие группировки и катионы диэтиламмония в цепи, параллельные [010] (рис. 5).

Катионы имидазолия (Im) и 2-метилимидазолия (MIm) в структурах X и XI связаны с урансодержащими группировками за счет водородных связей N–H···O. Катионы Im образуют водородные связи с экваториальными атомами кислорода двух комплексов [UO₂(mia)₃]⁻, каждый из которых связан с двумя катионами Im. Вследствие этого в структуре X образуются цепи, параллельные [201] (рис. 6а).

Катионы MIm образуют типичную и бифуркатную водородные связи типа N– H…O, которые соединяют анионы [UO₂(mia)₃]⁻ в цепи и стягивают их между собой. В итоге в структуре XI можно выделить сдвоенные цепи (ленты), распространяющиеся вдоль направления [100] (рис. 6б).

Комплексные группировки $[UO_2(mia)_3]^-$ в $[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][UO_2(mia)_3]$ (XII) образуют слои, перпендикулярные направлению [100], между которыми располагаются катионы диметилфенилбензиламмония, связанные с каждым из слоев водородными связями (рис. 7). В $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mia)_3]$ (XIII) каждый катион диметиламмония образует две водородные связи типа N–H...O с двумя урансодержащими группировками. В свою очередь, каждый комплекс $[UO_2(mia)_3]^$ за счет указанных водородных связей соединяется с двумя катионами $NH_2(CH_3)_2^+$. Таким образом, в структуре $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mia)_3]$ возникают цепи, распространяющиеся вдоль направления [201] (рис. 8).





В *третьей части* обсуждаются особенности строения иодацетатов уранила с электронейтральными лигандами. В структуре XV образуются водородно-связанные ассоциаты $2(CN_3H_6)\cdot(C_2N_4H_4)$, каждый из которых участвует в образовании межмолекулярных взаимодействий N–H···O с атомами кислорода шести соседних комплексных анионов. В результате в структуре $(CN_3H_6)_2[UO_2(mia)_3]_2\cdot(C_2N_4H_4)$ можно выделить псевдогексагональные сдвоенные слои, параллельные (001) и образованные за счет водородных связей и электростатических взаимодействий (рис. 9а).

Молекулы этиленмочевины в структуре $[UO_2(H_2O)_2(mia)_2]_2 \cdot 2(C_3H_6N_2O)$ (XIV) 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. 96).

В четвертой части проведен анализ галогенных связей (ГС) и влияния важнейших межмолекулярных контактов на формирование супрамолекулярной структуры соединений. В процессе анализа выяснилось, что 11 из 15 полученных нами моноиодацетатов U(VI) имеют в структурах кристаллов галогенные связи U=O…I–C (табл. 4). В соответствии с правилами IUPAC [1] в качестве ГС принимали такие контакты, для которых длина фрагмента O…I не превышает сумму ван-дерваальсовых радиусов атомов O и I: 3.50 Å по системе Бонди. И действительно, для большинства соединений в табл. 4 расстояние d(O…I) ≤ 3.50 Å.

N⁰	Соединение	ГС	d(U=O) или d(U-O), Å	d(O…I), Å	Угол О…І-С, град.	Ω _{ΓC} ,%
Ι	Na[UO ₂ (mia) ₃]	U1=01…I18	1.752	3.141	152.0	13.67
		U5=O10…I21	1.774	3.442	150.5	10.07
Π	Mg[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	U1=01…I1	1.775	3.602	156.1	12.42
		U104…I1	2.489	3.576	149.7	5.42
Ш	Mn[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	U1=01…I1	1.770	3.673	156.1	12.11
		U104…I1	2.488	3.611	150.2	5.64
IV	Ni[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	U1=01…I1	1.761	3.564	155.1	12.31
		U104…I1	2.476	3.506	150.4	6.07
VII	$(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2}(NO_{3})$	U=01…I1	1.782	3.320	167.0	12.35
VIII	$(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2}(OH)$	U1=O2…I1	1.802	3.130	169.0	13.14
IX	$\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2[UO_2(mia)_3]I$	U1=O2…I1	1.765	3.126	172.9	8.82
X	$(C_{3}H_{5}N_{2})[UO_{2}(mia)_{3}]$	U1=01…I3	1.762	3.501	134.2	8.72

Таблица 4. Моноиодацетаты U(VI), имеющие в структурах кристаллов галогенные связи

	Окончание табл					е табл. 4
XI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$	U1=01I3	1.766	3.164	160.6	13.64
		U2=010…I6	1.768	3.463	149.7	6.91
XIII	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mia)_3]$	U1=02…I3	1.770	3.268	152.0	12.21
XV	$(CN_{3}H_{6})_{2}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2} \cdot C_{2}N_{4}H$	U1=01I3	1.763	3.193	167.3	12.65

В виде исключения в этой же таблице учтены еще 3 соединения: изоструктурные $R[UO_2(mia)_3]_2 \cdot 6H_2O$ (II–IV в табл. 4). Их уникальной особенностью является бифуркатный характер ГС. Например, в структуре с R = Ni атом I1 иона mia, который на рис. 10 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.

Длина бифуркатных контактов O1…I1 и O4…I1 в структуре IV 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. 4). 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 O 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. 4).

Было показано, что основной урансодержащей структурной единицей в аиетатных и иодаиетатных соединений U(VI) является кристаллах одноядерная группировка $[UO_2L_3]^-$ (L = ацетат (ac) или mia), которой отвечает $KX\Phi AB^{01}_{3}$ (A = UO₂²⁺, B⁰¹ = ас или mia) с бидентатно-циклической координацией L. Несмотря на указанное сходство, замещение даже одного атома Н атомом иода сопровождается значительными кристаллоструктурными изменениями. Показательным примером могут служить однотипные по стехиометрическому составу давно описанный в литературе Na[UO₂(ac)₃] [5] (далее \mathbf{Q}) и изученный нами Na[UO₂(mia)₃] (I) (рис. 11). Полученные результаты свидетельствуют, 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. 12). Кроме того, ионы mia образуют также галогенные связи C-I···O=U, в которых роль акцептора играет один из двух атомов кислорода иона уранила (табл. 4). В итоге, кристаллы Q и 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 В²¹-4, как и ацетат-ионы в структуре Q. Только два из четырех оставшихся ионов mia (именно они участвуют в образовании связей Na-I) проявляют по отношению к атомам U и Na тридентатный тип координации T¹²-45 (IO₂). Указанные различия отражаются и на особенностях координационных последовательностей [3] в 3D каркасах, которые реализуются в структурах Q и I и детально охарактеризованы в диссертации. Заметим также, что в соответствии с правилом экономичности Полинга только небольшая часть ионов mia (2 из 24 возможных разновидностей) участвует в образовании связей Na-I в кристаллах I, что приводит к значительным различиям катионных подрешеток в 3D структурах Q и **I**.

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 [4]. Провести детальный анализ таких контактов с помощью параметров молекулярных ПВД удалось только для 9 структур, в которых установлены координаты всех атомов (включая Н) и отсутствует какая-либо статистика в их размещении. В этих соединениях реально наблюдалось от 7 до 15 типов (из 21) граней с $P\Gamma = 0$. Согласно полученным данным (табл. 5), во всех случаях основной вклад вносят водородные связи H/O и H/I, которым в среднем отвечают соответственно суммарные парциальные вклады $\Delta_{A/Z} \approx 38(4)$ и 24(5) % (табл. 5). На эти два типа контактов в сумме во всех соединениях всегда приходится не менее 50% (в среднем 62(5)%) общей поверхности молекулярных ПВД, причем, как правило, превалируют водородные связи типа Н/О. Следующий по величине парциальный вклад вносят невалентные взаимодействия O/I (отвечающие дисперсионным контактам) и дисперсионные галогенным связям или взаимодействия типа H/H. Причем в структурах II–V доминируют контакты O/I, а в остальных (VII, X-XIII) - 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.

No	Соелицение	Парциальные вклады контактов А/Z, %				
J 1 <u>2</u>	Соединские	H/O	H/I	O/I	H/H	
Π	Mg[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	39.65	26.04	16.71	11.33	
Ш	Mn[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	38.98	26.28	16.84	11.76	
IV	Ni[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·6H ₂ O	39.47	25.79	17.34	11.25	
V	Sr[UO ₂ (mia) ₃] ₂ ·2Hmia ·4H ₂ O	33.68	16.96	10.74	7.06	
VII	$(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(mia)_{3}]_{2}(NO_{3})$	42.53	15.94	12.57	14.85	
Χ	$(C_3H_5N_2)[UO_2(mia)_3]$	39.60	20.40	7.51	11.69	
XI	$(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$	37.10	26.89	5.92	15.20	
XII	$[(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7N][UO_2(mia)_3]$	32.29	24.78	3.18	24.35	
XIII	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mia)_3]$	43.23	20.89	3.25	14.49	

Таблица 5. Важнейшие межмолекулярные взаимодействия в изученных структурах

В пятой части рассмотрены особенности строения полученных в процессе выполнения исследования сульфатных комплексов уранила с катионами рубидия и гидразиния. В структуре дисульфатоуранилатов атомы U(VI) координацию проявляют пентагонально-бипирамидальную образуют И комплексные группировки [UO₂(SO₄)₂(H₂O)]²⁻, которые описываются КХФ $AB_{2}^{2}M^{1}$ (A = UO₂²⁺, B² = SO₄²⁻, M¹ = H₂O) [2]. Несмотря на одинаковые КХФ комплексов, их строение различается вследствие разной топологии комплексов, обусловленной геометрической изомерией с изменением параметра С_р. Так, в цепочечной структуре XVI (Рис. 12) любой атом урана связан четырьмя мостиковыми сульфат-ионами только с двумя соседними атомами U (изомер с C_p = 2). В слоистой структуре XVII (Рис. 13), каждый атом урана связан координированными сульфат-ионами уже с четырьмя соседними атомами U (изомер с $C_p = 4$). Полученные соединения оказались синтетическими аналогами обнаруженных природных дисульфатоуранилатных минералов: недавно ритвельдита (аналог цепочечного комплекса (с C_p=2) и гешиберита (аналог слоистого комплекса с C_p=4).



выводы

- 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 и выяснено, что независимо от природы внешнесферных катионов урансодержащей структурной единицей всех кристаллов моноиодацетатоуранилатов является $[UO_2(mia)_3]^-$, отвечающая кристаллохимической формуле AB^{01}_3 . Только в структуре моноиодацетата уранила с ЭНЛ присутствует комплекс $[UO_2(mia)_2(H_2O)_2]$, которому отвечает КХФ $AB^{01}_2M^1_2$. В структурах всех изученных моноиодацетатов уранила обнаружен единственный бидентатно-циклический (B^{01} –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, что специфика супрамолекулярной структуры большинства изученных иодацетатных комплексов уранила вызвана наличием галогенных связей Ү…І-С, в роли акцептора Ү в которых выступает один из двух атомов кислорода иона уранила. Обнаружено, ЧТО ряде В 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 изомерии, обусловленной изменением параметра Ср, геометрической 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).

Публикации в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук и базах Scopus и Web of Science:

- Сережкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Первые моноиодацетатные комплексы уранила: синтез и строение. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 11. С. 1581–1587. (Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. The First Uranyl Monoiodoacetate Complexes: Synthesis and Structure. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67, № 11. P. 1769 – 1775.)
- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Митина Д.С., Сережкин В.Н. Новые моноиодоацетатные комплексы уранила – синтез и строение. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 521–527. (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. Р. 686 – 693.)
- Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Митина Д.С., Сережкина Л.Б. Синтез и строение новых дисульфатоуранилатов. // Кристаллография. 2023. Т. 68, № 4. С. 588 – 593. (Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Serezhkina L.B. Synthesis and Structures of New Disulfatouranylates. // Crystallography Reports. 2023. V. 68, № 4. P. 588 – 593.)
- Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Uranyl iodoacetates of magnesium, manganese and nickel. // Polyhedron. 2024. V. 258, N. 117018.
- Митина Д.С., Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Иодацетатоуранилаты имидазолия и 2-метилимидазолия: структура и некоторые свойства. // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 116 – 123. (Mitina D.S., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Imidazolium and 2-Methylimidazolium Iodoacetatouranylates: Structure and Some Properties. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2024. V. 98, № 1. P. 113 – 119.)
- 6. Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Митина Д.С., Лосев В.Ю., Сережкина Л.Б. Структура и ИК спектроскопическое исследование

трис(моноиодацетато)уранилата натрия. // Радиохимия. 2024. Т. 66, № 3. С. 223 – 231. (Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Losev V.Yu., Serezhkina L.B. Structure and IR Spectroscopic Study of Sodium Tris(monoiodacetato)uranilate. // Radiochemistry. 2024. V. 66, № 3. Р. 301 – 309.)

 Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Митина Д.С., Сережкин В.Н. Строение и некоторые свойства R[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂·2CH₂ICOOH·4H₂O (R=Sr или Ba).
// Радиохимия. 2024. Т. 66, № 4. С. 315 – 321. (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. Р. 397 – 404.)

Научные работы, опубликованные в трудах конференций:

- Митина Д.С., Уханов А.С., Давыдов Д.И., Савченков А.В., Пушкин Д.В., Григорьев М.С., Сережкина Л.Б. Новые иодацетатсодержащие комплексы уранила – синтез и строение. // Х Национальная кристаллохимическая конференция. 2021. С. 242 – 243.
- Пушкин Д.В., Уханов А.С., Савченков А.В., Митина Д.С., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез, строение и свойства галогенацетатсодержащих комплексов U(VI), Np(VI) и Pu(VI). // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 2021. С. 116.
- Митина Д.С., Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Первые моноиодацетатные комплексы уранила. // Х Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». 2022. С. 31.
- 4. Митина Д.С. Первые моноиодацетатные комплексы уранила синтез и строение. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2022». 2022. С. 403.
- 5. Митина Д.С. Синтез и строение аквадисульфатоуранилатов рубидия и гидразиния. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023». 2023. С. 473.
- 6. Митина Д.С. Иодацетатоуранилаты имидазолия и 2-метилимидазолия: строение и некоторые свойства. // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). 2024. С. 165.
- 7. Митина Д.С., Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Савченков А.В., Сережкин В.Н. Иодацетатоуранилаты некоторых двухвалентных металлов. // XI Национальная кристаллохимическая конференция. 2024. С. 216 217.

Список цитируемой 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-2,6-dicarb-oxylate example. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65, № 1. P. 45 53.
- O'Keeffe M. Coordination sequences for lattices. // Z. Kristallogr. 1995. V. 210, №. 12. P. 905 – 908.
- 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.
- Zachariasen W.H., Plettinger H.A. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12, P. 526 – 528.