

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

**Шимин Никита Андреевич**

**МЕТАКРИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ,  
СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Сережкина Лариса Борисовна

Самара – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Формы существования урана в координационных соединениях и минералах.....	10
1.2. Особенности колебательных спектров соединений U(VI).....	14
1.3. Кристаллохимические формулы как универсальный способ описания кристаллических структур соединений .....	17
1.4. Кристаллохимия координационных соединений U(VI) с лигандами непредельных алифатических карбоновых кислот.....	22
1.4.1. Акрилатные комплексы уранила .....	23
1.5. Кристаллохимический анализ координационных соединений с помощью полиэдров Вороного-Дирихле .....	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	44
2.1. Методы исследования.....	44
2.2. Характеристика исходных реагентов.....	45
2.6. Рентгеноструктурное исследование полученных комплексов .....	59
2.6.1. Кристаллические структуры $[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ (II), $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$ (III), $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}]$ (IV) и $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}]$ (V) .....	59
2.6.2. Кристаллические структуры $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 2\text{Hmac}$ , $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{R}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ (R = Rb, Tl, Cs) .....	66
2.6.4. Кристаллические структуры $\text{R}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (R = Sr или Ba).....	75
2.6.5. Кристаллические структуры $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2\}$ и $\text{PbUO}_2(\text{mac})_4$ .....	78
2.6.6. Кристаллические структуры $\text{R}_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ (R = $\text{CH}_3$ или $\text{C}_2\text{H}_5$ ) .....	84
2.6.7. Кристаллическая структура $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ .....	86
2.6.8. Кристаллические структуры $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ (XXI) и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CNH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (XXII).....	87

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	90
3.1. Особенности строения метакрилатных комплексов с электронейтральными лигандами (ЭНЛ).....	90
3.1.1. Сходство и различия в строении дигидратов карбоксилатов уранила $[UO_2(Y)_2(H_2O)_2]$ , где Y – метакрилат-, пропионат, i-бутират или n-валерат-ионы, в зависимости от природы Y .....	90
3.1.2. Влияние природы амидов (L) на особенности состава и строения комплексов, образующихся в системах $UO_2(mac)_2 - L - H_2O$ .....	92
3.1.3. На основе правила 18 электронов расчет электронодонорных свойств ЭНЛ и определение составов устойчивых комплексов $UO_2(mac)_2 \cdot nL \cdot mH_2O$ .....	97
3.2.1. Особенности строения метакрилатоуранилатов одновалентных металлов .....	103
3.2.2. Особенности строения метакрилатоуранилатов двухвалентных металлов .....	107
3.4. Анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода МПВД в структурах синтезированных соединений .....	121
3.5. Кристаллохимическая роль метакрилат-ионов в координационных соединениях .....	128
ВЫВОДЫ .....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	148

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

Непреходящий интерес к исследованиям в области химии урана связан с ключевым значением этого элемента и его соединений в производстве ядерной энергии. Особое место среди многочисленных соединений урана принадлежит комплексным соединениям, на применении которых основаны процессы гидрометаллургической переработки урансодержащих руд и материалов. В связи с этим синтез, изучение строения и свойств новых комплексных соединений урана являются актуальными задачами, включающими и фундаментальную проблему выявления зависимостей между составом, структурой и свойствами веществ.

На сегодняшний день подробно изучена химия большого количества классов соединений урана(VI), в частности, нитратных, ацетатных, оксалатных, сульфатных, селенатных, хроматных и других. В последнее время появились сведения о химии гораздо менее изученных монокарбоксилатных: акрилатных и кротонатных соединений U(VI). Акриловая кислота является родоначальником ряда непредельных монокарбоновых кислот. Ее ближайший гомолог - кротоновая кислота, изомером последней является метакриловая кислота. Таким образом, акрилаты и кротонаты уранила, надежные сведения о которых были получены только в два последних десятилетия, можно считать прототипами метакрилатных комплексов урана(VI). Но как это неудивительно, на момент начала нашего исследования в литературе отсутствовала информация о метакрилатсодержащих соединениях урана(VI). Поэтому настоящая работа является первым исследованием нового класса соединений урана(VI): метакрилатсодержащих комплексов уранила.



**Цель работы:** синтез и исследование влияния природы внешнесферных катионов и природы электронейтральных лигандов (в гетеролигандных комплексах) на состав, строение и некоторые свойства метакрилатсодержащих соединений уранила.

В связи с этим в ходе работы планировалось решение следующих задач:

- разработка методик синтеза монокристаллов метакрилатсодержащих координационных соединений уранила;
- изучение состава, строения и некоторых свойств синтезированных соединений методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и кристаллохимического анализа;
- анализ взаимосвязи между составом, строением и особенностями водородных связей в структурах кристаллов  $[UO_2(mac)_2 \cdot nL]$  ( $mac$  – метакрилат-ион;  $L$  – электронейтральный лиганд, ЭНЛ);
- прогноз составов устойчивых комплексов  $UO_2(mac)_2 \cdot nL \cdot mH_2O$  на основе правила 18 электронов для комплексов уранила;
- исследование кристаллохимической роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов.

#### **Научная новизна работы.**

- ✓ Впервые синтезированы в виде монокристаллов 22 метакрилатных комплекса уранила, образующих новую группу соединений урана(VI): группу метакрилатов.
- ✓ Методами РСА и ИК спектроскопии установлены состав и строение полученных соединений. Показано, что спектроскопические характеристики соединений коррелируют с их структурными характеристиками.
- ✓ Выявлено, что комплексные частицы в структурах полученных соединений являются представителями четырех кристаллохимических групп комплексов U(VI):  $AB^{01}_3$ ,  $AB^{01}_2M^1_2$ ,  $AB^{01}M^1_3$ ,  $AB^{01}B^2M^1$ .

- ✓ Установлено влияние природы органических амидов (L) на состав и строение аддуктов метакрилата уранила  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot n\text{L}]$ . Сделано заключение о том, что в структуре аддуктов с амидами, способными образовывать только водородные связи  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ , присутствуют электронейтральные димеры  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$ . Способность молекулы амида к образованию связей  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  обуславливает диспропорционирование аддуктов с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов.
- ✓ На основе расчетов в рамках правила 18 электронов для комплексов уранила дан прогноз составов устойчивых комплексов  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot n\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Кристаллохимический анализ с использованием систематики Сережкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов позволил установить наиболее характерные типы координации: бидентатно-циклический  $\text{V}^{01}$  и бидентатный мостиковый  $\text{V}^2$ .
- ✓ В рамках стереоатомной теории строения кристаллов методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ММПВД) рассчитаны количественные характеристики межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий и установлено их влияние на супрамолекулярную структуру полученных соединений урана(VI).
- ✓ Доказано наличие нелинейных оптических свойств у триметакрилатоуранилатов рубидия и цезия.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Открытие нового класса соединений уранила – группы метакрилатов-вносит существенный вклад в развитие химии урана(VI). Полученные фундаментальные кристаллоструктурные и ИК спектроскопические характеристики для 22 синтезированных соединений нового класса необходимы для их надежной идентификации и могут быть включены в

соответствующие справочники, а рентгеноструктурные данные для большинства изученных соединений уже включены в Международные банки структурных данных «Inorganic Crystal Structure Database» и «Cambridge structural database system» и доступны мировому сообществу ученых. Полученные с помощью правила 18 электронов результаты прогноза составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с ЭНЛ, выявленное влияние природы ЭНЛ и характеристик межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий на строение комплексов могут дать толчок целенаправленному синтезу новых метакрилатсодержащих комплексов уранила. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе в рамках курсов «Неорганическая химия», «Кристаллохимия».

#### **Методология и методы исследования.**

В ходе работы были использованы классические и современные методы исследования неорганических соединений. Для изучения строения и некоторых свойств полученных соединений применяли рентгеноструктурный анализ, фурье ИК спектроскопию. Для выявления особенностей строения и кристаллохимических характеристик метакрилатных комплексов использовали в рамках стереоатомной модели строения кристаллов новые методы кристаллохимического анализа: метод пересекающихся сфер, понятие типа координации лиганда и кристаллохимические формулы по систематике Сережкина, метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле, правило 18 электронов для комплексов уранила.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

- ✓ разработанные оптимальные методики синтеза, позволившие получить 22 соединения высокой кристалличности (в виде монокристаллов) нового класса метакрилатных комплексов уранила;

- ✓ данные о кристаллической структуре и ИК спектроскопических характеристиках 22 новых комплексов уранила;
- ✓ полученный с помощью правила 18 электронов прогноз составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с ЭНЛ и заключение о влиянии природы ЭНЛ и характеристик межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий на строение комплексов;
- ✓ сведения о наличии вклада  $\pi \cdots \pi$  контактов метакрилат-анионов соседних триметакрилатоуранилатных комплексов в трехмерной сетке межмолекулярных контактов в структурах метакрилатоуранилатов одновалентных металлов;
- ✓ результаты кристаллохимического анализа с использованием систематики Сережкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов;
- ✓ Данные о нелинейных оптических свойствах у триметакрилатоуранилатов рубидия и цезия.

**Достоверность** полученных результатов определяется применением современного прецизионного научного оборудования и высокой точностью использованных методов исследования. Спектроскопические характеристики соединений коррелируют с их структурными характеристиками, что свидетельствует о надежности полученных выводов. Надежность полученных результатов подтверждается также воспроизводимостью экспериментальных данных.

#### **Апробация работы и публикации.**

Результаты работы были представлены на VIII, IX и X Всероссийских научных конференциях «Радиохимия – 2015», «Радиохимия – 2018», «Радиохимия – 2022», XIX, XX и XXI Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков, проходящих в Нижнем Новгороде в 2016, 2017 и 2018 годах, IX и X Национальных кристаллохимических конференциях (Суздаль, 2018 г. и Приэльбрусье, 2021 г.), XIX International Meeting on

Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Апатиты, 2019 г.), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019 г.), 14th Conference of the Asian Crystallographic Assotiation (Ханой, 2016 г.), XXII и XXVII Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» и «Ломоносов-2020» (Москва).

По теме диссертации опубликованы 7 статей в журналах «Журнал неорганической химии», «Журнал физической химии», «Кристаллография», «Координационная химия», «Polyhedron», «European Journal of Inorganic Chemistry».

**Личный вклад соискателя** заключался в разработке методик синтеза соединений, получении монокристаллов, съемке и анализе ИК спектров, участии в интерпретации результатов рентгеноструктурного эксперимента, проведении кристаллохимического анализа, участии в подготовке статей и тезисов докладов.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и основные результаты, список использованных источников (130). Объем диссертации составляет 164 страницы. Диссертационная работа содержит 43 рисунка и 55 таблиц (в том числе 22 таблицы в приложении).

#### **Благодарности.**

Автор выражает глубокую благодарность сотруднику Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва) д.х.н. М.С. Григорьеву за помощь в проведении рентгенодифракционного эксперимента, д.х.н. Сережкину В.Н., д.х.н. Сережкиной Л.Б., к.х.н. Клепову В.В. за неоценимую помощь в подготовке диссертационной работы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Формы существования урана в координационных соединениях и минералах

Электронная структура валентного уровня свободного атома урана  $5f^36d^17s^2$ . В соответствии с этим основные валентности атома урана определены как II, III, IV, V и VI [1-5]. Наиболее устойчивыми являются валентности IV и VI, последняя из которых чаще реализуется в многочисленных соединениях урана [6-9]. Немаловажно, что в природе встречаются как минералы U(IV) [10-12], так и минералы U(VI) [13-16], однако более устойчивое состояние шестивалентного урана превалирует по количеству природных соединений над U(IV). Кроме того, во всех минералах четырехвалентного урана присутствуют примеси окисленного U(VI). До недавнего времени считалось, что в природе уран может находиться только в двух самых устойчивых состояниях, однако в работе [14] при анализе редкого U-содержащего минерала ришетита доказано с помощью оценки длин связей и принципа электронейтральности существование U(V) в одной из 18 кристаллографически разных позиций атомов урана. Несмотря на это важное открытие, гипергенная минералогия урана в основном посвящена его шестивалентному состоянию, в котором атом урана обычно существует в виде практически равноплечного и линейного катиона уранила  $UO_2^{2+}$ , обладающего пониженными длинами связей U=O (1.7-1.9 Å), по сравнению с одинарными связями U(VI)-O (2.0-2.6 Å). [2-5, 17, 18]. В соответствии с классической теорией образования химических связей связи U=O можно считать близкими к двойным, что подтверждается их прочностью [19]. Однако, квантово-механические расчеты [20] показали, что кратность связей в ионе уранила выше двух, что может объясняться [21, 22] участием в связях свободных f-орбиталей урана и р-электронных пар атомов кислорода. Это приводит к дополнительному

связыванию, что с классической позиции представляется как образование дополнительных ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму.

Однако валентные возможности атома U(VI) не исчерпываются двумя кратными связями с атомами кислорода. Способность атомов U(VI) к образованию дополнительных координационных связей за счет предоставления вакантных электронных орбиталей приводит к заселению экваториальной плоскости координационного полиэдра атома U(VI). Повышение координационного числа атома урана происходит за счет различных экваториальных органических и неорганических лигандов, в которых донорными атомами могут выступать, помимо атома кислорода, имеющего высокое сродство с атомом урана [23], галогены, халькогены, N и C. С точки зрения минералогии наиболее важными являются соединения уранила с оксоанионами S, Mo, Cr и Se, в которых координационные полиэдры урана обычно полимеризуются друг с другом посредством экваториальных вершин и ребер. Это сказывается на преобладании слоистых и цепочечных структур среди природных соединений уранила. В зависимости от валентных усилий донорных атомов и пространственного строения лигандов координационная сфера U(VI) с учетом аксиальных атомов кислорода может иметь форму соответственно тригональной ( $UO_2X_3$ ), тетрагональной ( $UO_2X_4$ ), пентагональной ( $UO_2X_5$ ) и гексагональной ( $UO_2X_6$ ) бипирамиды (рис. 1). Образующиеся бипирамиды сжаты по оси  $O=U=O$ , поскольку длина экваториальных связей U-X обычно значительно превышает длину связей  $U=O$  в уранильной группе. Случаи отклонения угла уранильной группировки от  $180^\circ$ , а вследствие этого и формы бипирамиды от идеальной, обычно не превышают 5% [24]. Однако встречаются и отклонения линейности угла до 19% [25]. Показаны примеры, где атом U(VI) координирует 9 донорных атомов [26], что приводит к расщеплению одной из экваториальных позиций. Катион уранила сильно отклоняется от линейности, а форма координационного

полиэдра становится отличной от бипирамиды (рис. 2а). Отклонение уранильной группы от линейной может осуществляться и за счет неравноценных по пространственному строению лигандов с образованием КЧ= 9 (рис. 2.б), как показано в работе [27].

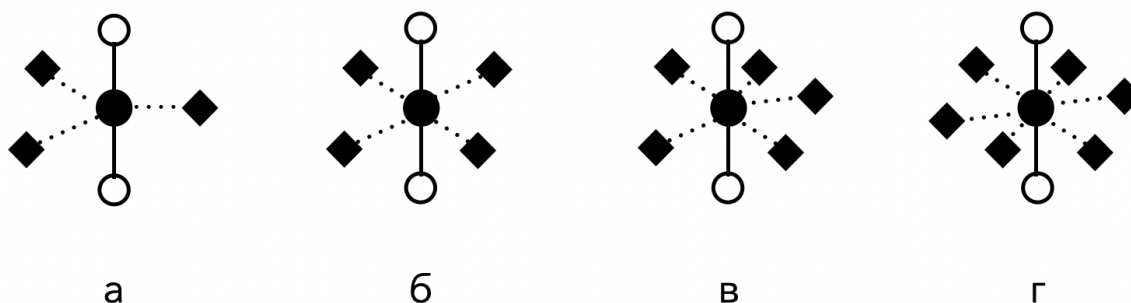


Рис. 1. Схематическое строение координационных полиэдров  $UO_2X_n$  при  $n=3$  (а), 4 (б), 5 (в) и 6 (г) в структуре соединений уранила. Во всех случаях закрашенные круги это атомы U(VI), незакрашенные – атомы кислорода уранильной группировки, а квадраты – атомы кислорода лигандов в экваториальной плоскости, координационные связи с которыми отображены пунктирными линиями.

Существуют примеры, в которых длина связи уранильных атомов кислорода удлиняется до численных значений связи U-O в экваториальной плоскости. В работе [28] атом U(VI) координирует в экваториальной плоскости атомы кислорода нитрат-ионов ( $r_{UO}=2.505-2.510 \text{ \AA}$ ) и молекул воды ( $r_{UO}=1.758 \text{ \AA}$ ), а аксиальными атомами кислорода координирует молекулы краун-эфиров, что приводит к удлинению связей  $r_{UO}$  до  $2.453 \text{ \AA}$ . В результате длины связи атома урана с аксиальными атомами кислорода становятся сравнимы со значениями длин связей атома урана и атомов кислорода нитратных групп.



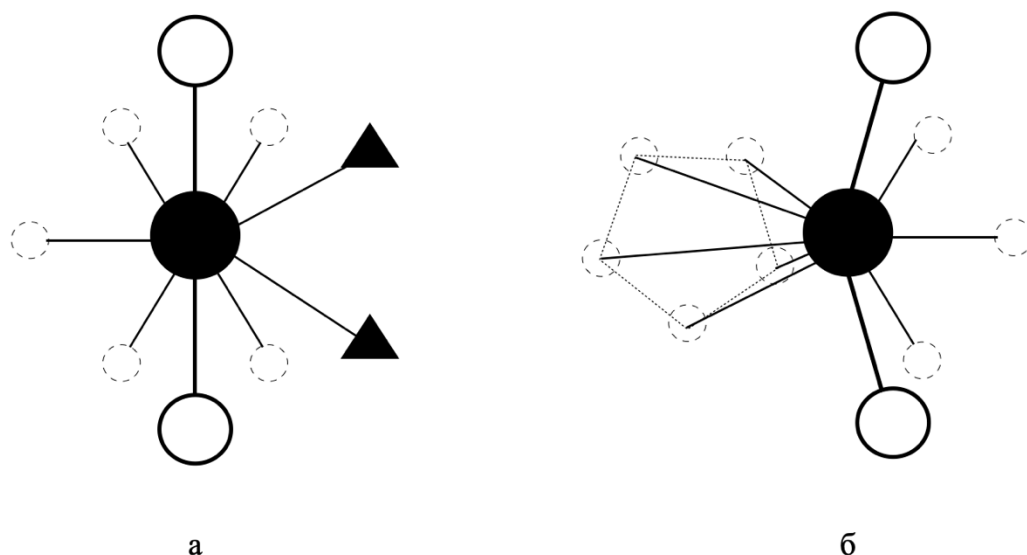


Рис. 2. Структура координационной сферы иона уранила соединений  $[(\text{UO}_2)_2(\text{Trpy})_2(\text{OH})_2]_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})_3][\text{NEt}_4]_2$  (б). Атомы, не входящие в экваториальную плоскость, показаны треугольниками (а) или пятичленным циклом (б).

Согласно принципу Пирсона в рамках теории кислот и оснований Льюиса уранильная группировка является жестким основанием, поэтому катион-катионные взаимодействия нехарактерны [29]. Однако следует отметить, что имеются примеры, когда атомы кислорода уранильной группировки могут координироваться в плоскости, перпендикулярной оси соседнего катиона  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ , и в кристаллохимии называемой экваториальной. Подобные проявления катион-катионных взаимодействий встречаются и в некоторых уранатах [30, 31], и в координационных соединениях [32-34]. И все же можно сделать вывод, что катион уранила является слабым лигандом.

Причины образования конкретных координационных чисел, характеризующих атомы  $\text{U}(\text{VI})$  в тех или иных соединениях, были впервые рассмотрены в работах [35, 36]. Одним из важных факторов является возникновение стабильной 18-электронной оболочки атомов  $\text{U}(\text{VI})$  за счет

донорных способностей лигандов, что обуславливает и количество донорных атомов, входящих в КП атомов урана, и координационный тип лиганда. В структурах координационных соединений катион уранила может входить как в состав анионных комплексов, так и катионных [37, 38]. Как уже было показано в работах [28, 39], катион уранила может образовывать и нейтральные комплексы, к примеру, с краун-эфирами.

### 1.2. Особенности колебательных спектров соединений U(VI)

С точки зрения классической кристаллохимии линейная и равноплечная группировка  $\text{UO}_2^{2+}$  относится к точечной группе  $D_{\infty h}$ . Группы атомов подобного состава и пространственного строения имеют 4 нормальных колебания [40].

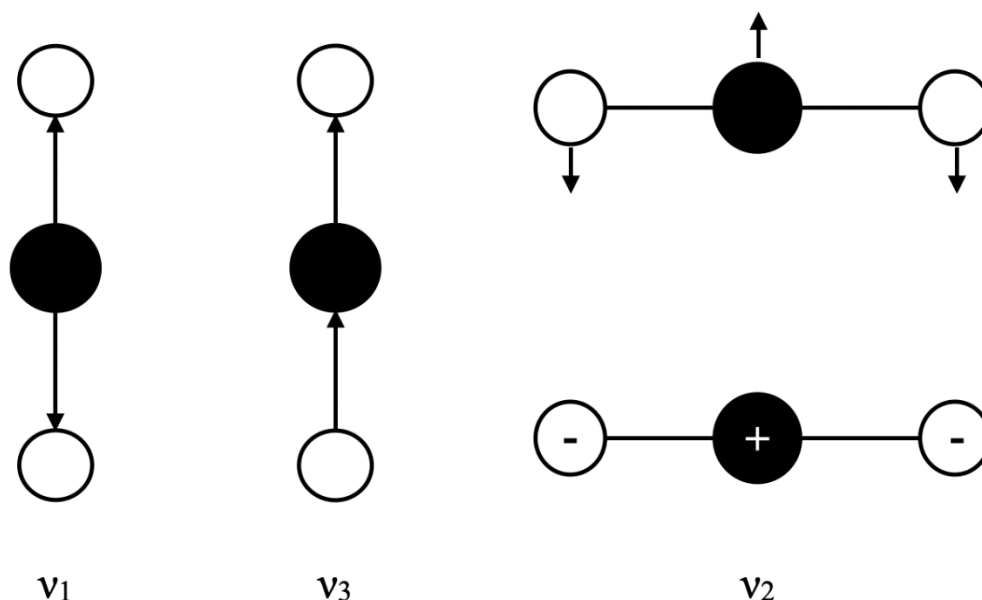


Рис. 3. Нормальные колебания уранильной группировки  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Колебания  $\nu_1$  и  $\nu_3$  затрагивают изменение только длин связи и носят название валентных. Колебание  $\nu_1$  симметрично изменяет длину связи  $\text{U}=\text{O}$ . При этом не теряются элементы симметрии группы  $D_{\infty h}$ , поэтому колебание относится к полносимметричным (симметричным) валентным и

обозначается символом  $s$  ( $\nu_s$ ). При колебании  $\nu_3$  теряется часть элементов симметрии (в частности,  $C_2$  и  $\sigma_{xz}$ ), поскольку длины связей U=O изменяются не симметрично. Такое колебание называется антисимметричным валентным и обозначается символом  $as$  ( $\nu_{as}$ ). Наличие нескольких поворотных осей второго порядка в оксокатионе  $UO_2^{2+}$  приводит к появлению дважды вырожденных колебаний  $\nu_2$ . Эти колебания приводят к изменению угла  $\angle O-U-O$ , происходят с одинаковой частотой, называются деформационными и обозначаются символом  $\delta$ . Оно происходит в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. С помощью непосредственной визуальной оценки вида нормальных колебаний невозможно сделать вывод об изменении дипольного момента частицы или ее поляризуемости, что позволило бы применить правила отбора. Однако, по правилу альтернативного запрета, для простых частиц колебания, антисимметричные центру симметрии ( $u$ -колебания), будут активны в инфракрасном спектре ( $\nu_2$  и  $\nu_3$ ). Колебания, протекающие с сохранением точечной группы и называемые  $g$ -колебаниями ( $\nu_1$ ), будут активны в спектре комбинационного рассеяния. Это согласуется с общими правилами отбора [40], но не указывает однозначно на активность колебания в том или ином спектре при наличии в молекуле других элементов симметрии.

Помимо 4 фундаментальных колебаний, соответствующих числу колебательных степеней свободы линейной уранильной группировки, вследствие ангармоничности колебаний в спектрах могут проявляться более слабые полосы обертонов и составных частот. Обертоны, активные в ИК области имеют частоту  $(2n+1)\nu_3$  и  $2n\nu_1$  (где  $n$  – целые числа), то есть кратную фундаментальным частотам  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Остальные обертоны активны в КР области. Составные частоты возникают из-за наложения или вычитания разных фундаментальных частот. В ИК области для иона уранила активна комбинационная частота  $\nu_1 + \nu_3$ .

В структуре кристаллов уранильная группировка под действием лигандов отклоняется от равноплечности и линейности. Таким образом нарушаются принципы симметрии точечной группы  $D_{\infty h}$  и ее правила отбора. В результате в спектрах ИК и КР начинают появляться слабые спектральные полосы запрещенных колебаний. К примеру, в ИК области начинает проявляться симметричное колебание  $\nu_1$ , а в КР области – колебания  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Этим колебаниям  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$  и  $\delta$  отвечают полосы поглощения с частотами в областях ИК и КР соответственно 790–900, 860–1010 и 140–270  $\text{см}^{-1}$ . Именно различное координационное окружение уранильной группы проявляется в широком диапазоне проявляемых фундаментальных частот. Помимо влияния на диапазон значений частот, различная электронодонорная способность лигандов изменяет и межатомные расстояния U=O в структурах кристаллов. Оценка корреляции проявляемой частоты  $\nu_3$  от  $r(\text{U=O})$  по максимуму правдоподобия [41], в ходе которой использовались точные структурные данные уранилсодержащих соединений (погрешность определения длин связей U=O не более 0.01 Å) и их ИК спектров, дает соотношение

$$\langle r_{\text{UO}} \rangle = 1.236 + 50.02 \langle \nu_3 \rangle^{-2/3}.$$

Из соотношения, представляющего модифицированное уравнение Бэджера, следует, что  $\nu_3$  увеличивается при уменьшении  $r_{\text{UO}}$ . Известно также несколько эмпирических зависимостей между частотами симметричного и антисимметричного валентных колебаний катиона уранила [40], например:

$$\nu_s = 0.89\nu_{as} + 21.0$$

$$\nu_s = 0.912\nu_{as} - 1.04.$$

Следует отметить, что только в случае симметричности катиона уранила приведенные соотношения согласуются с результатами эксперимента. Рассчитанное значение  $\nu_s$  уменьшается относительно экспериментального при проявлении неравноплечности. Таким образом,

факт понижения экспериментальных частот  $\nu_1(\text{UO}_2)$  по сравнению с вычисленными можно считать спектроскопическим проявлением неравноплечности иона уранила в кристаллической структуре.

### 1.3. Кристаллохимические формулы как универсальный способ описания кристаллических структур соединений

Систематическая номенклатура комплексных соединений IUPAC [42] не отражает тех кристаллохимических особенностей, которые присущи многообразным координационным соединениям, в том числе уранильным комплексам, что отражено в работе [43]. Существует уже несколько независимых систем обозначений, отражающих кристаллохимические особенности координационных соединений [43-50], в которых особенное внимание уделяется как структурно-топологической роли центрального атома, так и роли лиганда. По определению основными характеристиками центрального атома являются координационное число (**КЧ**) и форма координационного полиэдра (**КП**), а характеристикой лиганда является его дентатность и тип координации. Топологические подходы могут выстраивать зависимости относительно анионных подрешеток без учета расположения атомов урана [46] или координационных полиэдров, представляемых как графы [47]. Большое внимание структурно-топологической роли лигандов уделено в работе [45].

Разберем последнюю на примере соединения  $(\text{ZnO})_2(\text{UO}_2)_3(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$  {АКЕСУО} с кристаллохимическим обозначением  $V_3[U_1=U_2-B=Mx2]([U_2=U_1-M=Bx2)H:2U_1(=U_2)2(M=)B(=M)/P:1a1(U_1=)U_2(=U_1)2M(=B)$  (рис. 3). Здесь и далее в фигурных скобках приведены обозначения соединений из баз данных [51, 52], содержащих все кристаллоструктурные и

библиографические данные приведенных веществ. Принцип построения названия заключается в указании структурных символов для уранильных комплексов в четырех частях. Обязательные части: обозначения структурного типа (кластеры, цепи, слои и каркасы) (1) и окружения урана (4). Необязательные части: обозначения связности повторяющихся единиц (2) и межблочной связи (3). Разделение структуры происходит по критериям валентности связи на более и менее прочные, как сделано в работе [46]. Обозначение  $V_3$  указывает на цепочечное строение координационного соединения и наличие трех атомов урана с разным окружением в повторяющемся звене цепи. В обозначении цепочечных структур не учитывается строгая трансляционная симметрия, важно, чтобы атомы урана связывались одними и теми же лигандами с той же дентатностью. Вторая часть формулы заключается в квадратные скобки и указывает на способ связывания координационных полиэдров урана между собой. Запись  $U_1 = U_2$  указывает на то, что три уранильных полиэдра имеют общую вершину, которая является частью общего ребра между двумя из них. Через дефис приводятся обозначения лигандов, связывающих уранилсодержащие комплексы в цепи ( $-M = Vx_2$ ). Тип координации  $M = V$  указывает на монодентатную связь с одним ионом уранила и бидентатную с другим. Символ  $x_2$  показывает, что таких лигандов два. Оставшаяся часть структурной формулы содержит информацию о координационном окружении трех атомов урана, два из которых имеют гексагональное окружение (символ H), а один – пентагональное (символ P). Символами M обозначены монодентатные лиганды, связанные с каждым из трех атомов урана (число перед обозначением типа координации указывает на количество лигандов данного сорта, к примеру 2M),  $(U_1=)U_2(=U_1)$  и  $U_1(=U_2)$  – оксо-анионы, входящие в состав общих граней координационных полиэдров атомов  $U_1$  и  $U_2$ ,  $V(=M)$  – бидентатно-циклически координированные лиганды. Подстрочный индекс может

указывать на количество атомов, разделяющих донорные в составе лиганда, а символ =M в скобках подчеркивает тот факт, что один из донорных атомов лиганда участвует в образовании общего ребра двух координационных полиэдров ионов уранила.

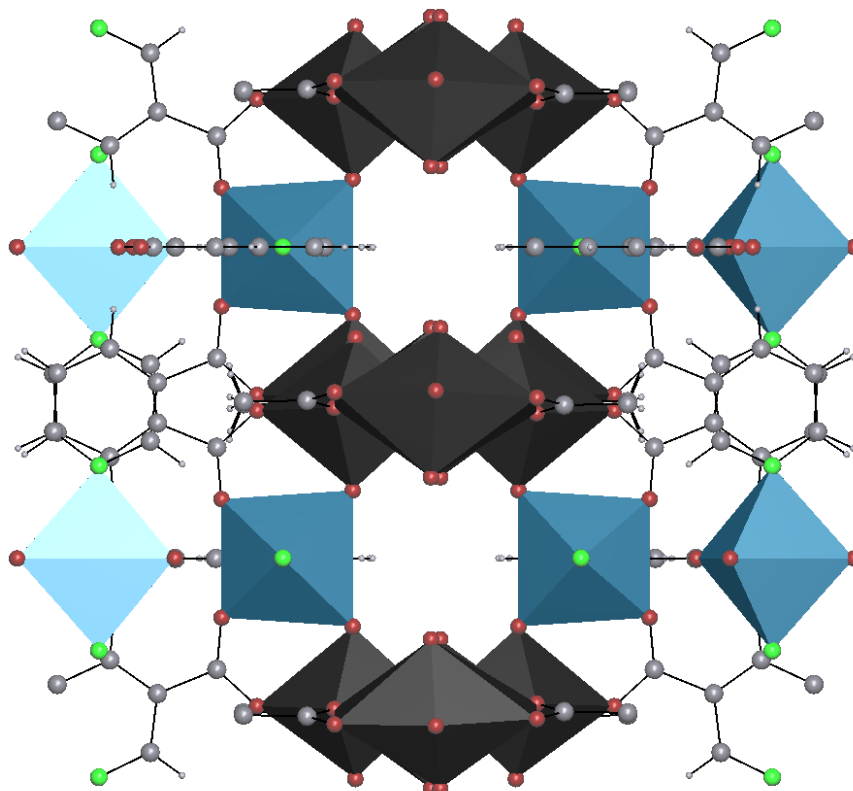


Рис. 4. Строение координационного соединения {AKESUO}.

Другим, более информативным, способом отображения кристаллохимических особенностей координационных соединений являются кристаллохимические формулы [43, 48-50]. Формула координационных соединений может быть в общем виде выражена как

$$R_n[(A)_d \sum L_i] \cdot mL_j,$$

где R – внешнесферные катионы; A – центральный атом,  $L_i$  – координированные (или внутрисферные) лиганды;  $L_j$  – внешнесферные

ацидо- или электронейтральные лиганды;  $n$ ,  $d$ ,  $m$  – стехиометрические индексы [44]. В соответствии с обозначениями [43], каждый лиганд обладает общей дентатностью, которая характеризует общее число его донорных атомов, участвующих в образовании координационных связей с

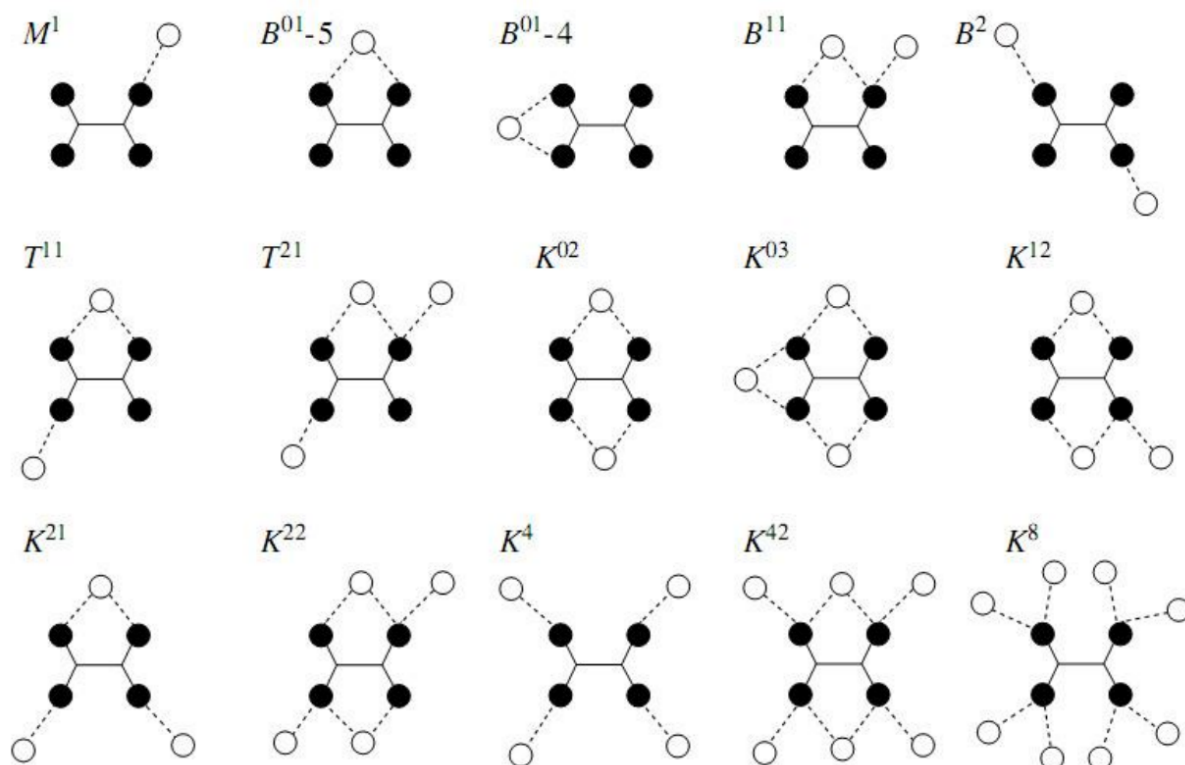


Рис. 5. Типы координации оксалат-анионов. Центральные атомы (А) обозначены светлыми кружками, а атомы кислорода оксалат-анионов – черными. Пунктиром обозначены координационные связи  $A \cdots O$ .

окружающими атомами металлов (А). Условно общая дентатность обозначается буквенными символами: М – моно-, В – би-, Т – три-, Q – тетра-, Р – пента- и т.д. вплоть до D – декадентатность лиганда. Характер окружения лиганда L атомами А обозначается надстрочными цифровыми индексами (mbtk...), последовательность которых определяет парциальную дентатность L по отношению к каждому из атомов А (соответственно  $m$  – моно-,  $b$  – би-,  $t$  – три-,  $q$  – тетра-, ...,  $d$  – декадентатность), а сама цифра –



количество атомов  $A$ , по отношению к которым лиганд проявляет данную дентатность. Данное обозначение в общем виде можно представить как  $D^{mbtkpghond}$ , где  $D$  – общая дентатность. Сумма надстрочных индексов определяет общее количество атомов-комплексообразователей  $A$ , координирующих все донорные атомы одного лиганда. На рис. 5 в качестве примера рассмотрены основные типы координации четырехдентатных анионов.

В зависимости от числа донорных атомов, участвующих в координации, четырехдентатные анионы могут быть моно-, би-, три- и тетрадентатным лигандом. На примере оксалат-анионов показаны 15 возможных типов координации [49]. Простейший тип координации  $M^1$  указывает на связывание лиганда и центрального атома только через 1 донорный атом. Координация через два донорных атома кислорода обозначается символом  $B$  и может быть как хелатной, так и мостиковой. В случае циклической координации возможна реализация двух типов координации:  $B^{01-5}$  и  $B^{01-4}$ . Цифра, указанная через дефис, показывает количество атомов в цикле. Связывание двух центральных атомов может реализовываться как через образование дополнительной второй связи одним из атомов кислорода в типе координации  $B^{01}$ , что меняет тип координации на  $B^{11}$ , так и через координацию двух атомов монодентатно, что обозначается символом  $B^2$ . С точки зрения номенклатуры IUPAC, такое мостиковое связывание, к сожалению, неотличимо и обозначается как  $\mu 2$ . С увеличением дентатности оксалат-аниона образуются структуры, описываемые остальными формулами.

В последних работах [50] кристаллохимические формулы были модернизированы под описание структур, содержащих неэквивалентные донорные атомы различной природы. В общем случае, к уже упомянутой формуле описания лиганда добавляется обозначение и количество донорных атомов.

$$A^X_d D_j^{mbtkpghond-n_i-(el)}.$$

К примеру, пентадентатный по своей природе трихлорацетат-ион способен координироваться как атомами хлора, так и атомами кислорода. При этом применение обычных кристаллохимических формул не видит разницы между координацией а) и б) на рис. 6, в то время как дополнительные члены в кристаллохимической формуле способны это показать.

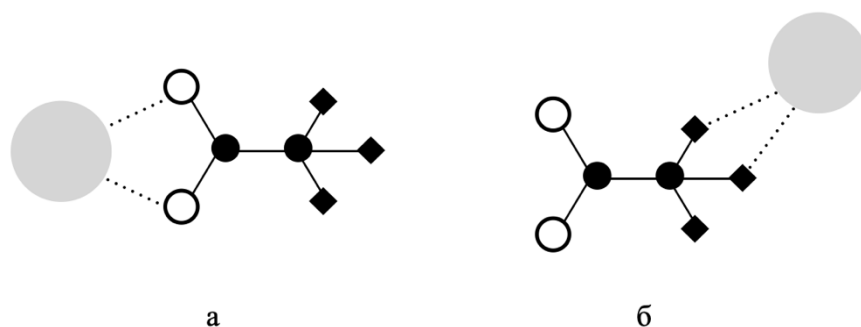


Рис. 6. Координация трихлорацетат-иона атомами кислорода (а) и атомами хлора (б). Атомы кислорода показаны полыми окружностями, атомы хлора – квадратами. Центральные атомы показаны серыми шарами, а координационные связи – пунктирными линиями.

#### 1.4. Кристаллохимия координационных соединений U(VI) с лигандами непердельных алифатических карбоновых кислот

На момент начала настоящего исследования сведения в литературе о строении метакрилатных комплексов уранила отсутствовали. Поэтому в данном разделе проведен анализ строения акрилатов и кротонатов уранила, которые можно считать прототипами метакрилатных комплексов уранила.

Родоначальником ряда непредельных монокарбоновых кислот является акриловая кислота. Метакриловая кислота является изомером ближайшего гомолога акриловой кислоты – кротоновой кислоты (рис. 7). Акрилат и кротонат-анионы как лиганды активно изучаются в системах R – кислота –  $UO_3$ , где R – внешнесферный катион, или ЭНЛ – кислота –  $UO_3$ , где ЭНЛ – электронейтральный лиганд.

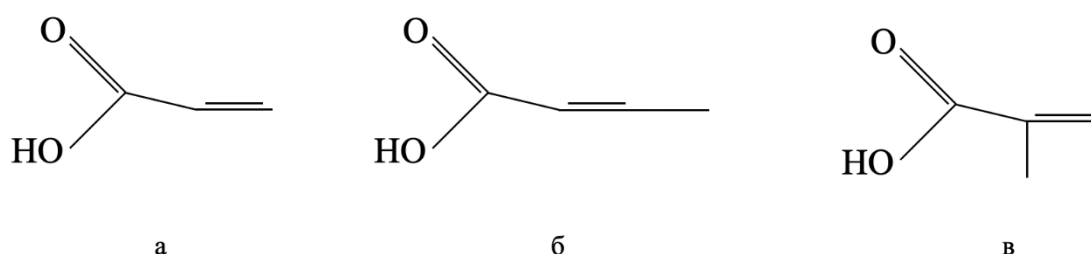


Рис. 7. Структура непредельных карбоновых кислот: акриловой кислоты (а), кротоновой кислоты (б) и метакриловой кислоты (в).

#### 1.4.1. Акрилатные комплексы уранила

При анализе кристаллоструктурной информации, содержащейся в базе данных «Cambridge structural database system» [51], было выяснено, что к настоящему времени установлено строение 16 акрилатсодержащих комплексов уранила. Как видно из табл. 1, акрилатсодержащие комплексы являются представителями 8 кристаллохимических групп, отношение  $UO_2^{2+} : аср$  в них изменяется от 1 : 2 до 1 : 3, а акрилат-ионы проявляют 7 типов координации: мостиковые  $B^{11}$ ,  $B^2$ ,  $B^{21}$ ,  $B^{41}$ ,  $T^{11}$ ,  $Q^{12}$  и хелатный  $B^{01}$  (рис. 8). Во всех случаях соотношения  $UO_2^{2+} : аср$ , равного 1 : 2, акцепторные возможности катиона уранила используются донорами молекулами воды или нитрат-ионами.

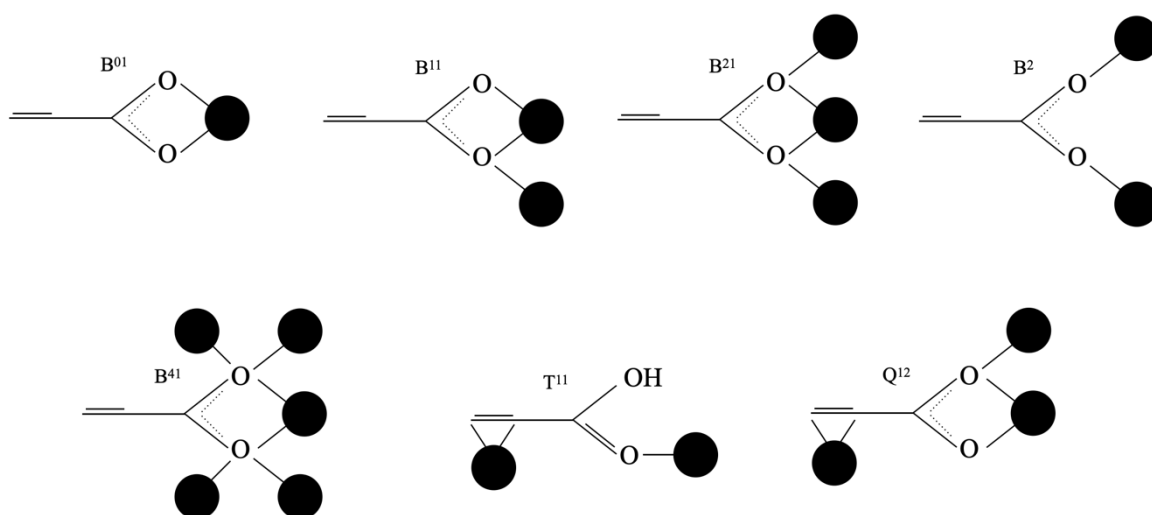


Рис. 8. Координационные типы акрилат-ионов и молекул акриловой кислоты в структурах акрилатсодержащих соединений уранила

Таблица 1. Сведения о строении известных акрилатных комплексов уранила\*

Состав	$\text{UO}_2^{2+}$ : acr	КХФ	D	Литература
$[\text{UO}_2(\text{acr})_2]$	1 : 2	$\text{AB}^{11}\text{B}^2$	1	[53]
$[\text{UO}_2(\text{acr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	$\text{AB}^{01}_2\text{M}^1_2$	0	[53]
$[\text{UO}_2(\text{acr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 : 2	$\text{AB}^{01}_2\text{M}^1_2$	0	[53]
$[\text{UO}_2(\text{acr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1 : 2	$\text{AB}^{01}_2\text{M}^1_2$	0	[53]
$\text{K}[\text{UO}_2(\text{acr})_3]$	1 : 3	$\text{A}'\text{AB}^{21}_3$	3	[54]
$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{acr})_3]$	1 : 3	$\text{AB}^{01}_3$	0	[54]
$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{acr})_3]$	1 : 3	$\text{A}'\text{AB}^{21}_3$	3	[54]
$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{acr})_3]$	1 : 3	$\text{A}'\text{AB}^{21}_3$	3	[54]
$\text{Li}[\text{UO}_2(\text{acr})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 : 3	$\text{A}'\text{M}^1\text{AB}^{21}\text{B}^{11}_2$	1	[55]
$\alpha\text{-Tl}[\text{UO}_2(\text{acr})_3]$	1 : 3	$\text{A}'\text{AB}^{21}_3$	3	[55]
$\beta\text{-Tl}[\text{UO}_2(\text{acr})_3]$	1 : 3	$\text{A}'\text{AB}^{11}_2\text{B}^{41}$	2	[55]
$[\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{acr})_3][\text{UO}_2(\text{acr})_{2.5}]$	1 : 3	$\text{A}'_2\text{M}^1_2\text{M}^2_2(\text{AB}^{11}_2\text{B}^{21})_2$	1	[55]

$(\text{dimacr})_{0.5}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$A'B^{11}_2B^{01}$		
$\text{Ag}_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{acr})_2] \cdot 2\text{Hacr}$	1 : 2	$A'AB^{01}_2T^{11}Q^{12}$	2	[55]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{acr})_3]_2$	1 : 3	$AB^{01}_3$	0	[56]
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{acr})_3]_2$	1 : 3	$AB^{01}_3$	0	[56]
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{acr})_3]_2$	1 : 3	$AB^{01}_3$	0	[56]

\*acr =  $\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ , Hacr =  $\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ , dimacr =  $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ , КХФ – кристаллохимическая формула урансодержащей структурной группировки, D = размерность урансодержащих структурных единиц.

Хелатный тип координации  $B^{01}$  акрилат-ионов присутствует в 9 комплексах из 16. Только в двух из девяти комплексов размерность урансодержащих структурных единиц отличается от островной, что связано с наличием акрилат-ионов с другим, мостиковым координационным типом. Наличие мостиковых типов координации акрилат-ионов приводит к увеличению размерности U-содержащих структурных единиц до цепочечных в случае 3 комплексов, до слоистых в случае 2, а каркасное строение встречается в 4 комплексах U(VI).

Интерес к изучению акрилатов уранила, где в качестве ЭНЛ выступают молекулы воды связан с широким спектром накопленных данных по карбоксилатам уранила состава  $[\text{UO}_2(\text{R})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . К примеру, в работе [57] показано, что такие комплексы, где R это пропионат, изобутират, бутират или валерат-анионы, образуют одинаковый структурный мотив, но в бутирате уранила водородные связи связывают островные урансодержащие фрагменты в трехмерную структуру, тогда как в случае остальных карбоксилатов уранила – в слою. В работе [53] показаны кристаллографические параметры 4 акрилатов уранила с общей формулой  $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 0, 2, 2.22$  или 3. Основная причина наличия различного содержания молекул воды на одну формульную единицу соединений является различные условия синтеза. При большем

избытке акриловой кислоты как исходного реагента по отношению к воде кристаллизуются соединения с меньшим количеством воды в составе. В акрилатах уранила, содержащих в составе хотя бы минимальное количество воды, реализуются островные урансодержащие структурные единицы состава  $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где акрилат-ионы проявляют типичный для них хелатный бидентатный тип координации  $V^{01}$ , а молекулы воды занимают транс-позиции в экваториальной плоскости уранильной группировки с координационным типом  $M^1$ . U-содержащие фрагменты связаны в трехмерный каркас за счет водородных связей. В акрилатоуранилате, не содержащем молекул воды, электронодефицитность атома урана перекрывается образованием дополнительных связей с акрилат-ионами. В результате, половина акрилат-ионов проявляет тип координации  $V^{11}$ , а вторая половина –  $V^2$ . Оба типа координации являются мостиковыми, что обуславливает изменение размерности основного структурного мотива с островного на цепочечный.

Урансодержащей структурной единицей кристаллов акрилатоуранилатов одновалентных катионов ( $R = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ ) являются гексагональные бипирамиды (рис. 8) состава  $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]^-$ , связанные в трехмерный каркас за счет электростатического взаимодействия с противоионами. Акрилат-анионы проявляют бидентатный хелатный тип координации  $V^{01}$ . Все 4 соединения кристаллизуются в кубической сингонии со схожим значением параметра  $a$ , реализующегося в диапазоне 11.479(1) - 11.8238(12) Å и увеличивающегося с увеличением размера катиона (значение для катиона аммония лежит между значениями для калия и рубидия). Уменьшение размера катиона щелочного металла при переходе к соединению лития приводит к увеличению размерности структуры до цепочечной [55].

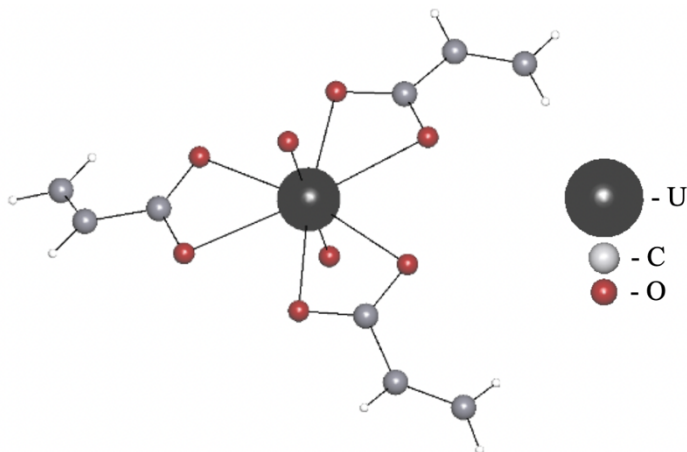


Рис. 9. Триакрилатоуранилатная группировка состава  $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]^-$ .

Соединение состава  $\text{Li}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии, где основными урансодержащими структурными единицами являются цепи из соединенных между собой катионами лития гексагональных триакрилатоуранилатных бипирамид, связанные в трехмерную структуру водородными связями. Координационный полиэдр лития  $\text{LiO}_5$  содержит 4 атома кислорода акрилатных групп и 1 атом кислорода молекулы воды. Стоит отметить, что получен и акрилатоуранилатный комплекс натрия [55]. Комплекс имеет состав  $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3][\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_{2.5}(\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_2\text{CHCOO})_{0.5}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это один из немногих примеров образования акрилат-ионами димеров, участвующих в связывании урансодержащих и натрийсодержащих координационных полиэдров в цепочечную структуру. Координационное соединение содержит два кристаллографических сорта комплексов  $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]^-$ , связанных через атомы натрия в линейную структуру. Наличие разупорядочения и объемного димера в качестве лиганда приводит к понижению симметрии и реализации моноклинной пространственной группы.

Смена s-металла на p-металл – таллий - не приводит к изменению состава по сравнению с тяжелыми s-металлами [55]. Соединение

$\text{Tl}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]$  кристаллизуется в двух различных кристаллических модификациях – триклинной и кубической. В кубической сингонии реализуется трехмерная структура за счет катионов таллия, образующего октаэдрическое окружение из 6 атомов кислорода трех триакрилатоуранилатных групп. Триклинная модификация имеет слоистое строение с кристаллографически разными атомами таллия.

Акрилатоуранилатный комплекс серебра имеет состав  $\text{Ag}_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{CHCOOH}$  [55]. Урансодержащая группировка центросимметрична, нитрат-ионы занимают транс-позиции. Анионные комплексы связаны в цепи посредством серебросодержащего комплекса. Серебро координирует два акрилат-иона и две молекулы акриловой кислоты. Стоит отметить, что только 1 пара акрилат-иона и акриловой кислоты координируется за счет атомов кислорода карбоксильной группы. Вторая пара координируется за счет  $\pi$ -связей между атомами углерода в радикале. Это приводит к образованию трехъядерных комплексов  $[\text{UO}_2\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2]$ , которые связываются в цепи посредством связей Ag-C.

Среди координационных соединений, содержащих и акрилат-ионы и уранильную группировку известны 3 соединения, включающих в свой состав двухзарядные внешнесферные катионы. Комплексы состава  $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]_2$ , где  $\text{R} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$  описаны в работе [56]. Согласно исследованиям, все три комплексных соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, а урансодержащей структурной единицей являются островные фрагменты состава  $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3]^-$ , где акрилат-ионы проявляют уже знакомый хелатный бидентатный тип координации  $\text{V}^{01}$ . U-содержащие фрагменты связаны в трехмерный каркас за счет электростатического взаимодействия с противоионами, в качестве которых выступают гексааквакомплексы двухвалентных металлов октаэдрического строения  $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Такое изменение поведения



внешнесферного катиона, по сравнению с одновалентными металлами, связано, по всей видимости, с повышением поляризующего действия при увеличении заряда иона.

#### 1.4.2. Кротонатные комплексы уранила

При анализе кристаллоструктурной информации, содержащейся в базе данных «Cambridge structural database system» [51], было выяснено, что к настоящему времени установлено строение 12 кротонатсодержащих комплексов уранила. Как видно из табл. 2, кротонатсодержащие комплексы являются представителями 6 кристаллохимических групп, отношение  $\text{UO}_2^{2+} : \text{crt}$  в них изменяется от 1 : 2 до 1 : 3, а акрилат-ионы проявляют 4 типа координации:  $\text{B}^{01}$ ,  $\text{B}^{11}$ ,  $\text{B}^{21}$  и  $\text{B}^{41}$  (рис. 10). Во всех случаях соотношения  $\text{UO}_2^{2+} : \text{crt}$  равным 1 : 2 акцепторные возможности катиона уранила используются донорами молекулами воды. Координированные молекулы кротоновой кислоты проявляют только монодентнатый тип координации  $\text{M}^1$ . В таблице 2 Приложения указаны кристаллографические параметры рассматриваемых акрилатных комплексов уранила.

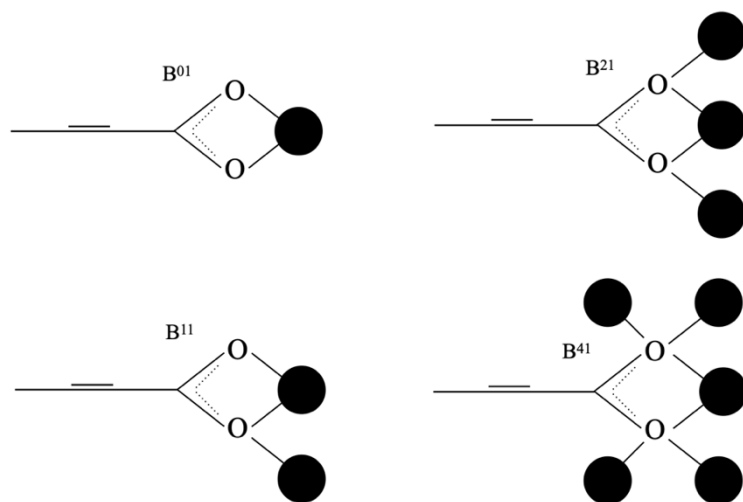


Рис. 10. Координационные типы кротонат-ионов в структурах кротонатсодержащих соединений уранила.

Таблица 2. Сведения о строении известных кротонатных комплексов уранила\*

Состав	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> : crt	КХФ	D	Лите- ратура
[UO <sub>2</sub> (crt) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1 : 2	AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	0	[58]
[UO <sub>2</sub> (crt) <sub>2</sub> (bpe) <sub>2</sub> ]	1 : 2	AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	0	[59]
(H <sub>2</sub> bpe) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1 : 3 1 : 2	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub> AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	0 0	[59]
α-NH <sub>4</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ]	1 : 3	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	0	[60]
β-NH <sub>4</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ]	1 : 3	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	0	[60]
K[UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ]	1 : 3	A'AB <sup>21</sup> <sub>3</sub>	3	[61]
Rb[UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ]	1 : 3	A'AB <sup>21</sup> <sub>3</sub>	3	[61]
Cs[UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ]	1 : 3	A'AB <sup>11</sup> <sub>2</sub> B <sup>41</sup>	2	[61]
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1 : 3	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	0	[62]
{Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> }·1.5H <sub>2</sub> O	1 : 3	A'M <sup>1</sup> <sub>3</sub> (AB <sup>11</sup> <sub>2</sub> B <sup>01</sup> ) <sub>2</sub>	0	[62]
{Sr <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> (Hcrt) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> }·3.5H <sub>2</sub> O	1 : 3	A'''A''M <sup>1</sup> <sub>6</sub> AB <sup>21</sup> B <sup>11</sup> <sub>2</sub> (A'B <sup>01</sup> B <sup>11</sup> <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0	[62]
{Ba <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (crt) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> (Hcrt) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> }·3H <sub>2</sub> O	1 : 3	A'''A''M <sup>1</sup> <sub>6</sub> AB <sup>21</sup> B <sup>11</sup> <sub>2</sub> (A'B <sup>01</sup> B <sup>11</sup> <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0	[63]

\*crt = CH<sub>3</sub>CH=CHCOO<sup>-</sup>, Hcrt = CH<sub>3</sub>CH=CHCOOH, КХФ – кристаллохимическая формула урансодержащей структурной группировки, D = размерность урансодержащих структурных единиц.

Хелатный тип координации B<sup>01</sup> кротонат-ионов присутствует в 9 комплексах из 12. В случае кротонат-содержащих соединений U(VI) все соединения, содержащие циклический координационный тип B<sup>01</sup>, имеют островное строение урансодержащих структурных единиц. Одно соединение с нетипичным типом координации B<sup>41</sup> имеет слоистое строение,

а два соединения, где кротонат-ионы проявляют только мостиковый тип координации  $V^{21}$  – каркасное строение.

Среди электронейтральных координационных соединений, содержащих кротонат-ионы и уранильные группировки, следует выделить исследование комплексообразования в системе  $UO_3 : CH_3CH=CHCOOH : 1,2$ -бис(4-пиридил)этилен. В работе [59] описаны кристаллохимические параметры двух комплексов, при этом один из них включает в свой состав электронейтральный лиганд и имеет состав  $[UO_2(CH_3CH=CHCOO)_2(bpe)_2]$ , где  $bpe = 1,2$ -бис(4-пиридил)этилен. Основной структурный мотив – одноядерные островные комплексы, где атом урана образует координационный полиэдр  $UO_6N_2$ , включающий два аксиальных атома кислорода, 4 экваториальных атома кислорода двух кротонат-ионов (тип координации  $V^{01}$ ) и два атома азота  $bpe$  в транс-положениях, выступающего в роли электронейтрального лиганда с типом координации  $M^1$ . Второй комплекс кристаллизуется также в триклинной сингонии и имеет состав  $(H_2bpe)_2(OH)_2[UO_2(CH_3CH=CHCOO)_3]_2[UO_2(CH_3CH=CHCOO)_2(H_2O)_2]$ , где  $H_2bpe$  – протонированная форма 1,2-бис(4-пиридил)этилена. Один из атомов урана образует привычный для себя координационный полиэдр  $UO_8$ , где два атома кислорода находятся в аксиальных позициях гексагональной бипирамиды, а 6 атомов кислорода принадлежат трем бидентатно-циклическим кротонат-ионам (тип координации  $V^{01}$ ). Вторым кристаллографически отличающийся атом урана образует электронейтральный комплекс с геометрией акрилатоуранилата, которая была обсуждена выше. Противоионом является протонированная форма 1,2-бис(4-пиридил)этилена, что по всей видимости привело и к вхождению в структуру независимых гидроксо-групп. Два урансодержащих комплекса связываются между собой посредством водородных связей между атомами водорода молекул воды одного комплекса и атомами кислорода кротонат-

ионов второго комплекса. Трехмерный мотив создается за счет водородных связей и электростатических контактов.

При оценке кристаллохимических параметров кротонатуранилатов однозарядных катионов наблюдается некоторые изменения образуемых структур по сравнению с акрилатоуранилатами. Комплексы состава  $R[UO_2(CH_3CH=CHCOO)_3]$ , где  $R = K^+, Rb^+, Cs^+$  изучены в работах [61]. Примечательно, что урансодержащими структурными единицами также, как и в случае с акрилатоуранилатами одновалентных катионов являются гексагональные бипирамиды  $UO_2O_6$ , где кротонат-ионы проявляют бидентатный тип координации  $V^{01}$  по отношению к атому урана. Однако, комплексы калия и рубидия изоструктурны друг другу, кристаллизуясь в кубической сингонии и образуя трехмерный каркас, в то время как комплекс, содержащий цезий, образуют триклинную сингонию со слоистым строением. Стоит отметить, что для акрилатоуранилатов подобного состава не было получено полиформных кристаллических модификаций, все соединения кристаллизовались в кубической сингонии, но с 3D-размерностью урансодержащих структурных единиц. Закономерно, что увеличение длины углеводородного радикала лиганда карбоксилат-иона при переходе от акрилатов к кротонатам приводит к увеличению значения параметра  $a$ , реализующегося для кубических кротонатуранилатов в диапазоне 12.1529(4) - 12.4713(3) Å.

В литературе имеются данные про 4 кротонатуранилата двухзарядных катионов [63, 62]. В исследованных координационных соединениях природа металла играет большую роль в структурообразовании. Магнийсодержащий комплекс имеет состав  $[Mg(H_2O)_6][UO_2(CH_3CH=CHCOO)_3]_2 \cdot H_2O$  и повторяет структурные мотивы комплекса, содержащего в своем составе вместо кротонат-ионов акрилат-ионы. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, урансодержащими структурными единицами являются типичные для

карбоксилатоуранилатов одноядерные комплексы состава  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_3]^-$ , где кротонат-ионы реализуют хелатный бидентатный тип координации  $\text{V}^{01}$ . В качестве противоиона, связывающего урансодержащие группировки в трехмерную структуру посредством электростатических контактов, катион магния образует гексааквакомплекс  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  искаженной геометрии. Кальцийсодержащий комплекс имеет состав  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_3]_2\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизуясь в моноклинной сингонии. Две типичные трикарбоксилатоуранилатные группировки в этом соединении связаны между собой в трехъядерный комплекс посредством гидратированного катиона кальция.

Необычная архитектура построения уранильных комплексов с лигандами карбоксилат-ионами была получена в соединениях состава  $\{\text{R}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH})_2[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_3]_4\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{R} = \text{Ba}$  ( $n=3$ ) или  $\text{Sr}$  ( $n=3.5$ ). Оба соединения образуют триклинную сингонию и могли бы называться изоструктурными, если бы обладали одинаковым количеством кристаллизационной воды. Структурными единицами кристаллов являются гексаядерные комплексы, включающие в свой состав 4 типичных трикротонатоуранилатных фрагмента  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_3]^-$ , связанных двумя атомами металла (стронция или бария). Катионы щелочноземельных металлов в свою очередь дополнительно гидратированы 4 молекулами воды и сольватированы 2 молекулами кротоновой кислоты. По отношению к атомам урана кротонат-ионы проявляют хелатный координационный тип  $\text{V}^{01}$ , однако с учетом связывания атомов кальция он меняется на мостиковый  $\text{V}^{11}$ .

### 1.5. Кристаллохимический анализ координационных соединений с помощью полиэдров Вороного-Дирихле

Определение состава первой и второй координационной сферы атомов невозможно без однозначного определения их координационных чисел и всех реализуемых невалентных контактов. Особенно это важно для определения катионных подрешеток, которые считаются структурообразующими в построении координационных соединений. На данный момент времени наиболее распространенным способом представления атома в структуре соединения является жесткая недеформируемая сфера с постоянным радиусом, а сама структура расположения атомов представляется как упаковка (рис. 11а). Один и тот же атом может образовывать разные по своей природе химические связи и контакты, что подразумевает использование абсолютно разных систем кристаллохимических радиусов для описания трехмерной структуры кристалла. Возможность представления атома как деформируемой сферы определенного объема была рассмотрена в работах по созданию стереоатомной модели структуры кристалла [64, 65] и развита в работах [66-71]. При этом все кристаллическое пространство разбивается (рис. 11б) на полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД), иллюстрирующие образ атома в структуре кристалла.

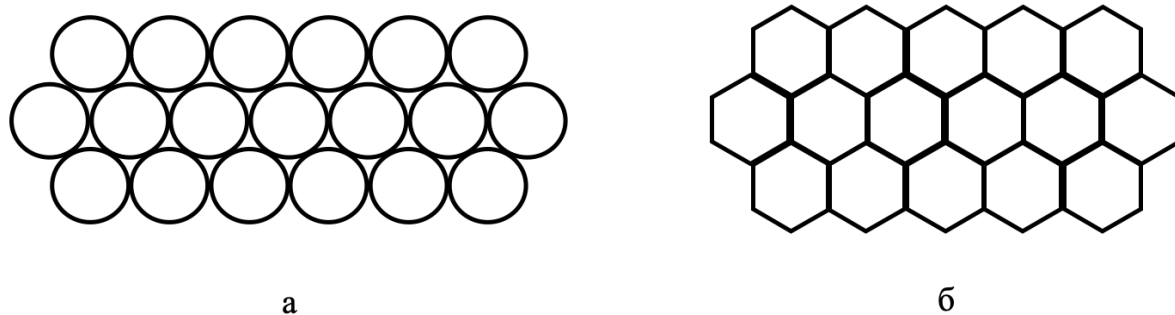


Рис. 11. Плотнейшая упаковка (а) и разбиение ПВД (б).

Построение полиэдра Вороного-Дирихле некоторого атома  $A$  заключается в проведении через центры отрезков, соединяющих этот атом со всеми его соседями, плоскости под углом в  $90^\circ$ . Образующийся атомный домен (выпуклый многогранник) и будет являться ПВД данного атома, каждая точка пространства которого принадлежит только этому атому [72]. Вид ПВД может меняться в зависимости от природы центрального атома и атомов окружения, степени окисления и электронной конфигурации атома-комплексобразователя [73].

В общем виде ПВД можно представить как  $AX^nZ^m$ , где  $X$  - атомы, связанные с атомом  $A$  сильными химическими связями, а атомы  $Z$  - те атомы, ПВД которых имеют общие грани с ПВД атома  $A$ , но при этом между  $A$  и  $Z$  нет сильной химической связи (такие контакты обозначаются  $A/Z$ ). Описание ПВД проводится с привлечением ряда характеристик. Одной из важных является объем ПВД ( $V_{\text{ПВД}}$ ) - объем соответствующего полиэдра Вороного-Дирихле, который связан с величиной  $R_{\text{сд}}$ , радиусом сферического домена. Величина  $R_{\text{сд}}$  характеризуется радиусом сферы, объем которой численно равен объему соответствующего ПВД. Радиусы сферических доменов атомов, как показано в работе [73], сравнимы с их величинами кристаллохимических радиусов.

Построение ПВД позволяет ввести некоторые дополнительные характеристики химической связи, кроме ее длины. Эти характеристики описывают любую химическую связь, как сильную, так и слабую. Связь  $A-X_i$  будет описываться величиной площади общей грани ( $S_i$ ) ПВД соседних атомов и величиной телесного угла ( $\Omega_i$ ), под которым эта общая грань "видна" из ядер соседних атомов. Численное значение  $\Omega_i$  равно величине площади сегмента сферы единичного радиуса, отсекаемого пирамидой, в вершине которой находится атом  $A$ , а в основании лежит грань  $S_i$  полиэдра Вороного—Дирихле этого атома. В структуре кристаллов сумма телесных углов  $\Omega_i$ , отвечающих всем парным межатомным взаимодействиям с

участием данного атома, постоянна и равна  $4\pi$  стерадиан. Далее телесные углы во всех случаях будут выражаться в процентах от полного телесного угла, равного  $4\pi$  стерадиан. Помимо этого, как и у любого многогранника, у ПВД можно определить количество граней ( $N_f$ ), число которых будет равно сумме валентных и невалентных контактов. Валентные контакты – это КЧ атома, а невалентные контакты определяются как  $N_{A/Z}$ .

Поскольку в рамках стереоатомной модели структуры кристаллов рассматривается не только валентная (первая), но и невалентная (вторая) координационные сферы атомов, то определение сильных и слабых химических связей производится с помощью вышеупомянутых характеристик ПВД. Разделение контактов атома на валентные А-Х и невалентные А/З производится с помощью метода пересекающихся сфер [66]. Метод основан на построении двух сфер, одна из которых имеет радиус, рассчитанный с использованием квантовомеханических подходов (слэйтеровский), а вторая сфера является сферой сферического домена. Атом в кристалле аппроксимируется двумя сферами и типы перекрывания этих сфер указывают на силу образующейся химической связи (рис. 12).

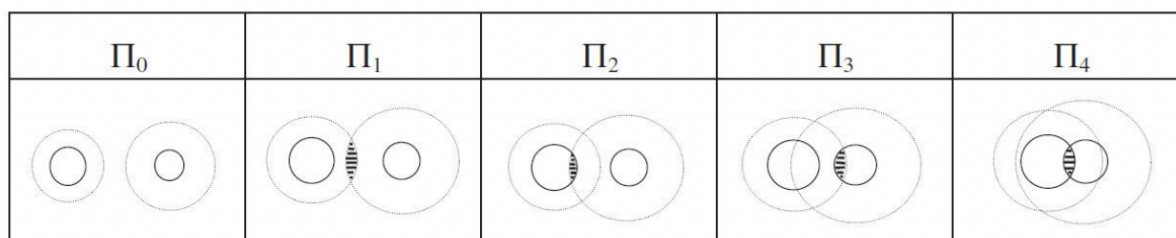


Рис. 12. Типы перекрывания и их обозначения в рамках метода пересекающихся сфер.

В случае, когда ни одна из полученных сфер, окружающих пару соседних атомов, не пересекается с другой ( $\Pi_0$ ), считается, что между данными атомами нет сколько-нибудь сильного химического



взаимодействия, даже если они имеют общую грань ПВД. Пересечение сфер может осуществляться 4 вариантами, которые обозначаются как  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_3$  и  $\Pi_4$ . Подстрочный индекс указывает суммарное число реализовавшихся парных пересечений. Перекрытие только внешних сфер (тип перекрытия  $\Pi_1$ ) соответствует невалентным контактам и не учитывается при подсчете координационного числа. Остальные типы перекрытия отвечают сильным химическим связям. Метод пересекающихся сфер, реализованный в комплексе программ TOPOS [66], позволяет в автоматическом режиме определять типы взаимодействия между атомами и их КЧ.

Следует отметить, что объем ПВД не зависит от КЧ атома [69], что показано в работах по кристаллохимическому анализу структур из баз данных [51, 52] и сохраняется даже при значительных искажениях его координационной сферы, в отличие от кристаллохимических радиусов. Оценка ПВД атома урана в кислородном окружении различного состава показала, что для атомов урана(VI) с КЧ = 5, 6, 7 и 8 средний объем ПВД равен  $9.3(2) \text{ \AA}^3$  [4].

В некоторых случаях, к примеру, при искажении координационного полиэдра под действием стереоэффекта не поделенной электронной пары [69], необходимо иметь возможность количественного описания этого искажения. Характер искажения координационной сферы атома в его ПВД можно описать двумя параметрами [67-69]. Один из параметров  $D_A$  - величина смещения центрального атома из центра его ПВД. По данным работ [69] величина  $D_A$  пропорциональна градиенту локального электрического поля, созданного в области атома А всеми атомами, окружающими его в структуре кристалла.  $G_3$  – безразмерный второй момент инерции. Эта величина служит для оценки искажения формы полиэдра от сферической и вычисляется по формуле:

$$G_3 = \frac{1}{3} \frac{\int_{VDP} R^2 dV_{VDP}}{V_{VDP}^{5/3}},$$

где  $R$  – расстояние между центральным атомом и внутренней точкой ПВД. К примеру, для сферы величина  $G_3$  составляет 0.07697, а для тетраэдра 0.10400. Если взять последовательность платоновских многогранников, то при увеличении количества граней параметр  $G_3$  будет стремиться к приведенному значению для сферы в 0.07697. Для икосаэдра значение  $G_3$  равно 0.07782.

Оценка межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов, важных и с точки зрения связывания островных комплексов, так и определяющих трехмерную структуру и свойства цепных, слоистых и каркасных координационных соединений, может проводиться при помощи метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ММПВД) [65, 70]. МПВД получается сложением всех атомных ПВД в структурообразующих единицах кристалла. Характеристики МПВД схожи с характеристиками атомных полиэдров и позволяют, не привлекая ван-дер-ваальсовы радиусы, оценить все реализующиеся невалентные взаимодействия. В работе [74] показано, что поскольку молекулярный ПВД определенной молекулы рассчитывается как сумма атомных ПВД, то для него сохраняется некоторый постоянный объем. При изучении простых соединений определено [74], что преимущественно образуются МПВД с КЧ 14, что полностью согласуется со стереоатомной моделью структуры кристалла.

Разделение невалентных контактов на межмолекулярные и внутримолекулярные в структуре кристаллов происходит по численному значению параметра: ранг грани [71]. Ранг грани показывает какое минимальное количество сильных химических связей нужно пройти от одного атома к другому. Если обозначить один атом  $A_i$ , а второй атом –  $Z_i$ ,

то любые парные межатомные взаимодействия  $A_i-Z_i$  можно разделить на 3 категории. Так, грани с  $PG=1$  эквивалентны химическим связям, все грани с  $PG>1$  соответствуют внутримолекулярным невалентным взаимодействиям, а грани с  $PG=0$  отвечают невалентным межмолекулярным взаимодействиям. Наличие структурных данных по координационному соединению позволяет при привлечении программ комплекса TOPOS-InterMol [75] устанавливать параметры молекулярных ПВД, которые возникают в результате объединения ПВД атомов, входящих в состав одной молекулы.

Данная операция позволяет не учитывать все грани с рангом больше 0, отвечающим или химическим связям, или внутримолекулярным межатомным взаимодействиям. Поскольку ММПВД позволяет учитывать все теоретически возможные невалентные контакты, то их вклад в структурообразование в кристалле следует оценивать через количественные параметры. Одним из таких параметров является  $\Delta_{AZ}$  [70], который показывает парциальный вклад (в процентах) взаимодействий  $A/Z$  в величину интегрального параметра  $^0S$ , равного общей площади всех граней, отвечающих межмолекулярным контактам с участием всех атомов, которые содержатся в одной формульной единице вещества. В целом в структуре кристалла, содержащего  $n$  атомов, может реализовываться  $Cn^2$  типов парных межатомных контактов. На практике, чаще всего, реализуются не все контакты, но их качественная и количественная оценка позволяет найти закономерности между различными упаковками одинаковых молекул и проявляемыми ими свойствами [76].

Как уже обсуждалось ранее, объем атомарных полиэдров Вороного Дирихле не зависит от КЧ атомов и других характеристик. Изменение электронной конфигурации атома урана в его координационных полиэдрах  $UO_5$ ,  $UO_6$ ,  $UO_7$  или  $UO_8$  вызывал бы изменения объема полиэдра, что на практике не происходит [5]. Такие практические данные можно

интерпретировать как образование атомом урана одной и той же электронной конфигурации в вышеперечисленных КП за счет взаимодействия как с уранильными атомами кислорода, так и атомами кислорода экваториальных лигандов. Из представления о межатомных взаимодействиях и образовании химических связей, сущность которых заключается в образовании атомами стабильных электронных конфигураций валентных оболочек путем обобществления электронных пар или отдачи и присоединения электронов различными механизмами, вытекают правила октета и 18 электронов, которые отлично работают при описании пространственного строения молекул, основываясь на их химическом строении [77].

Правило 18 электронов было введено Ленгмюром [78] как способ описать устойчивые электронные конфигурации атомов с порядковым номером больше 19 в их соединениях, как альтернатива правилу 8 электронов для более легких элементов. По Ленгмюру химическое соединение переходного металла (для непереходных металлов правило не применяется) может считаться стабильным, если общее число его валентных электронов равно 18. Общее число валентных электронов складывается из исходного числа валентных электронов свободного атома и числа электронов, предоставляемых ему химически связанными атомами для образования ковалентных связей. При этом в комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^8$  ( $Rh^{1+}$ ,  $Pd^{2+}$  и другие) наблюдается отклонение от правила 18 электронов [79]. Устойчивость таких комплексов описывается правилом 16 электронов, а вакантные  $d$ -орбитали являются причиной их широкого применения в катализе. Правило 18 электронов впоследствии было апробировано на различных соединениях [80] и стало систематизирующим инструментом в металлоорганической химии [81], несмотря на ряд исключений.

Применимость правила 18 электронов для атомов урана в кислородном окружении показана в работах [35, 36]. Несмотря на то, что уран является актинидом, в подобных комплексах он проявляет роль переходного металла, что неудивительно, так как даже щелочные и щелочноземельные металлы могут вести себя как переходные металлы в редких координационных соединениях, где также выполняется 18-электронный подход к описанию стабильности образуемых частиц [82]. Стоит отметить, что симбиоз принципа 18 электронов и стереоатомного подхода к кристаллохимическому описанию координационных соединений U(VI) позволил вывести ряд закономерностей, успешно применяемых для количественной оценки стабильности уранильных комплексов в водных и твердых фазах.

Одна из таких зависимостей показывает, что среднее число электронов, предоставляемых одним «активным» атомом кислорода лиганда определенной химической природы и некоторого типа координации в одну связь O-U, равно

$$E_i = 0.18 \cdot \Omega_i$$

где  $\Omega$  – телесный угол, выраженный в процентах от полного телесного угла), отвечающий грани, общей для полиэдров ВД атомов U и O<sub>i</sub>. Стоит отметить, что на практике удобно пользоваться средним значением электронодонорной способности лиганда E<sub>L</sub>, учитывающим тип координации лиганда.

$$E_L = E_i \cdot N_b$$

где N<sub>b</sub> – число координационных связей O-U, образованных одним лигандом.

При этом отношение числа координационных связей N<sub>b</sub> к дентатности лиганда D (N<sub>b</sub>/D) показывает среднее число таких координационных связей, относящихся к одному донорному атому лиганда, участвующему в образовании связей. Анализ выборки

кристаллографически разных химических связей U-O в координационных полиэдрах  $UO_5$ ,  $UO_6$ ,  $UO_7$  или  $UO_8$  в работе [5] определяет электронодонорную способность некоторого лиганда лишь его типом координации к атомам урана. Показано, что  $E_L$  не зависит от КЧ самих атомов урана как комплексообразователей.

Напомним, что согласно классическим представлениям о строении уранильных связей  $U=O$ , на образование каждой двойной связи атомы урана и кислорода предоставляют 4 электрона. Анализ электронодонорных способностей уранильных атомов кислорода независимо от КЧ атомов урана в диапазоне 5-8 показал значение  $E_L$  3.9(1), что отлично согласуется с классической теорией химических связей. Число электронов в валентной оболочке атома урана ( $N_e$ ) в его координационном полиэдре, содержащем уранильную группировку, можно выразить как

$$N_e = 7.8 + \sum_i^n \nu_L(i) \cdot E_L(i)$$

где  $\nu_L$  – стехиометрические коэффициенты, указывающие на количество лигандов  $L_i$  со среднестатистическим значением  $E_L$ , приходящимся на один атом U(VI) в составе комплекса, а 7.8 – донорная способность двух уранильных атомов кислорода.

Определение электронодонорных констант  $E_L$  сопровождается небольшими погрешностями, связанными с слабыми эффектами влияния лиганда и погрешностями экспериментального рентгеноструктурного анализа. Поэтому выражение, характеризующее устойчивые координационные соединения урана(VI) можно представить в виде соотношения

$$\Delta N_e = | 18 - N_e | \leq 0.3$$

Комплексные частицы  $[UO_2(L)_n]^z$  с количеством валентных электронов атома U(VI) меньшим, чем 18 считаются электронодефицитными, а с числом большим, чем 18 – электроноизбыточными [5]. Электронодефицитные комплексы будут

стремиться к увеличению КЧ или смене лиганда, для приближения к значению в 18 электронов. Электроноизбыточные комплексы будут стремиться понизить КЧ центрального атома или сменить природу лиганда на меньшее значение  $E_L$ .

Стоит отметить, что симбиоз простого геометрического подхода и правила 18 электронов для оценки стабильности уранильных комплексов был проверен в работе испанских ученых [83]. 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  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{O}_2^{2-}$  [83].

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методы исследования

В ходе работы применены следующие методы исследования: препаративный неорганический синтез, химический и рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, кристаллохимический анализ.

#### Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов. РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II [84]. Съёмку проводили при 100 К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [85]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [86] для всех соединений кроме соединения VI состава  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3]$  и TWINABS [87] для VI. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [88]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL97 [88]) по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Основные геометрические характеристики 22 полученных структур указаны в Приложении в табл. 1-22.

#### ИК спектроскопия

ИК спектры снимали с помощью ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 при комнатной температуре. Диапазон съёмки составил  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы снимали в виде таблеток, полученных прессованием с растертым бромидом калия.



## Кристаллохимический анализ

Кристаллохимический анализ осуществляли в рамках стереоатомной теории строения кристаллов (СТСК) [71]. В рамках СТСК проводили расчет КЧ атомов по методу пересекающихся сфер [66], анализ межмолекулярных взаимодействий по методу молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [68], определение типа координации лигандов и кристаллохимических формул соединений по систематике Сережкина [43, 44], расчет электронодонорной способности атомов кислорода метакрилат-ионов по правилу 18 электронов для комплексов уранила [35, 36].

### 2.2. Характеристика исходных реагентов

В качестве исходных реагентов для синтеза комплексных соединений уранила использовали оксид урана(VI), метакриловую кислоту (Hmac), гидроксиды лития, натрия, рубидия, таллия и цезия, оксиды свинца, кобальта или цинка, карбонаты кальция, магния, стронция или бария, диметилацетамид (Deaa), диметилформаид (Dmfa), N,N-диметилкарбаид (Dmur), тетраметилкарбаид (Tmur), диметиламин, диэтиламин, нитрат гуанидиния, дифенилгуанидин и хлорид триэтилбензиламмония.

Синтез оксида урана(VI) осуществляли в 2 стадии по методике [89]. На первой стадии осаждали гидрат пероксида уранила действием концентрированного пероксида водорода на раствор нитрата уранила. После проверки на полноту осаждения отфильтровывали осадок на фильтре Шотта и промывали водой до отрицательной реакции на нитрат-ион. Затем прокаливали полученный пероксид до образования  $UO_3$ . Прокаливание осуществляли 2 часа при  $300^\circ C$  и 1 час при  $350^\circ C$ . Состав оксида урана(VI) подтверждали с помощью ИК спектроскопии и химического анализа на содержание урана. По данным химического анализа установленная массовая доля урана равна 84.7 % (вычисленное значение - 85.6 %).

Остальные использованные реактивы были квалификации не ниже «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки

### 2.3. Синтез метакрилатсодержащих комплексов уранила

Синтез монокристаллов соединений проводили изотермическим испарением растворов. В качестве растворителей использовали воду, водно-спиртовые и водно-ацетоновые смеси. В табл. 3 указаны исходные реагенты, их мольные соотношения и состав образующихся комплексов. Кристаллическую фазу отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре Шотта под вакуумом и высушивали просасыванием воздуха через вещество на фильтре в течение нескольких часов. При солнечном освещении в присутствии оксида урана(VI) происходит быстрая и необратимая полимеризация метакриловой кислоты, проявляющаяся в помутнении водного раствора и последующем образовании гелеобразного продукта. Этот факт согласуется с данными работы [90], в которой установлено, что в водном растворе в присутствии нитрата уранила облучение видимым светом вызывает фотохимическую реакцию полимеризации метакриловой кислоты, скорость которой пропорциональна интенсивности света и концентрации ионов уранила. Поэтому для предотвращения процесса полимеризации все синтезы проводили в сосудах, окрашенных в черный цвет.

Таблица 3. Состав и некоторые условия синтеза метакрилатных комплексов уранила\*

№	Состав	Реагенты	Мольные соотношения
I	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac}$	1 : 8
II	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac} : \text{Dmur}$	1 : 10 : 20
III	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac} : \text{Tmur}$	
IV	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}]$	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] : \text{Deaa}$	1 : 5

V	[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·Dmfa]	UO <sub>3</sub> : Hmac : Dmfa	1 : 10 : 15
VI	[Li(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·2Hmac	UO <sub>3</sub> : R <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Hmac = R = Li или Na	1 : 2 : 16
VII	Na[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O		
VIII	Rb[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]	UO <sub>3</sub> : RCl : Hmac R = Rb, Tl или Cs	1 : 2 : 16
IX	Tl[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]		
X	Cs[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]		
XI	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	UO <sub>3</sub> : CoCO <sub>3</sub> : Hmac	1 : 3 : 16
XII	{Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> }	UO <sub>3</sub> : CaCO <sub>3</sub> : Hmac	1 : 2 : 16
XIII	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : R(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Hmac R = Zn или Mg	1 : 1 : 8
XIV	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O		
XV	Sr <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·26H <sub>2</sub> O	UO <sub>3</sub> : RO : Hmac R = Sr или Ba	1 : 2 : 16
XVI	Ba <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·26H <sub>2</sub> O		
XVII	PbUO <sub>2</sub> (mac) <sub>4</sub>	UO <sub>3</sub> : PbO : Hmac	
XVIII	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]	UO <sub>3</sub> : (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl : Hmac	1 : 5 : 10
XIX	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]	UO <sub>3</sub> : (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl : Hmac	
XX	Bz(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]	UO <sub>3</sub> : Bz(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NCl : Hmac	
XXI	C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]	UO <sub>3</sub> : C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> : Hmac	1 : 2 : 10
XXII	(PhNH) <sub>2</sub> CNH <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·0.5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	UO <sub>3</sub> : (PhNH) <sub>2</sub> NH : Hmac	

\*Hmac = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)COOH, mac = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)COO<sup>-</sup>, Dmur = CONH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Tmur = CO(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Deaa = CH<sub>3</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Dmfa = HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>.

Для получения **I** к 0.30 г (1.05 ммоль) оксида урана(VI) приливали 30 мл водного раствора метакриловой кислоты (0.72 г, 8.38 ммоль). Полученный водный желтый раствор оставляли в темном месте для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 4 суток образовывались желтые призматические кристаллы, которые по данным химического анализа имели состав UO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Найдено, (U) %: 49.6; вычислено, (U) %: 50.00.

Для получения **II** к 20 мл водного раствора метакриловой кислоты (0.60 г, 7 ммоль) при нагревании добавляли 0.20 г (0.7 ммоль) оксида урана(VI). После полного растворения последнего в раствор добавляли кристаллический диметилкарбамид CONH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.23 г, 14 ммоль). Мольное соотношение реагентов составляло 10 : 1 : 20. Через 5–6 сут

образовывались желтые кристаллы  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmuf}$ . По результатам химического анализа: найдено (%): U, 41.6; вычислено, (%): U, 41.61.

При замене в предыдущем синтезе диметилкарбамида на тетраметилкарбамид  $\text{CO}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$  (1.35 г, 14 ммоль) получали  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmuf}$  (III). По результатам химического анализа: найдено (%): U, 42.7; вычислено, (%): U, 42.81.

К водно-спиртовому (1 : 1 по объему) раствору дигидрата метакрилата уранила (0.22 ммоль, 0.10 г), полученного взаимодействием оксида урана(VI) с метакриловой кислотой, добавляли диэтилацетамид (Deaa) (1.10 ммоль, 0.13 г). Полученный раствор оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре. Через 3–4 дня формировались желтые кристаллы состава  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}$  (IV) (найдено (%): U, 42.6; вычислено (%): U, 42.9), выход – 72%.

К водно-спиртовому (1 : 1 по объему) раствору, содержащему метакриловую кислоту (3.50 ммоль, 0.300 г) и диметилформаид (Dmfa) (5.25 ммоль, 0.383 г), добавляли  $\text{UO}_3$  (0.35 ммоль, 0.150 г) и оставляли в затемненном месте до полного растворения. Из полученного раствора через 4–5 суток выделялись желтые кристаллы состава  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}$  (V) (найдено (%): U, 46.0; вычислено (%): U, 46.4), выход – 67%.

Кристаллы VI-X получали из растворов оксида урана(VI) (0.35 ммоль, 0.100 г) в водном растворе метакриловой кислоты (5.60 ммоль, 0.48 г), куда затем добавляли навески карбонатов лития (0.35 ммоль, 0.026 г) или натрия (0.349 ммоль, 0.037 г), хлоридов рубидия (0.07 ммоль, 0.085 г), цезия (0.07 ммоль, 0.118 г) или таллия (0.07 ммоль, 0.168 г). Стоит отметить, что растворимость хлорида таллия повышалась именно из-за присутствия в растворе катиона уранила и метакрилат-ионов. Желтые призматические кристаллы VI-X были получены из растворов в течение 1 недели. Только соединение IX не образовывало монофазный образец, хотя было

предпринято несколько попыток получить чистую фазу. Выход реакции (по U): 32% (VI), 29% (VII), 46% (VIII), 55% (X).

Навеску  $\text{CoCO}_3$  (1.575 ммоль, 0.1875 г) растворяли в водном растворе метакриловой кислоты (8.40 ммоль, 0.723 г) при нагревании на водяной бане до полного прекращения выделения углекислого газа и к полученному раствору добавляли  $\text{UO}_3$  (0.525 ммоль, 0.150 г). При изотермическом упаривании полученного раствора при комнатной температуре в течение 4–5 дней образуются бордово-призматические кристаллы **XI**. Выход 75%. По результатам химического анализа: найдено (%): U, 34.3; вычислено, (%): U, 34.97.

Навеску  $\text{CaCO}_3$  (1.05 ммоль, 0.105 г) добавляли в водно-спиртовой раствор метакриловой кислоты (8.40 ммоль, 0.723 г) и смесь нагревали до полного прекращения выделения углекислого газа, после чего добавляли  $\text{UO}_3$  (0.525 ммоль, 0.150 г). Полученный раствор подвергали изотермическому упариванию при комнатной температуре. Примерно через 5 дней образовывались желтые кристаллы **XII**. Выход составил около 60%. По результатам химического анализа: найдено (%): U, 41.9; вычислено (%): U, 42.27.

Комплексы **XIII** и **XIV** синтезировали из водных растворов. Нитрат уранила (0.199 ммоль, 0.100 г) смешивали с гексагидратами нитратов магния (0.200 ммоль, 0.52 г) или цинка (0.200 ммоль, 0.60 г). Смесь растворяли в водном растворе метакриловой кислоты (1.593 ммоль, 0.137 г). Желтые кристаллы формировались через 3-5 дней. По результатам химического анализа для XIII: найдено (%): U, 36.8; вычислено (%): U, 37.1. Для XIV: найдено (%): U, 35.7; вычислено (%): U, 35.9.

Для получения **XV** и **XVI** в качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), метакриловую кислоту и оксиды стронция или бария. Оксид стронция (0.70 ммоль, 0.073 г) растворяли в 10 мл водного раствора метакриловой кислоты (5.6 ммоль, 0.48 г). В раствор добавляли оксид

урана(VI) (0.35 ммоль, 0.100 г) и нагревали на водяной бане до полного растворения. Полученный желтый раствор оставляли в темном месте для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 6–7 дней образовывались желтые призматические кристаллы. Найдено (%): U – 34.4; вычислено (%): U – 34.69. При замене оксида стронция на оксид бария (0.7 ммоль, 0.107 г) был получен XVI. Найдено (%): U – 33.2; вычислено (%): U – 33.50.

Для синтеза XVII навеску оксида свинца(II) (0.7 ммоль, 0.32 г) растворяли в водном растворе Hмас (5.6 ммоль, 0.96 г), к которому затем добавляли навеску UO<sub>3</sub> (0.35 ммоль, 0.100 г). Раствор оставляли при комнатной температуре для изотермического испарения. Через 4–5 суток выпадали желтые кристаллы. Найдено (%): U – 28.8; вычислено (%): U – 28.57. Выход 54%.

Кристаллы XVIII и XIX получали из водно-ацетонового (2 : 1 по объему) раствора метакриловой кислоты (5.25 ммоль, 0.450 г), UO<sub>3</sub> (0.525 ммоль, 0.150 г) и хлорида диметиламмония (2.625 ммоль, 0.210 г) или хлорида диэтиламмония (2.625 ммоль, 0.287 г). Использование ацетона в качестве дополнительного растворителя позволило решить проблему стеклования растворов. Через 7–8 дней изотермического испарения раствора выпадали желтые кристаллы. По результатам химического анализа для XVIII: найдено (%): U, 44.2; вычислено (%): U, 44.3. Для XIX: найдено (%): U, 42.3; вычислено (%): U, 42.4.

Для получения соединения XX использовали оксид урана(VI), метакриловую кислоту и бензилтриэтиламмоний хлорид. В водно-спиртовом растворе (1 : 1 по объему) метакриловой кислоты (5.25 ммоль, 0.450 г) растворяли UO<sub>3</sub> (0.525 ммоль, 0.150 г) и присыпали навеску четвертичной аммониевой соли (2.625 ммоль, 0.597 г). Раствор оставляли при комнатной температуре для изотермического испарения. Через 5–6

суток выпадали желтые кристаллы. По результатам химического анализа: найдено (%): U, 35.1; вычислено (%): U, 35.3.

Кристаллы **XXI** и **XXII** получены из водно-спиртового раствора (1 : 1 по объему) метакриловой кислоты (3.50 ммоль, 0.300 г), в котором растворяли навеску оксида урана(VI) (0.35 ммоль, 0.15 г). После полного растворения добавляли навеску нитрата гуанидиния (XX) (0.70 ммоль, 0.085 г) или дифенилгуанидина (XXI) (0.70 ммоль, 0.192 г). В результате изотермического испарения раствора через 4-6 суток образовывались желтые кристаллы. По результатам химического анализа для XXI: найдено (%): U, 43.0; вычислено (%): U, 43.2. Для XXII: найдено (%): U, 33.8; вычислено (%): U, 33.9.

#### 2.4. ИК спектроскопическое исследование синтезированных комплексов

Результаты изучения полученных соединений методом инфракрасной спектроскопии представлены в табл. 4. На рис. 13-17 представлены спектры соединений. Антисимметричному валентному колебанию уранильной группировки во всех спектрах отвечают колебания в диапазоне 922 – 942 см<sup>-1</sup>.

В спектре I наблюдается значительное понижение частоты  $\nu_{as}(\text{COO})$  вплоть до значений  $\nu_s(\text{COO})$ , в результате чего валентным колебаниям карбоксильной группы метакрилата уранила отвечает одна широкая полоса при 1504–1440 см<sup>-1</sup>. Одной из причин редкого случая наложения антисимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы является, по-видимому, участие атома кислорода метакрилат-иона в прочных межмолекулярных ВС с атомами водорода молекулы воды (табл. 4). Понижение частоты колебания  $\nu(\text{C=O})_{\text{амид}}$  до 1638 и 1620 см<sup>-1</sup> в спектрах комплексов II и III по сравнению с поглощением соответственно при 1655 и 1644 см<sup>-1</sup> в ИК спектре свободных амидов свидетельствует о координации

к атому урана молекул  $D_{\text{ur}}$  и  $T_{\text{ur}}$  атомом кислорода. В ИК спектрах соединений IV и V она понижена со значений поглощения в ИК-спектрах свободных  $\text{Deaa}$  и  $\text{Dmfa}$  с 1614 и 1661  $\text{cm}^{-1}$  до 1598 и 1649  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

Следует отметить, что наличие электронейтрального лиганда, содержащего связи N-H, способные вступать в образование водородных связей с аксиальными атомами кислорода уранильной группы, приводит к расщеплению уранильного колебания до значений в 917 и 926  $\text{cm}^{-1}$  (II). Подобное поведение уранильной группы показано и для метакрилатов уранила, содержащих в своем составе молекулы карбамида или метилкарбамида [91].

Основным колебаниям метакрилат-анионов в ИК спектрах полученных соединений соответствуют полосы поглощения с частотами 1480 – 1564  $\text{cm}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания карбоксильной группы), 1395 – 1441  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные валентные колебания карбоксильной группы), 1582 – 1665  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией в радикале) и 2877 – 2992  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания метильных групп). Валентные колебания  $C(sp^2)\text{-H}$ , в случае наличия в составе комплекса молекул воды, накладываются на деформационные колебания воды.



Таблица 4. Отнесение полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах соединений I – XXII\*

№	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
I	3375, 3225	-	2973, 2931	1646	-	-	1507, 1481, 1461, 1440	-	-	942
II	-	3107	2954, 2929	-	1638	-	1509, 1606	1437, 1459	1239	917, 926
III	-	3107	2954, 2927, 2886	-	1641	1620	1548	1401, 1415, 1438, 1458	1241	924
IV	-	3101	2980, 2950	-	1643	1598	1564, 1515, 1496	1459, 1438, 1419	1243	925
V	-	XXX	2959, 2930	-	-	1649	1561, 1497	1458, 1438, 1412	1243	924
VI	3391	-	2986, 2929	1708, 1661	1637	-	1518	1459, 1440	-	935
VII	3476	-	2991, 2931	1644	-	-	1514	1461, 1442	-	929
VIII	-	-	2970, 2857	-	1646	-	1509	1461, 1439	-	930
IX	-	-	2982, 2855	-	1644	-	1493	1458, 1436	-	929
X	-	-	2981, 2854	-	1643	-	1512	1461, 1439	-	928
XI	3418	-	2991, 2967, 2928	1644	-	-	1503	1461, 1440	-	931
XII	3447	-	2928	1636	-	-	1507	1458, 1438	-	930
XIII	3401	-	2992, 2856	1642	-	-	1511	1464, 1441	-	932
XIV	3497	-	2987, 2854	1645	-	-	1514	1464, 1441	-	931
XV	3452	-	2926, 2852	1646	-	-	1506	1462, 1439	-	931
XVI	3452	-	2925, 2854	1643	-	-	1505	1461, 1440	-	931
XVII	-	-	2983, 2962, 2929	-	1640	-	1551	1494, 1458, 1438, 1415	-	923
XVIII	-	3101	2980, 2877	1645, 1643	-	-	1598, 1564	1496, 1458, 1437, 1419	1239	925
XIX	-	3101	2985, 2926	1645	-	-	1511	1462, 1440	1238	930
XX	-	-	2984, 2950	1632	-	-	1582	1477, 1455, 1405, 1395	1239	915
XXI	-	3200	2977, 2927	1667	-	-	1503	1458, 1438	1238	926
XXII	-	3193	2979, 2925	1664	-	-	1519	1456, 1434	1238	919

\* Интенсивности полос не указаны, т.к. вид спектров представлен на рис. 11-15.

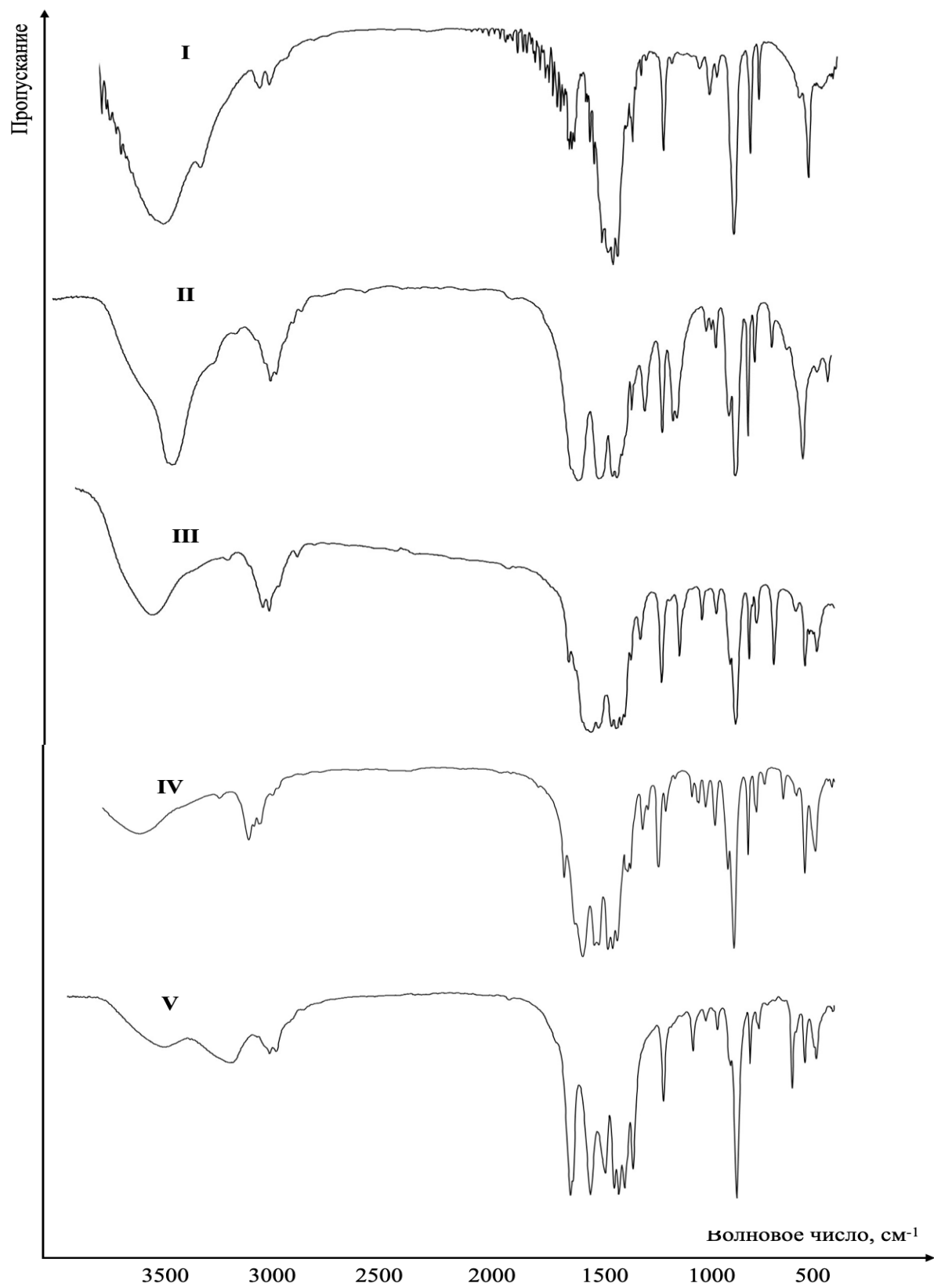


Рис. 13. ИК спектры соединений I-V.

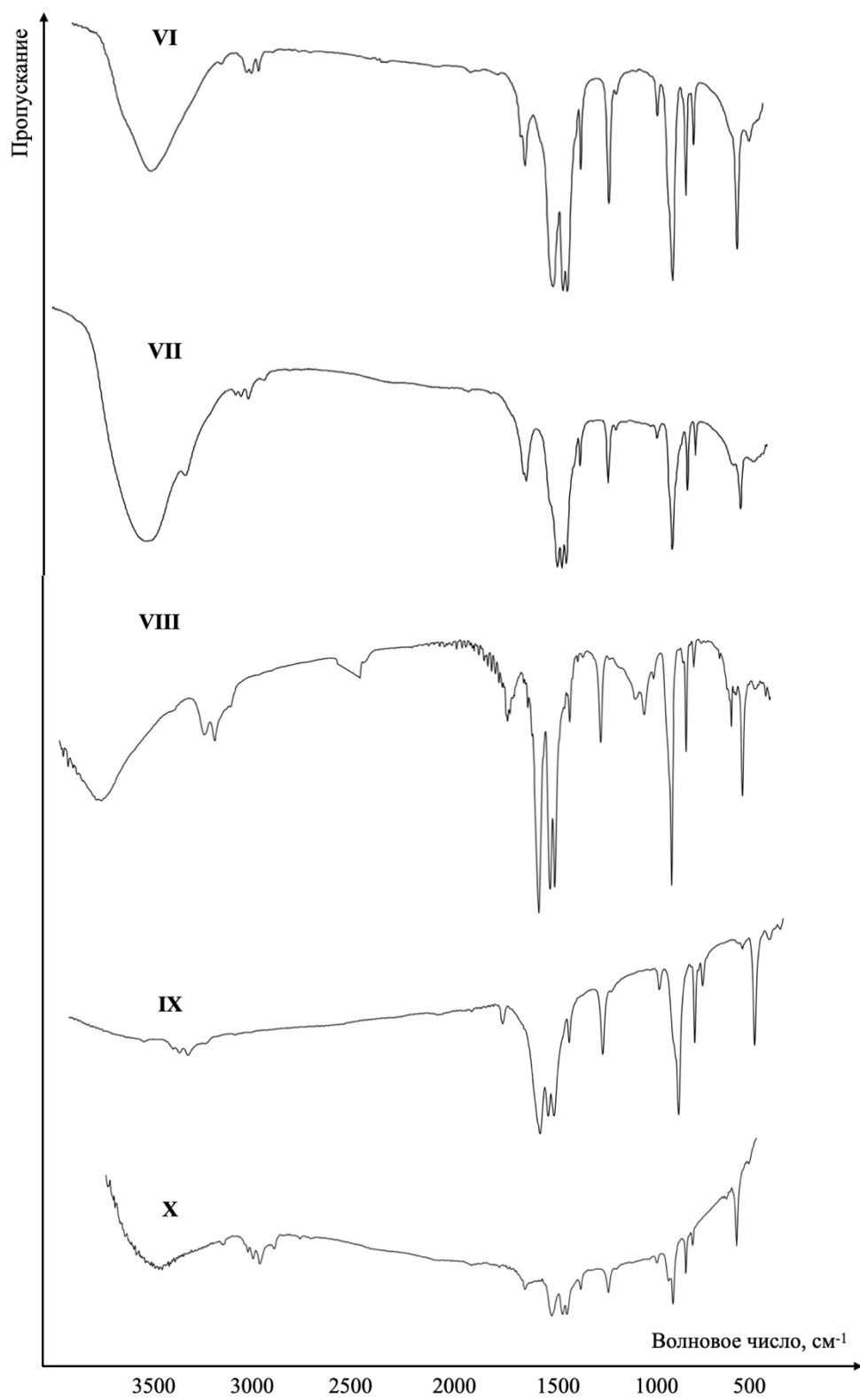


Рис. 14. ИК спектры соединений VI-X.

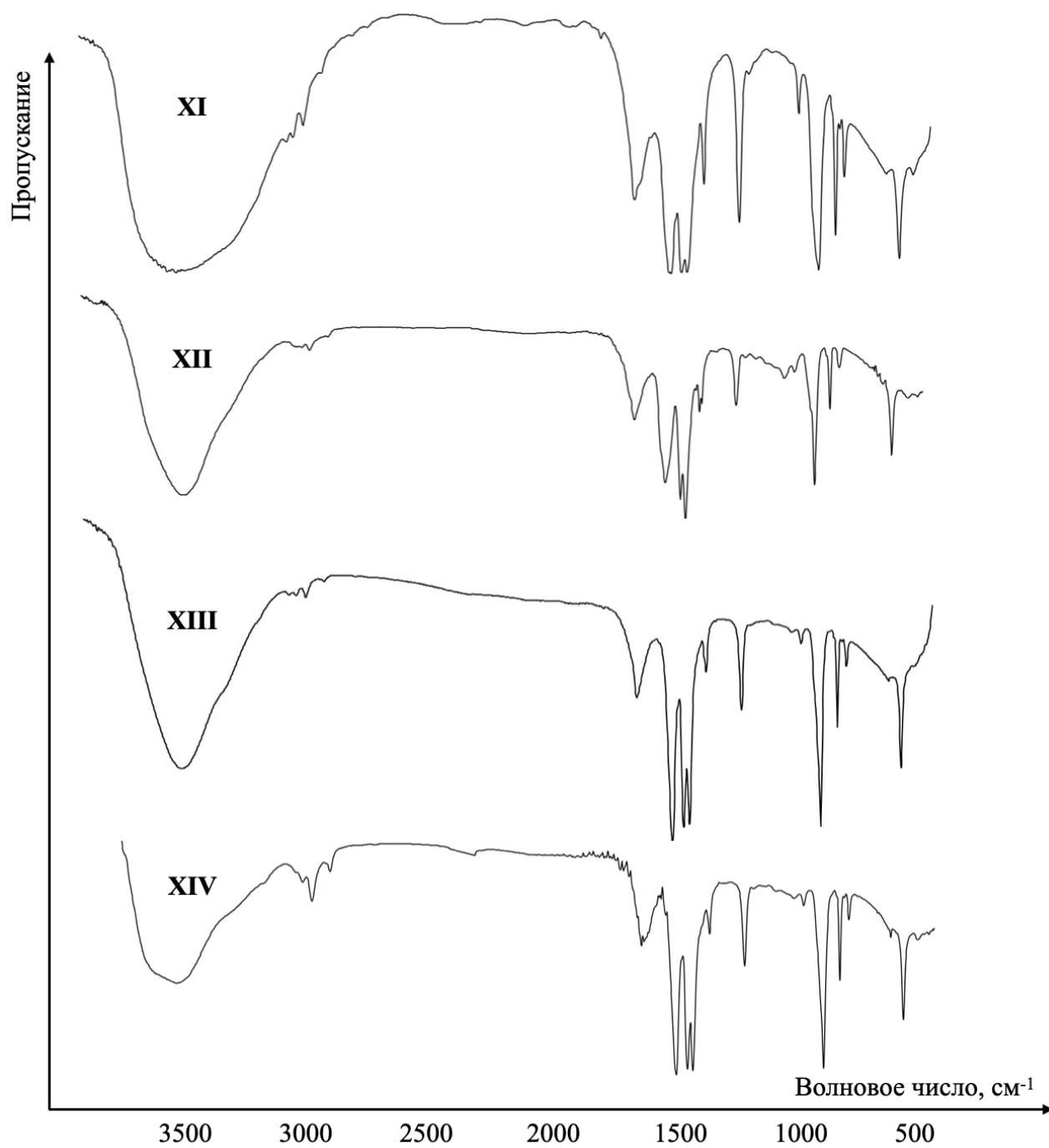


Рис. 15. ИК спектры соединений XI-XIV.

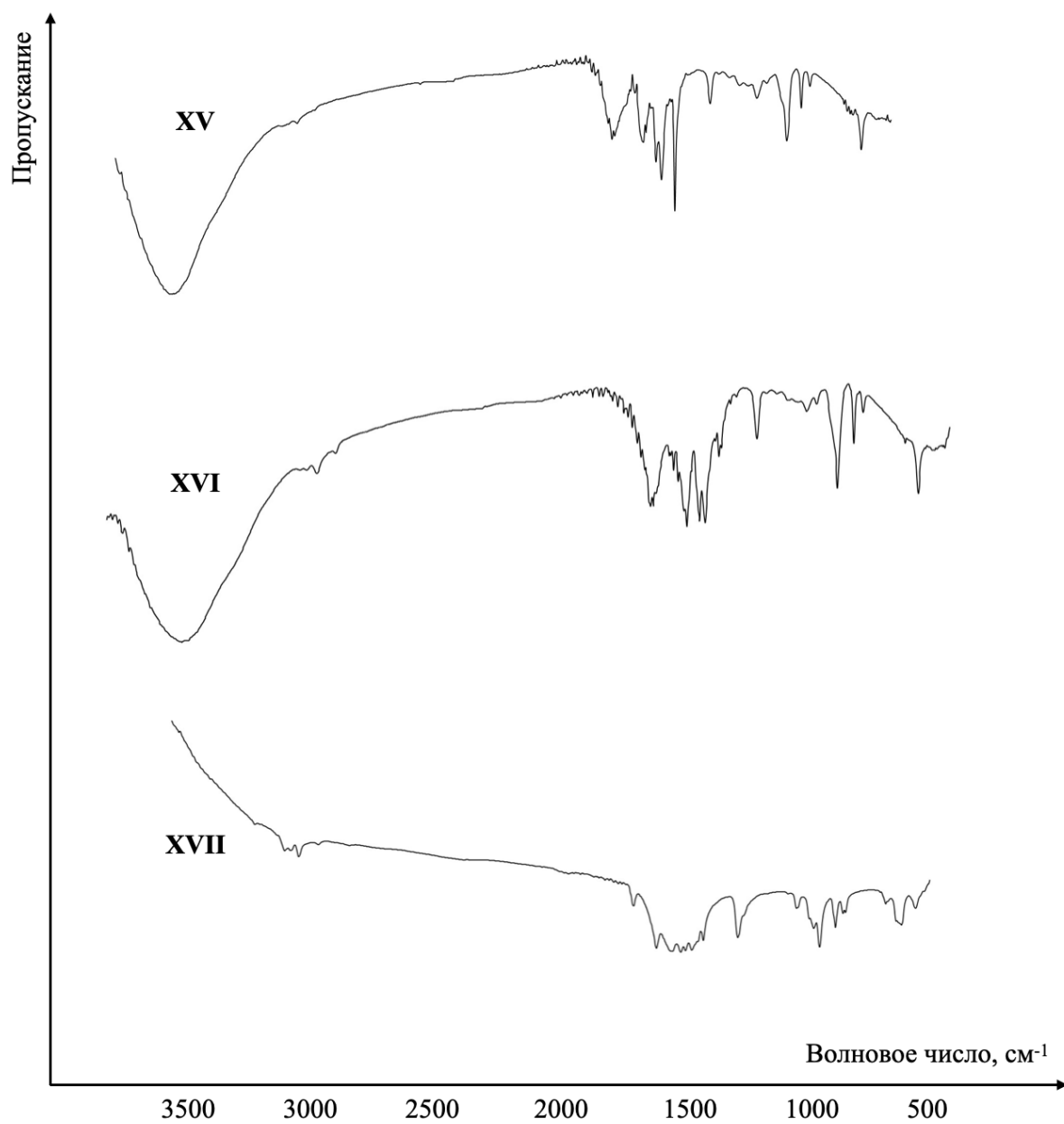


Рис. 16. ИК спектры соединений XV-XVII.

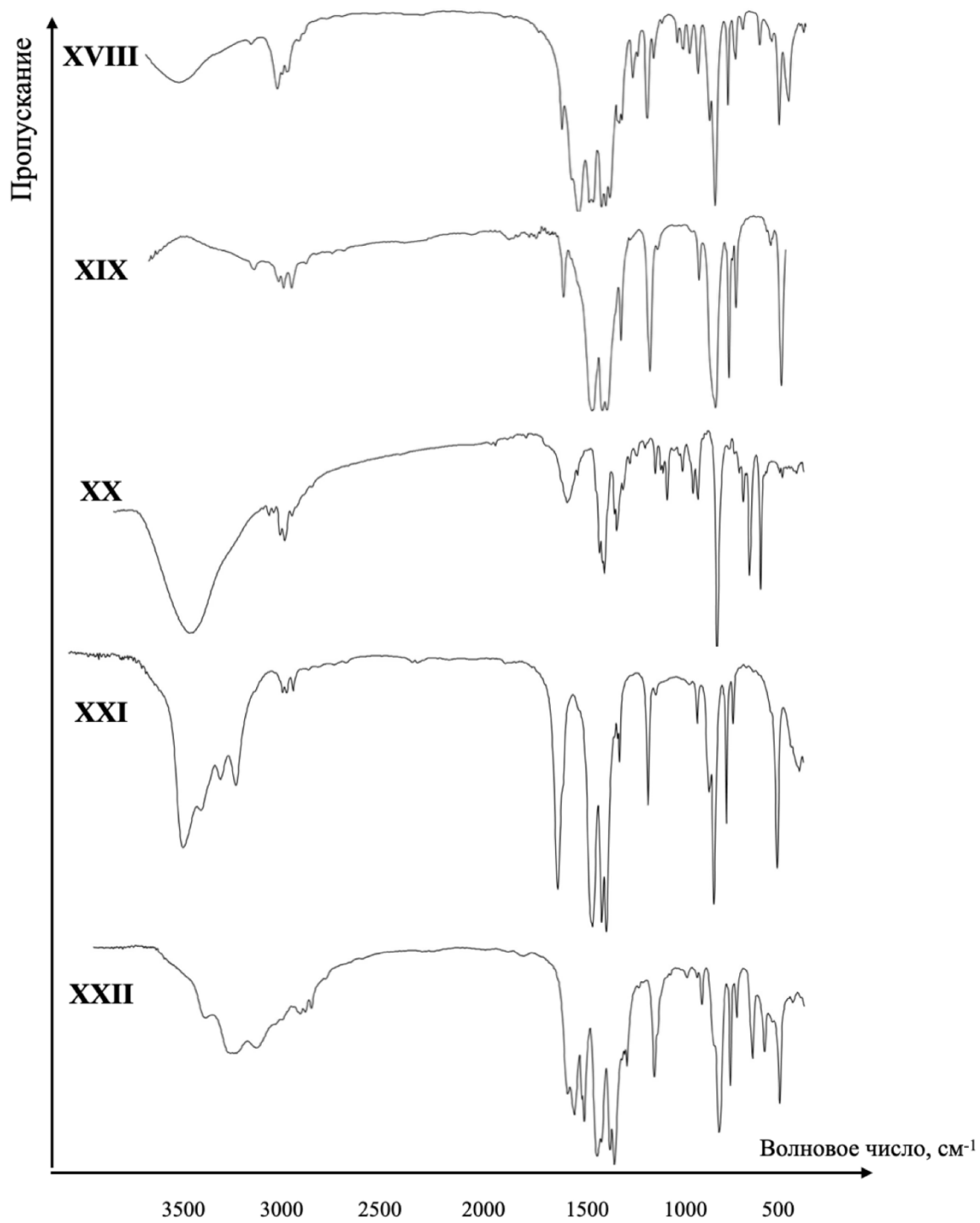


Рис. 17. ИК спектры соединений XVIII-XXII.

## 2.6. Рентгеноструктурное исследование полученных комплексов

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение всех полученных соединений. Координационные числа всех атомов в структурах I-XXII рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [66].

### 2.6.1. Кристаллические структуры $[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ (II), $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$ (III), $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}]$ (IV) и $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}]$ (V)

Кристаллы III состава  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$  представляли собой двойники с вкладом второго домена 0.1882(4) (повернут относительно первого на  $180^\circ$  вокруг направления  $[100]$ ). В структурах  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) и  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}]$  (V) группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  метакрилат-ионов разупорядочены по двум позициям с вероятностями 0.5. Атомы Н групп  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2 U_{\text{экв}}$  атома N или C для  $\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_2$  и  $1.5 U_{\text{экв}}$  атома C для  $\text{CH}_3$ . При этом уточнена ориентация всех групп  $\text{CH}_3$  метакрилат-ионов в структурах I и  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Deaa}]$  (IV), а в структуре V лишь части из них. Уточнена ориентация молекулярных лигандов Dmur в комплексе  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$  (II). Атом Н молекулы воды в структуре I локализован из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнен с изотропным температурным параметром, равным  $1.5 U_{\text{экв}}$  атома O, с которым он связан, и с наложением условий стремления расстояний O–H и H...H к величине 0.85(2) и 1.35(2) Å соответственно. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур I-V приведены в табл. 5. Координаты и тепловые параметры базисных атомов структур I - V депонированы в Кембриджский банк структурных данных под кодовыми обозначениями {1035002}, {1035001}, {1035003}, {2144780} и {2144779} соответственно. Основные геометрические параметры приведены в табл. 1-5 Приложения.





Координационный полиэдр атомов U в структуре I – гексагональная бипирамида, на главной оси которой находятся атомы кислорода уранильных групп. В экваториальной плоскости бипирамиды  $UO_8$  находятся четыре атома кислорода двух метакрилат-ионов, каждый из которых координирован к урану бидентатно-циклически с образованием четырехчленного цикла (тип координации  $B^{01}$ ), и два атома кислорода молекул воды, проявляющих монодентатный тип координации  $M^1$ . Молекулы воды находятся в транс-положении друг к другу (рис. 18). Типы координации лигандов и кристаллохимические формулы записаны по методике [43, 44]. Основная структурная единица кристалла I – centrosymmetric одноядерный комплекс  $[UO_2(mac)_2(H_2O)_2]$  (рис. 18), относящийся к кристаллохимической группе  $AB^{01}_2M^1_2$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ,  $M^1 = H_2O$ .

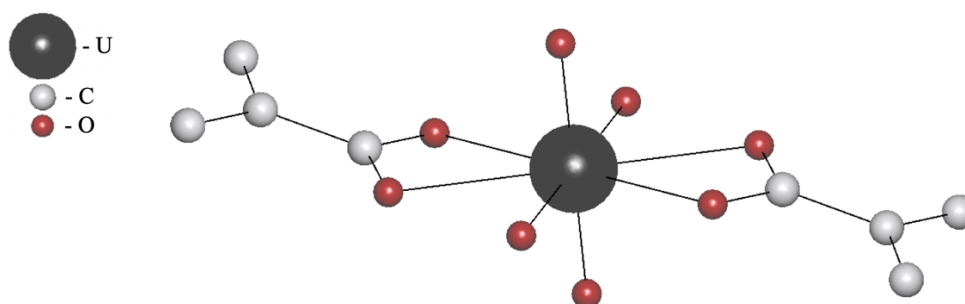


Рис. 18. Урансодержащая группировка  $[UO_2(mac)_2(H_2O)_2]$ . Атомы водорода не показаны.

Основные характеристики самых сильных водородных связей в структуре I приведены в табл. 6. Имеющиеся данные показывают, что каждая centrosymmetric молекула  $[UO_2(mac)_2(H_2O)_2]$  в структуре I участвует в образовании восьми ВС (рис. 19), причем в четырех из них она является донором протонов (атомы H молекул воды), а в остальных – их акцептором (атомы O метакрилат-ионов). Для упрощения на рис. 27

показаны только атомы фрагмента состава  $\text{UO}_8\text{H}_4$ , включающего ионы уранила, а также связанные с ними две молекулы воды и четыре атома кислорода карбоксильных групп. За счет ВС молекулы связаны в гофрированные псевдогексагональные слои, перпендикулярные направлению [010].

Таблица 6. Параметры водородных связей в структуре I

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град	$\Omega(\text{D–H})$ , %	$\Omega(\text{H...A})$ , %
	D–H	H...A	D...A			
O(3)–H(1)...O(2)	0.840(14)	1.974(16)	2.8083(16)	172(2)	32.7	19.7

\*  $\Omega$  – здесь и далее телесный угол (выражен в процентах от  $4\pi$  стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов “видна” из ядра любого из них.

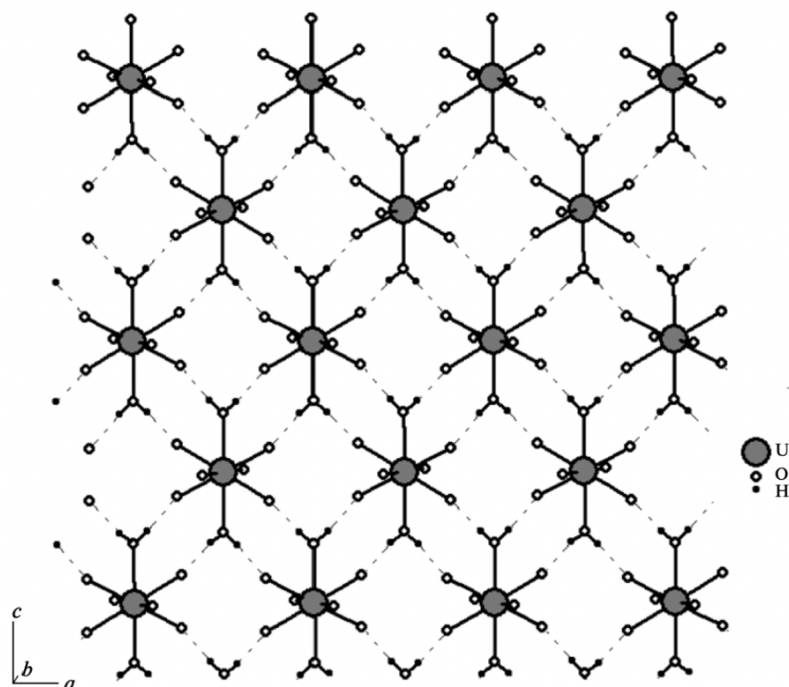


Рис. 19. Фрагмент слоя состава  $\text{UO}_8\text{H}_4$  в структуре I (не указаны атомы C и H метакрилат-ионов). Пунктиром показаны водородные связи.

Структура II включает два одноядерных урансодержащих комплекса (в соотношении 1 : 1), один из которых –  $[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{Dmur})_3]^+$  ( $\text{Q}^+$ ) – катионный, а второй –  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  ( $\text{Q}^-$ ) – анионный. КП атома урана в комплексе  $\text{Q}^+$  (рис. 20а) – пентагональная бипирамида  $\text{UO}_7$ , аксиальные позиции которой занимают атомы кислорода уранильной группы. В экваториальной плоскости ионов уранила два атома кислорода принадлежат метакрилат-иону, координированному к урану бидентатно-циклически с образованием четырехчленного цикла (тип координации  $\text{B}^{01}$ ), и три атома кислорода – трем молекулам диметилкарбамида (тип координации  $\text{M}^1$ ). В комплексе  $\text{Q}^-$  (рис. 20б) КЧ атома урана равно 8. В экваториальной плоскости гексагональных бипирамид  $\text{UO}_8$  шесть атомов кислорода принадлежат трем бидентатно-циклическим метакрилат-ионам. В итоге комплексу II отвечает кристаллохимическая формула  $\text{AB}^{01}\text{M}^1_3 + \text{AB}^{01}_3$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{mac}$ ,  $\text{M}^1 = \text{Dmur}$ .

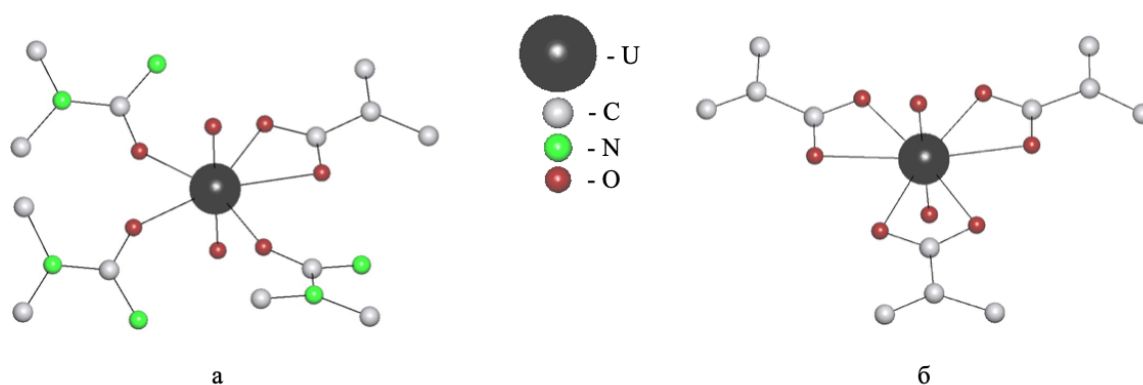


Рис. 20. Урансодержащие группировки комплекса  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5 \text{Dmur}]$ . Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

Кристаллы III-V имеют однотипное строение. Во всех трех структурах координационным полиэдром единственного независимого атома урана является пентагональная бипирамида  $\text{UO}_7$ , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ . Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два принадлежат двум бидентатно-

мостиковым метакрилат-ионам (тип координации  $B^2$ ), два входят в состав бидентатно-циклического метакрилат-иона (тип координации  $B^{01}$ ) и один – в состав молекулы амида (Tmur, Deaa или Dmfa) с монодентатным типом координации  $M^1$ . Основная структурная группировка – димеры  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$  (рис. 21), относится к кристаллохимической группе  $AB^2B^{01}M^1$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$  и  $B^2 = mac$ ,  $M^1 = Tmur$ , Deaa или Dmfa) комплексов уранила. Диоксокатионы  $UO_2^{2+}$  в структурах почти линейны (угол  $\angle O-U-O$  равен  $179.8(3)^\circ$  (III),  $179.2(5)^\circ$  (IV) и  $179.42(16)^\circ$  (V)). Уранильная группа в структурах III и V практически симметрична (расстояния  $U=O$  равны  $1.762(5)$  и  $1.768(5)$  Å для III,  $1.760(3)$  и  $1.755(3)$  Å для V), а в структуре IV для  $UO_2^{2+}$  наблюдается заметная неравноплечность:  $d(U=O) = 1.680(13)$  и  $1.735(10)$  Å.

В пяти изученных структурах объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана ( $9.35$  Å<sup>3</sup> в I,  $9.37$  и  $9.15$  Å<sup>3</sup> в II,  $9.11$  и  $9.13$  Å<sup>3</sup> в III,  $8.78$  Å<sup>3</sup> в IV,  $9.09$  Å<sup>3</sup> в V) [37, 92] в пределах погрешности совпадает со средним значением  $9.2(2)$  Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5-9$  [93].

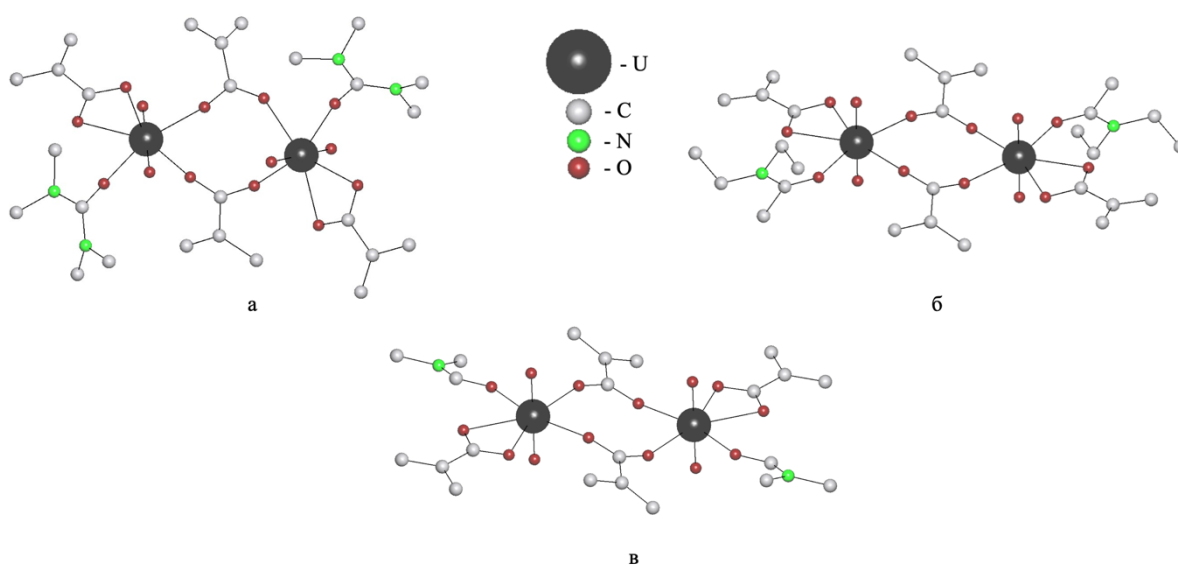


Рис. 21. Строение димеров  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$  в структурах кристаллов III (а), IV (б) и V (в). Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

Таблица 7. Параметры водородных связей\* в структурах IV и V

D–H…A	Расстояния, Å			Угол D–H…A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H…A)$ , %	Ранг грани**
	D–H	H…A	D…A				
Структура IV							
C5–H9…O2	0.990	2.728	3.508	135.91	27.78	10.38	0
C11–H14…O5	0.978	2.284	2.786	137.14	13.61	13.67	4
C10–H17…O2	0.950	2.603	3.520	162.21	14.37	12.85	0
C15–H24…O4	0.981	2.416	3.369	163.71	26.62	14.94	0
C16–H28…O3	0.948	2.608	3.519	161.13	33.23	13.26	0
Структура V							
C3–H1…O2	0.930	2.596	3.460	154.68	33.00	13.95	0
C4–H5…O1	0.960	2.796	3.609	142.98	26.68	13.20	0
C8–H9…O4	0.960	2.473	3.314	146.25	26.73	12.56	6
C9–H11…O1	0.930	2.794	3.652	153.97	33.39	10.19	0
C11–H15…O1	0.959	2.608	3.543	164.79	26.85	12.75	0
C11–H16…O2	0.960	2.625	3.465	146.29	26.66	13.73	0

\* Представлены ВС с  $H…A < 3 \text{ \AA}$ , углом  $D–H…A > 130 \text{ град.}$  и  $\Omega(H…A) > 10\%$ .

\*\* Здесь и далее ранг грани указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань.

### 2.6.2. Кристаллические структуры $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 2\text{Hmac}$ , $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{R}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ ( $\text{R} = \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$ )

В структуре  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 2\text{Hmac}$  (VI) группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  метакрилат-ионов разупорядочены по двум позициям с вероятностями 0.5. Атомы Н групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2 U_{\text{экв}}$  атома С для  $\text{CH}_2$  и  $1.5 U_{\text{экв}}$  атома С для  $\text{CH}_3$ . Атомы Н молекул воды в структурах VI и  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (VII) локализованы из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены с изотропным температурным параметром, равным  $1.5 U_{\text{экв}}$  атома О, с которым он связан, и с наложением условий стремления расстояний О–Н к величине  $0.95(2) \text{ \AA}$ . В кристаллах VII двойники учитывались с использованием инструкций HKLF 5 и BASF. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур VI, VII и  $\text{R}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$  ( $\text{R} = \text{Rb}$  (VIII), Tl (IX), Cs (X)) приведены в табл. 8. Координаты и тепловые параметры базисных атомов структур VI-X депонированы в Кембриджский банк структурных данных под кодовыми обозначениями {1515291}, {1515292}, {1515293}, {1515294} и {1515295} соответственно [94]. Основные геометрические параметры структур VI-X приведены в табл. 6-10 Приложения.

Кристаллическая структура VI построена из электронейтральных молекулярных звеньев  $\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3]\}$  (рис. 22) и сольватирующих молекул метакриловой кислоты. В таком звене один атом Li имеет тетраэдрическое окружение и связан с двумя карбоксилатными атомами кислорода двух соседних (по отношению к атому урана) метакрилат-анионов и двумя атомами кислорода двух молекул воды. Длина связи Li–O и углы  $\angle \text{OLiO}$  находятся в пределах  $1.913(6) - 1.922(6) \text{ \AA}$  и  $87.8(4) - 119.86(16)$  соответственно. Примечательно, что метакрилат-анионы в триметакрилатоуранилатном фрагменте  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  в основном плоские и

неупорядоченные, так что фрагменты C–CH<sub>3</sub> и C=CH<sub>2</sub> не могут однозначно различаться по межатомным расстояниям C–C, которые находятся в довольно узком диапазоне от 1.391(7) до 1.414(8) Å.

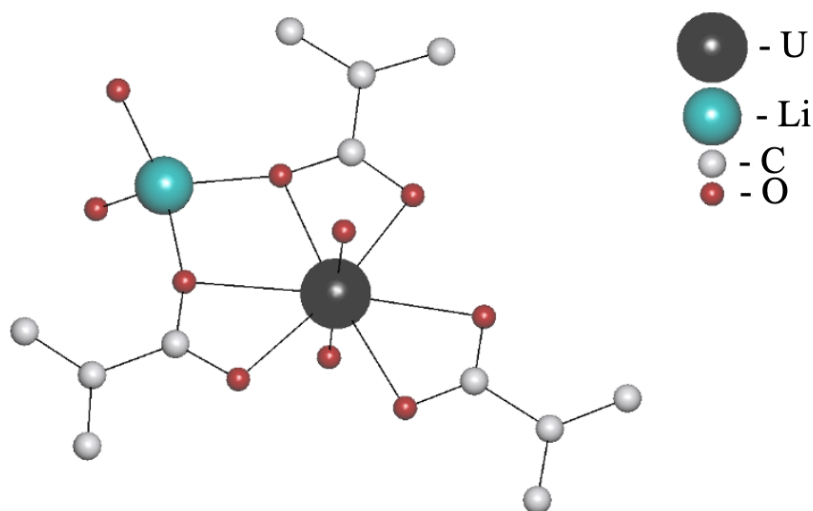


Рис. 22. Молекулярные звенья  $\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3]\}$  структуры VI.

Все метакрилат-ионы в структуре VI проявляют по отношению к атому урана бидентатно-циклический тип координации  $\text{V}^{01}$ . В результате КХФ группировки, образуемой катионом уранила и метакрилат-ионами, имеет вид  $\text{AV}^{01}_3$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{V}^{01} = \text{mac}$ . Учитывая координацию атомов лития двумя атомами кислорода двух метакрилат-анионов, меняющих свой координационный тип с  $\text{V}^{01}$  на  $\text{V}^{11}$ , КХФ молекулярного звена структуры VI имеет вид  $\text{A}'\text{M}^1_2\text{AV}^{01}\text{V}^{11}_2$ , где  $\text{A}' = \text{Li}$ ,  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{V}^{01}$  и  $\text{V}^{11} = \text{mac}$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ .

Структура VII состоит из электронейтральных цепочек, вытянутых вдоль направления  $[001]$  (рис. 23). Кристаллы VII содержат два кристаллографически независимых атома урана и два атома натрия. Каждый независимый катион уранила координирует в своей экваториальной плоскости три метакрилатных аниона, образуя комплекс  $[\text{UO}_2(\text{macr})_3]^-$ . Атомы Na1 и Na2 связаны с пятью атомами O, принадлежащими либо к двум триметакрилатоуранилатным комплексам, либо пятый атом кислорода принадлежит молекуле воды. Молекула воды

Таблица 8. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур VI – X.

Соединение	VI	VII	VIII	IX	X
Состав	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{мас})_3] \cdot 2\text{Hмас}$	$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{мас})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{мас})_3]$	$\text{Tl}[\text{UO}_2(\text{мас})_3]$	$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{мас})_3]$
Сингония	моноклиная	моноклиная	моноклиная	моноклиная	тригональная
Пр. группа, Z	$\text{C}2/\text{с}, 4$	$\text{P}2_1/\text{н}, 8$	$\text{P}2_1, 4$	$\text{P}2_1, 4$	$\text{R}\bar{3}, 12$
a, Å	9.8061(2)	8.63240(10)	11.9192(3)	11.9030(3)	17.5961(2)
b, Å	12.7995(3)	33.0471(6)	11.8775(3)	11.8478(3)	17.5961(2)
c, Å	21.7984(4)	12.7440(2)	11.9654(3)	11.9614(3)	19.7831(4)
$\beta$ , град	90.1670(10)	103.2780(10)	94.856(2)	95.1270(10)	90.00
V, Å <sup>3</sup>	2735.97(10)	3538.36(10)	1687.86(7)	1680.10(7)	5304.66(16)
$\rho_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.798	2.126	2.403	2.885	2.472
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5.995	9.238	12.515	19.239	11.240
T, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм	0.40 x 0.34 x 0.28	0.34 x 0.18 x 0.12	0.36 x 0.32 x 0.20	0.40 x 0.28 x 0.20	0.26 x 0.20 x 0.16
Число отражений: измеренных/независимых	20648/3976	35573/7982	18189/18189	59526/13747	20842/5337
R <sub>1</sub> по N <sub>2</sub>	0.0325	0.0458	0.0375	0.0207	0.0235
wR <sub>2</sub> по N <sub>1</sub>	0.0756	0.0982	0.0847	0.0391	0.0447
S	1.236	1.070	1.018	1.061	0.836



участвует в водородных связях с атомами кислорода комплексов соседней цепи. Таким образом, водородная связь соединяет цепи в объемные слои в плоскости вдоль направлений [100] и [001]. В отличие от структуры VI разупорядоченность метакрилат-анионов менее выражена. Однако четыре из шести кристаллографически разных метакрилат-анионов имеют заметную разницу в расстояниях С-С с участием концевых атомов С в пределах одного и того же аниона от 0.10 до 0.16 Å. Это позволяет различать в этих случаях метильную и метиленовую группы. Оба кристаллографических сорта атомов Na имеют координационный полиэдр в форме пентагональной бипирамиды. Координационный полиэдр Na1O<sub>5</sub> сильно искажен, что подтверждается значением D<sub>A</sub> атома натрия, равным 0.24 Å, а атом Na2 имеет менее искаженный полиэдр, на что указывает значение D<sub>A</sub>, равное 0,07 Å (рис. 24). Искажение координационного полиэдра Na1 обусловлено смещением молекулы воды относительно остальных четырех атомов кислорода из триметакрилатоуранилатных комплексов. В обоих случаях имеются почти линейные «аксиальные» фрагменты ∠ONaO (углы 175.7 и 173.7 для атомов Na1 и Na2 соответственно), включающие атомы O из двух соседних уранильных комплексов. В более равномерном координационном полиэдре Na2O<sub>5</sub> в экваториальные углы входят только атомы O комплексов уранила. С позиции высокой ионности связи Na–O предполагается образование сильно искаженных координационных полиэдров, что не подтверждается значением D<sub>A</sub> 0.06(6) Å, усредненного по 974 кристаллографически разным координационным полиэдрам NaO<sub>n</sub>, в координационных полиэдрах NaO<sub>n</sub>.

Метакрилат-ионы в структуре VII проявляют по отношению к атому урана хелатный тип координации V<sup>01</sup>. В результате КХФ группировки, образуемой катионом уранила и метакрилат-ионами, имеет вид АВ<sup>01</sup><sub>3</sub>, где А = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, V<sup>01</sup> = тас. При этом, рассматривая и координацию атомов щелочных металлов или таллия за счет атомов кислорода метакрилат-

анионов, в каждом триметакрилатоуранилатном комплексе два из трех метакрилат-ионов имеют координационный тип  $B^{11}$ , а третий –  $B^{21}$ . В результате КХФ всего комплекса имеет вид  $A'M^1AB^{21}B^{11}_2$ , где  $A' = Na$ ,  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{21}$  и  $B^{11} = mac$ ,  $M^1 = H_2O$ .

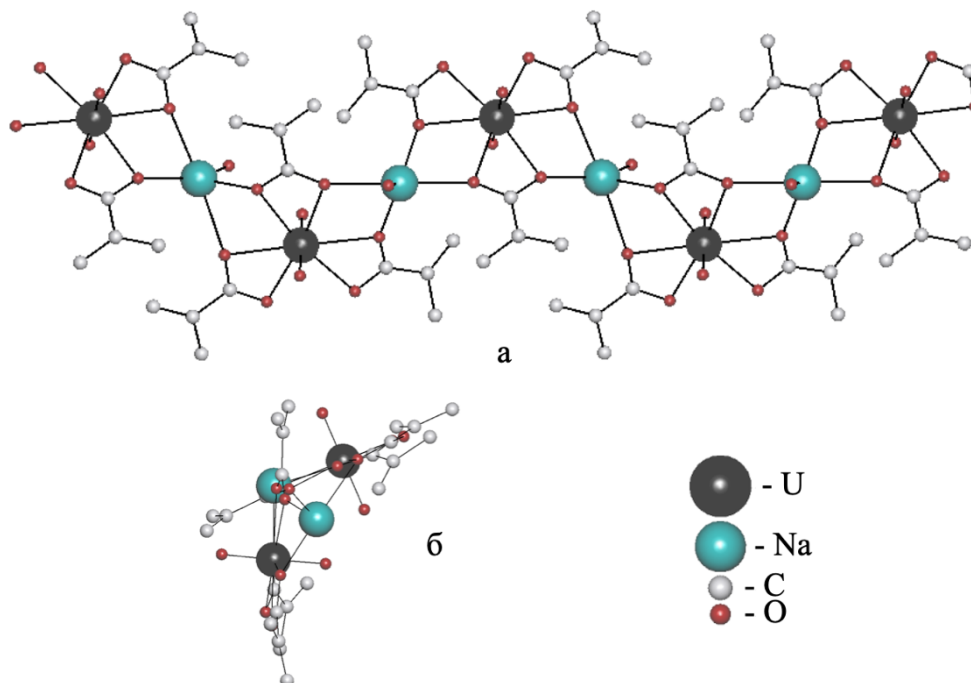


Рис. 23. Электронейтральные цепи структуры VII: а) направление  $[100]$ ; б) направление  $[001]$ .

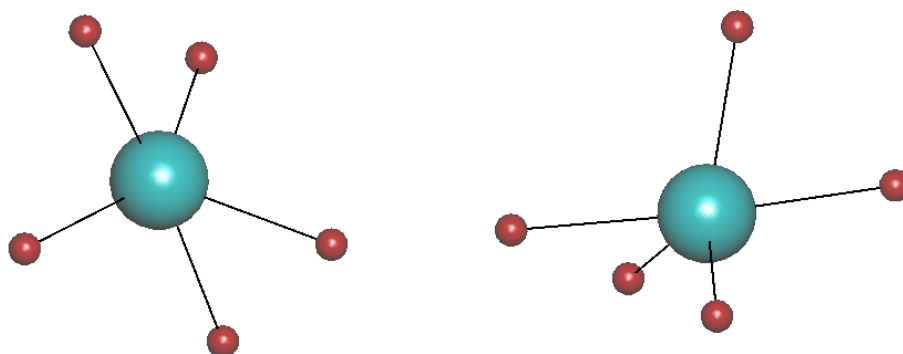


Рис. 24. Координационное окружение атомов натрия в структуре VII. Слева КП  $Na_1O_5$ , справа –  $Na_2O_5$ .

Из-за близких размеров катионов  $Rb^+$  и  $Tl^+$  структуры VIII и IX изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной пространственной группе  $P2_1$ , тогда как их аналог Cs образует структуру X в тригональной симметрии. Несмотря на разницу в симметрии, эти соединения имеют сходную структуру. В VIII-X присутствуют два кристаллографически разных атома U, оба образующих комплексы  $[UO_2(mac)_3]^-$ . Каждый такой комплекс связывает три одновалентных катиона через пары атомов O из соседних карбоксилатных групп (рис. 25). Одновалентные катионы имеют сильно искаженную октаэдрическую геометрию координационной сферы и координируются атомами O трех триметакрилатоуранилатных комплексов. Метильные и метиленовые группы в составе метакрилатных анионов отличаются различиями в длинах связей с концевыми атомами C, которые охватывают диапазон 0.04 – 0.19 Å. Однако в случаях с достаточно небольшими различиями (0.04 – 0.07 Å) стоит сделать вывод, что метакрилат-ионы разупорядочены.

По отношению к атому урана метакрилат-ионы в структурах VIII-X проявляют бидентатно-циклический тип координации  $B^{01}$ . В результате КХФ группировки, образуемой катионом уранила и метакрилат-ионами, имеет вид  $AB^{01}_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ . Дополнительные координационные возможности, которые проявляют атомы кислорода метакрилат-ионов, меняют хелатный тип координации  $B^{01}$  на бидентатный мостиково-циклический  $B^{21}$ . В результате КХФ комплексов VIII-X имеет вид  $A'AB^{21}_3$ , где  $A' = Rb, Cs$  или  $Tl$ ,  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{21} = mac$ .

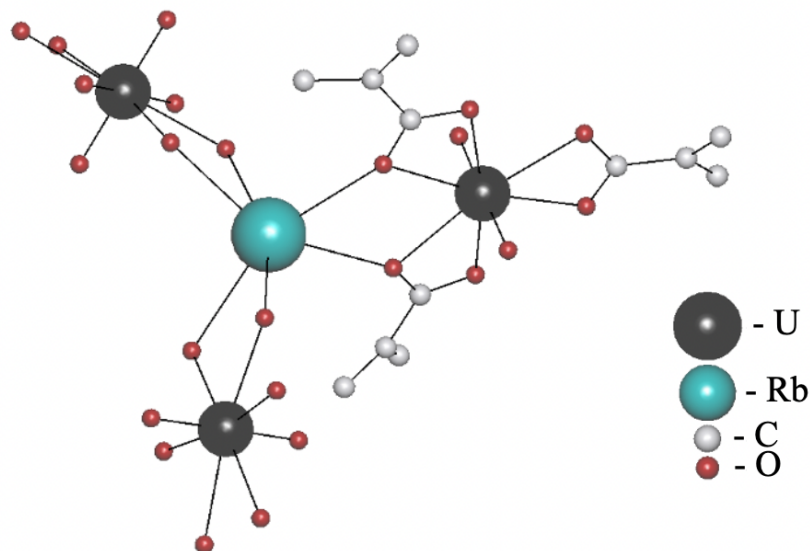
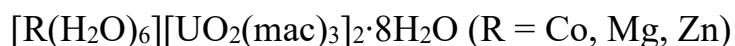


Рис. 25. Фрагмент структуры VIII.

### 2.6.3. Кристаллические структуры



В структурах  $[R(H_2O)_6][UO_2(mac)_3]_2 \cdot 8H_2O$  ( $R = Co$  (XI),  $Mg$  (XIII),  $Zn$  (XIV)) группы  $CH_2$  и  $CH_3$  метакрилат-ионов разупорядочены. Атомы H групп  $CH_2$  и  $CH_3$  размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2 U_{эКВ}$  атома C для  $CH_2$  и  $1.5 U_{эКВ}$  атома C для  $CH_3$ . Атомы H молекул воды в структуре XI не локализованы. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур XI, XIII, XIX приведены в табл. 9. Координаты и тепловые параметры базисных атомов структур XI, XIII и XIV депонированы в Кембриджский банк структурных данных под кодовыми обозначениями {2124087}, {1422977} и {1422978} соответственно [56]. Основные геометрические параметры приведены в табл. 11, 13 и 14 Приложения.

Кристаллы XI, XIII, XIV изоструктурны и содержат в своем составе по одному кристаллографическому сорту атомов урана и внешнесферного атома металла. Во всех трех случаях атом урана образует гексагональную

бипирамиду  $\text{UO}_2\text{O}_6$  (рис. 26), в которой аксиальные атомы кислорода образуют неравноплечную (1.745(4)–1.774(4) Å) и линейную (179.0(2)–179.99(12)°) уранильную группировку. В экваториальной плоскости 6 атомов кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, проявляющим бидентатно-циклический тип координации  $\text{V}^{01}$ . Урансодержащая структурная единица кристаллов: одноядерные комплексы состава  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $\text{AV}^{01}_3$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{V}^{01} = \text{mac}$ ). Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана варьируется в диапазоне 9.3 – 9.5 Å<sup>3</sup> для XI, XIII и XIV, что в пределах погрешности совпадает со средним значением 9.3(2) Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $\text{UO}_n$  при  $n = 5\text{--}9$  [93].

Таблица 9. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XI, XIII и XIV.

Соединение	XI	XIII	XIV
Формула	$[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6][[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , где R = Co(XI), Mg(XIII) или Zn(XIV)		
Сингония	Моноклинная		
Пр. группа, Z	$\text{P}2_1/n, 2$		
a, Å	6.8455(2)	6.8372(3)	6.83170(10)
b, Å	24.0652(8)	24.0780(10)	24.0405(5)
c, Å	14.0593(6)	14.1122(7)	14.0393(3)
$\beta$ , град	90.078(2)	90.328(3)	90.0090(10)
V, Å <sup>3</sup>	2316.10(14)	2323.20(18)	2305.78(8)
$\rho_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.953	1.897	1.971
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	7.417	7.064	7.611
T, К	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм	0.40 × 0.10 × 0.08	0.20 × 0.10 × 0.06	0.36 × 0.32 × 0.30
$\theta_{\text{max}}$ , град	29.999	-	34.999

Область h, k, l	$-9 \leq h \leq 9,$ $-33 \leq k \leq 33,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-9 \leq h \leq 9,$ $-33 \leq k \leq 33,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-10 \leq h \leq 11,$ $-37 \leq k \leq 38,$ $-22 \leq l \leq 22$
Число отражений: измеренных/независимых (N <sub>1</sub> ), R <sub>int</sub> /c I>1.96σ(I) (N <sub>2</sub> )	32498/6654 0.0393/5660	32473/6744 0.0872/4894	39600/10094 0.0314/8463
Число уточняемых параметров	256	255	256
R <sub>1</sub> по N <sub>2</sub>	0.0297	0.0405	0.0231
wR <sub>2</sub> по N <sub>1</sub>	0.0641	0.0846	0.0524
S	1.082	1.018	1.020
Остаточная электронная плотность (min/max), e/ Å <sup>3</sup>	-2.386/2.046	-1.685/1.813	-1.076/1.469

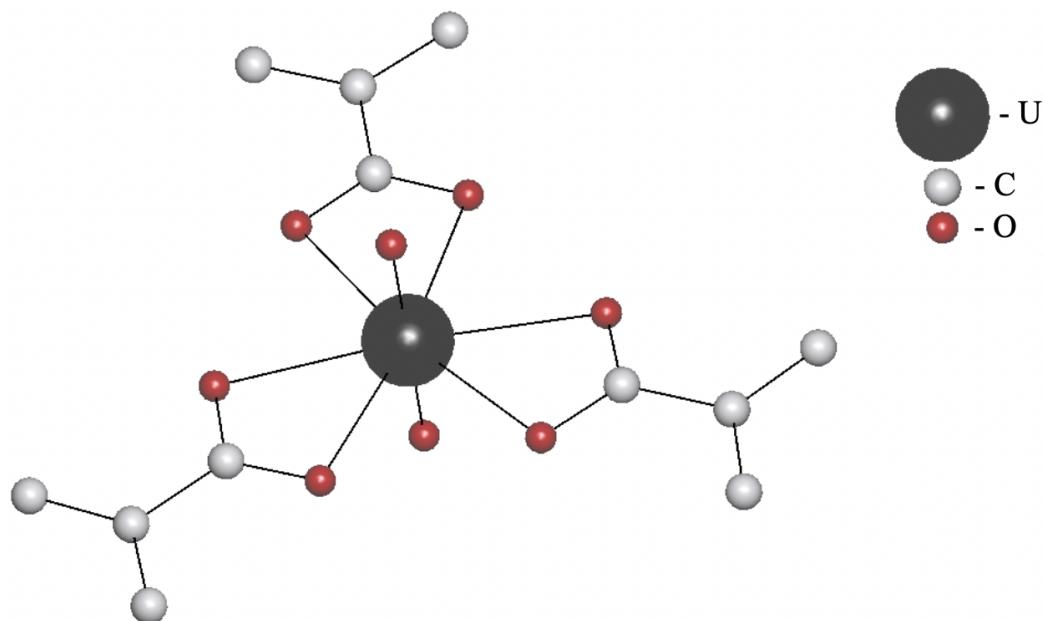


Рис. 26. Триметакрилатная группировка [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Двухзарядные катионы в структурах XI, XIII, XIV образуют centrosимметричные октаэдрические аквакомплексы [R(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (рис. 27), где R = Co, Mg или Zn. Атомы молекул воды разупорядочены, что приводит

к возникновению двух ориентаций незначительно искаженных комплексов. Из-за высокого разупорядочения атомов водорода молекул воды в трех структурах локализовать их не удалось. Длины связей R—O лежат в диапазонах 2.066–2.122 (XI), 2.049–2.076 (XIII) и 2.072–2.105 (XIV) Å, что согласуется со значениями ионных радиусов для  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с КЧ, равным 6, 0.89, 0.86 и 0.88 Å соответственно.

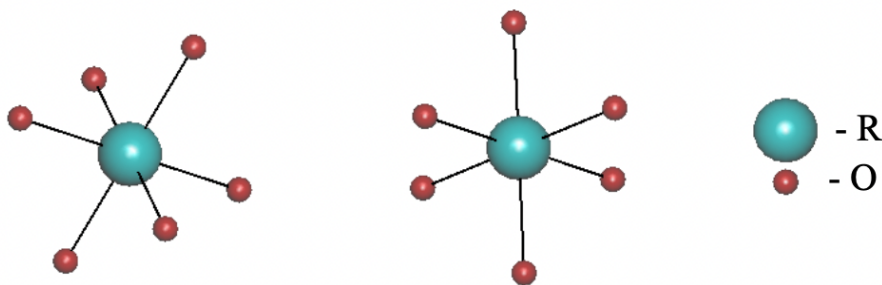


Рис. 27. Аквакомплексы с разной ориентацией  $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

#### 2.6.4. Кристаллические структуры $\text{R}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (R = Sr или Ba)

Атомы Н групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в структурах  $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (XV) и  $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (XVI) размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами. Поскольку группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в метакрилат-ионах имеют близкие размеры, в обеих структурах наблюдается их частичное разупорядочение (для двух и одного из 12 кристаллографически разных анионов соответственно в XV и XVI), при котором одна и та же позиция может быть занята как метильной группой  $\text{CH}_3$ , так и метиленовой  $\text{CH}_2$ . При уточнении этим группам была приписана заселенность 0.5, при этом метакрилат-анион становится квазисимметричным относительно зеркальной плоскости, проходящей перпендикулярно плоскости молекулы вдоль линии связи  $>\text{C}-\text{C}<$ . Атомы Н молекул воды в обеих структурах не были локализованы.

Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур XV и XVI приведены в табл. 10. Координаты и тепловые параметры базисных атомов структур XV и XVI депонированы в Кембриджский банк структурных данных под кодовыми обозначениями {1577352} и {1577353} соответственно [95]. Основные геометрические характеристики структур приведены в табл. 15 и 16 Приложения.

В структурах XV и XVI содержится по четыре кристаллографически независимых атома U(VI). КП атомов урана являются гексагональные бипирамиды  $UO_8$ , аксиальные позиции которых занимают атомы кислорода уранильной группы. В обеих структурах ионы уранила имеют практически линейное ( $\angle OUO$  находятся в пределах  $178.4 - 179.8^\circ$  (XV) и  $178.3 - 179.5^\circ$  (XVI)) и симметричное (расстояния  $U=O$   $1.764 - 1.788$  (XV) и  $1.757 - 1.780$  Å (XVI)) строение. В экваториальной плоскости гексагональных бипирамид  $UO_8$  шесть атомов кислорода принадлежат трем бидентатно-циклическим метакрилат-ионам (тип координации  $B^{01}$ , рис. 26). В XV и XVI содержится по 12 кристаллографически разных метакрилат-ионов. Двугранные углы между экваториальной плоскостью ионов уранила и плоскостями, проходящими через атомы углерода практически плоских (без учета атомов H) метакрилат-ионов, не превышают  $10^\circ$  и в среднем равны  $4(3)^\circ$  и  $5(2)^\circ$  для XV и XVI соответственно. Следует отметить, что в экваториальной плоскости бипирамид  $UO_8$  внутрixelатные углы O-U-O в XV и XVI равны соответственно  $52.5(3)^\circ$  и  $52.4(3)^\circ$ , тогда как межхелатные углы O-U-O увеличены до  $67.5(9)^\circ$  и  $67.6(7)^\circ$ . Урансодержащая структурная единица кристаллов относится к одноядерным комплексам состава  $[UO_2(mac)_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $AB^{01}_3$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ). Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана для XIII и XIV равны  $9.33$ ,  $9.42$  Å и  $9.33$ ,  $9.43$  Å соответственно, что в пределах погрешности совпадает со средним значением  $9.3(2)$  Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5-9$  [93].



В обеих структурах содержится по два кристаллографически неэквивалентных атома R (R = Sr или Ba). Атомы R1 и Ba2 имеют КЧ 8 и образуют КП в виде тригональных додекаэдров, а Sr2 реализует КЧ 7 и КП в виде искаженной пентагональной бипирамиды. В координационную сферу атомов R1 входят два атома кислорода метакрилат-ионов триметакрилатоуранилатных комплексов, содержащих атомы U4, и атомы кислорода шести молекул воды. В КП Sr1O<sub>8</sub> и Ba1O<sub>8</sub> имеются соответственно две и три молекулы воды, разупорядоченные по двум позициям. В КП атомов R2 – Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> и Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> – по двум позициям разупорядочены соответственно шесть из семи и все восемь молекул воды. Расстояния Sr–O и Ba–O находятся в интервалах 2.49 – 2.73 и 2.63 – 2.88 Å соответственно. Отметим, что аквакомплексы в виде тригональных додекаэдров [R(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (R = Sr или Ba) встречаются в структурах гидроксидов [R(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> и пероксидов [R(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>O<sub>2</sub> и недавно были зафиксированы в комплексе уранила [Ba(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Ba<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·8H<sub>2</sub>O, где C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> – (1R,3S)-(+)-камфорат-ион [96]. Следует отметить, что структура XV является первым соединением, содержащим в структуре аквакомплексы [Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>]<sup>2+</sup>.

Таблица 10. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XV и XVI

Соединение	XV	XVI
Состав	R <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ·26H <sub>2</sub> O, где R = Sr(XV) или Ba(XVI)	
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа, Z	P2 <sub>1</sub> /c, 2	P $\bar{1}$ , 2
a, Å	24.2909(8)	13.8887(7)
b, Å	13.7497(4)	14.1874(7)
c, Å	26.7629(8)	24.4512(11)
α, град	90.0	100.326(1)
β, град	100.680(1)	91.511(1)
γ, град	90.0	109.307(1)

V, Å <sup>3</sup>	8783.8(5)	4454.3(4)
ρ <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	2.076	2.140
μ, мм <sup>-1</sup>	8.657	8.218
T, К	100(2)	
Размер кристалла, мм	0.32 × 0.20 × 0.18	0.18 × 0.08 × 0.06
θ <sub>max</sub> , град	30.00	24.41
Область h, k, l	-33 ≤ h ≤ 34, -19 ≤ k ≤ 19, -37 ≤ l ≤ 37	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28
Число отражений: измеренных/независимых (N <sub>1</sub> ), R <sub>int</sub> / c I > 1.96σ(I) (N <sub>2</sub> )	89 034/25523, 0.0696/16079	29731/14080, 0.0413/9984
Число уточняемых параметров	1000	996
R <sub>1</sub> по N <sub>2</sub>	0.0421	0.0401
wR <sub>2</sub> по N <sub>1</sub>	0.0901	0.0972
S	1.002	1.049
Остаточная электронная плотность (min/max), e/ Å <sup>3</sup>	-2.749/3.295	-1.123/3.749

### 2.6.5. Кристаллические структуры {Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>} и PbUO<sub>2</sub>(mac)<sub>4</sub>

Координаты атомов Н молекулы воды в структуре {Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>} (XII) найдены с помощью процедуры CALC\_ON [97] в программном комплексе WinGX [98]. После одного цикла уточнения этих атомов с U<sub>iso</sub> = 1.5U<sub>экв</sub>(O) их координаты зафиксированы. Параметр Флэка [99] показывает правильность определения абсолютной структуры для XII. Структура XII содержит один кристаллографический атом урана, образующий координационный полиэдр UO<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в форме гексагональной бипирамиды. Уранильная группа практически линейна (179.26(10)°) и равноплечна (1.767(2) - 1.778(2) Å), а в экваториальной плоскости находятся 6 атомов кислорода трех бидентатно-циклических по отношению к атому урана метакрилат-ионов. В результате КХФ группировки,

образуемой катионом уранила и метакрилат-ионами, имеет вид  $AB^{01}_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{mac}$ . Атомы кальция образуют координационные полиэдры  $CaO_6$  в виде искаженных октаэдров. Только два атома кислорода из шести принадлежат молекулам воды, остальные же атомы (две пары O(6) и O(7)) являются атомами кислорода четырех разных метакрилат-ионов, которые содержатся в составе двух соседних комплексов  $[UO_2(\text{mac})_3]^-$ . Поэтому супрамолекулярной структурной единицей кристаллов XII можно считать трехъядерные электронейтральные комплексы  $\{Ca(H_2O)_2[UO_2(\text{mac})_3]_2\}$  с КХФ  $A'M^1_2A_2B^{01}_2B^{11}_4$  ( $A' = Ca^{2+}$ ,  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$  и  $B^{11} = \text{mac}$ ,  $M^1 = H_2O$ ), которые образованы одним катионным и двумя анионными комплексами  $Ca(H_2O)_2^{2+}$  и  $UO_2(\text{mac})_3^-$  соответственно (рис. 28). Угол  $\angle UCaU$  в таких тримерах, которые водородными связями объединены в цепи, распространяющиеся вдоль  $[001]$ , составляет приблизительно  $86^\circ$ .

Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана для XII равен  $9.43 \text{ \AA}^3$ , что в пределах погрешности совпадает со средним значением  $9.3(2) \text{ \AA}^3$ , установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5-9$  [93].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в CCDC под номером {2124088}.

Таблица 11. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XII и XVII

Соединение	XII	XVII
Состав	$\{Ca(H_2O)_2[UO_2(\text{mac})_3]_2\}$	$[PbUO_2(\text{mac})_4]$
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пр. группа, Z	$P2_12_12, 2$	$P1, 2$
a, Å	8.9635(3)	8.8492(2)
b, Å	23.8200(7)	11.0952(3)
c, Å	8.0466(2)	11.9392(3)
$\alpha$ , град	90.00	85.480(1)
$\beta$ , град	90.00	74.844(1)

$\gamma$ , град	90.00	69.905(1)
$V$ , $\text{\AA}^3$	1718.03(9)	1062.50(5)
$\rho_x$ , $\text{г/см}^3$	2.178	2.555
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	9.636	15.571
$T$ , К	100(2)	
Размер кристалла, мм	$0.36 \times 0.18 \times 0.12$	$0.32 \times 0.28 \times 0.18$
$\theta_{\text{max}}$ , град	34.996	35.00
Область $h, k, l$	$-13 \leq h \leq 14,$ $-38 \leq k \leq 38,$ $-12 \leq l \leq 12$	$-14 \leq h \leq 13,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-19 \leq l \leq 18$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{\text{int}} / c I > 1.96\sigma(I)$ ( $N_2$ )	46252/7533 0.0392/7153	22483/9270, 0.0358/7108
Число уточняемых параметров	213	275
$R_1$ по $N_2$	0.0170	0.0319
$wR_2$ по $N_1$	0.0344	0.0650
$S$	1.002	0.991
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	-1.392/1.013	-3.897/1.549

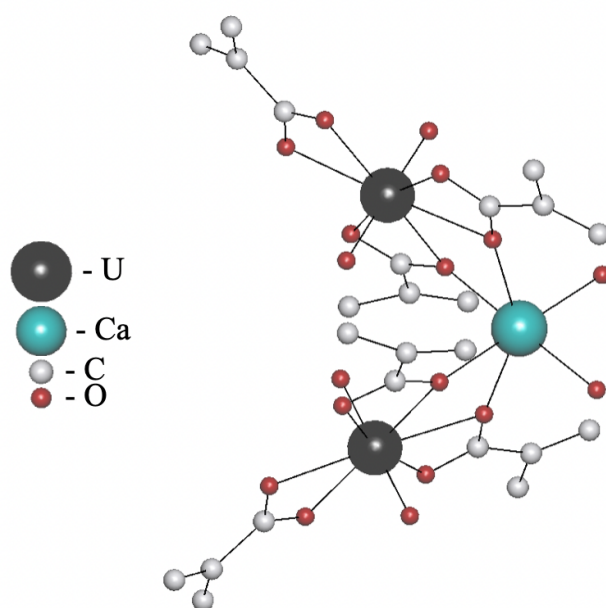


Рис. 28. Трехъядерные электронейтральные комплексы XII.

В структуре XVII один из метакрилат-ионов разупорядочен с заселенностью 0.309 и 0.691. Были определены все неводородные атомы, кроме атомов углерода метакрилат-ионов с заселенностью в 0.309. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных CCDC № 1818937. Кристаллографические данные и параметры эксперимента указаны в табл. 11.

Координационный полиэдр атома урана в XVII – пентагональная бипирамида  $UO_2O_5$  (рис. 29), в аксиальных позициях которой находятся два атома кислорода, образующих с атомом урана практически линейную и равноплечную уранильную группу ( $\angle O-U-O$  равен  $178.13^\circ$ , а расстояния  $U=O$  1.766(3) Å). В экваториальной плоскости находятся пять атомов кислорода, два из которых принадлежат одному метакрилат-иону, координированному к урану бидентатно-циклически (тип координации  $V^{01}$ ). Три других атома кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, связанным с атомом урана монодентатно (тип координации  $M^1$ ). В результате КХФ группировки, образуемой катионом уранила и метакрилат-ионами, имеет вид  $AV^{01}M^1_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $V^{01}$  и  $M^1 = \text{мас}$ . Атом свинца окружен восемью атомами кислорода, два из которых принадлежат двум разным монодентатным метакрилат-ионам, а шесть атомов попарно принадлежат трем бидентатным метакрилат-ионам (рис. 30). В структуре кристаллов один из четырех кристаллографически неэквивалентных метакрилат-ионов (включает атом C(1)) связан только с атомом урана (тип координации  $V^{01}$ ), а три других координированы одновременно и атомом урана, и атомами свинца. Метакрилат-ион, включающий атом C(5), координирован атомом свинца бидентатно, а атомом урана – монодентатно, реализуя тип координации  $V^{11}$ . Метакрилат-ионы, содержащие атомы C(9) и C(13), связаны с одним атомом свинца бидентатно, а с другим атомом свинца и одним атомом урана – монодентатно. В итоге таким метакрилат-ионам отвечает тип

координации  $V^{21}$ . Типы координации  $V^{11}$  и изомерные  $V^{21}$  обнаружены в структуре метакрилатоуранилатов впервые. Основными структурными единицами кристаллов являются цепочки  $[PbUO_2(mac)_4]$ , распространяющиеся вдоль направления  $[100]$  (рис. 31). Разная кристаллоструктурная роль четырех кристаллографически неэквивалентных метакрилат-ионов определяет кристаллохимическую формулу гетероатомных цепочек как  $A'AV^{01}V^{11}(V^{21})_2$ , где  $A' = Pb^{2+}$ ,  $A = UO_2^{2+}$ , а  $V^{01}$ ,  $V^{11}$  и  $V^{21} = mac$ . Ортогональные проекции цепочки представлены на рис. 31. Связывание цепочек в каркас происходит за счет системы водородных связей.

Объем полиэдра Вороного–Дирихле атома урана в структуре составляет  $9.1 \text{ \AA}^3$  и в пределах погрешности совпадает с установленным ( $9.3(2) \text{ \AA}^3$  [93]) для КП  $UO_n$  при  $n$  от 5 до 9. Объем ПВД атома  $Pb(II)$  равен  $16.4 \text{ \AA}^3$  и согласуется с установленным для КП  $PbO_8$  значением  $17(1) \text{ \AA}^3$  [100]. ПВД атома свинца имеет 17 граней и сложный вид из-за наличия граней, отвечающих невалентным взаимодействиям с атомами H, O и C.

Основные геометрические параметры структур XI и XVII приведены в табл. 11 и 17 Приложения.

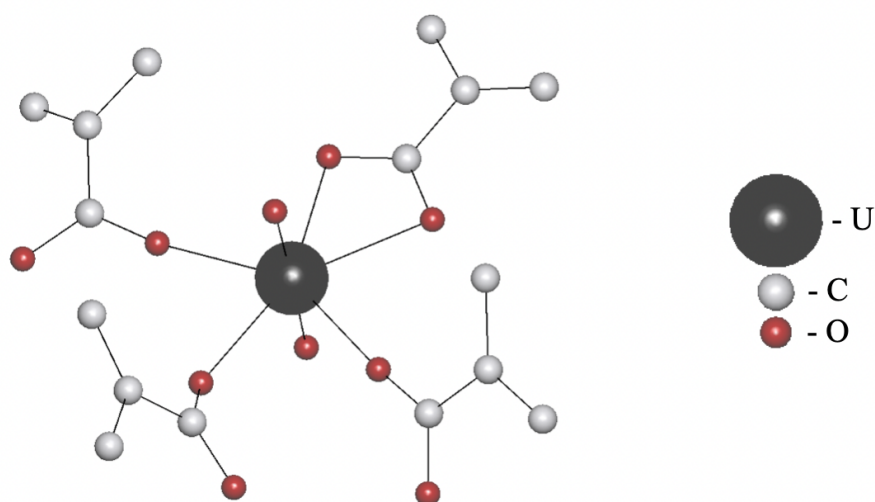


Рис. 29. Координационная сфера атома урана в XVII.

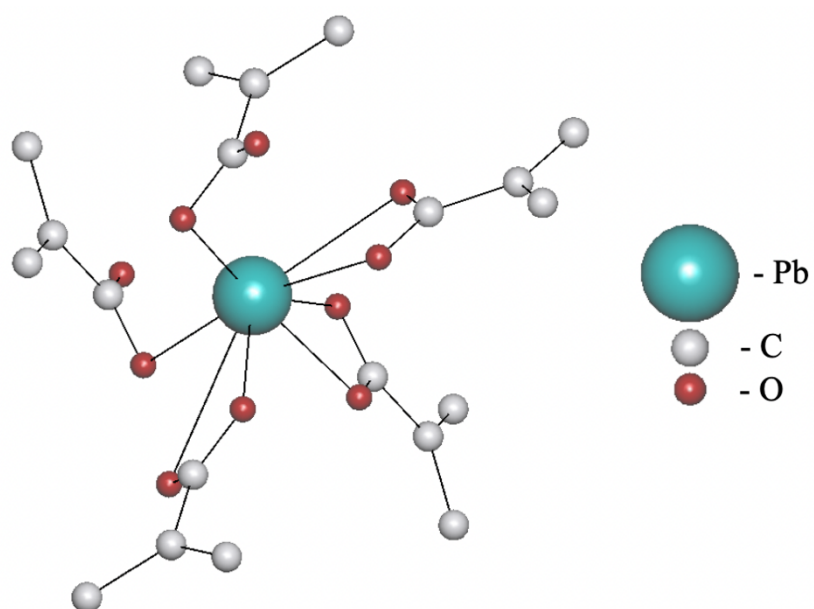


Рис. 30. Координационная сфера атома свинца в XVII.

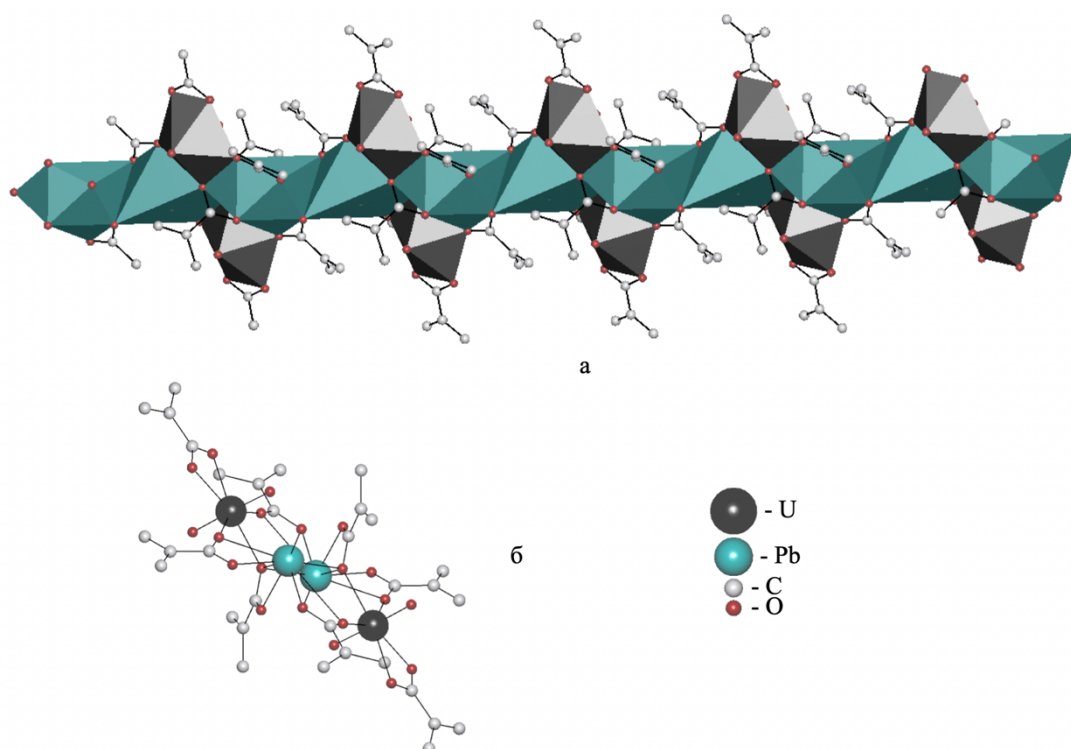


Рис. 31. Цепочки  $[\text{PbUO}_2(\text{mac})_4]$  кристаллов XVII: а) направление  $[001]$ ; б) направление  $[100]$ .

### 2.6.6. Кристаллические структуры $R_2NH_2[UO_2(mac)_3]$ ( $R = CH_3$ или $C_2H_5$ )

Атомы Н групп  $CH_2$  и  $CH_3$  соединений  $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mac)_3]$  (XVIII) и  $(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(mac)_3]$  (XIX) размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2 U_{экр}$  атома С для  $CH_2$  и  $1.5 U_{экр}$  атома С для  $CH_3$ . Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур XVIII и XIX приведены в табл. 12. Основные геометрические параметры приведены в табл. 18 и 19 Приложения.

Кристаллы XVIII и XIX содержат в своем составе по одному кристаллографическому сорту атомов урана. Атомы урана XVIII и XIX образуют гексагональную бипирамиду  $UO_2O_6$  (была представлена на рис. 26), в которой аксиальные атомы кислорода образуют практически равноплечную ( $1.755(4)$ – $1.775(4)$  Å) и практически линейную ( $178.4(3)$ – $178.64(19)^\circ$ ) уранильную группировку. В экваториальной плоскости 6 атомов кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, проявляющим бидентатно-циклический тип координации  $V^{01}$ . Урансодержащая структурная единица кристаллов - одноядерные комплексы состава  $[UO_2(mac)_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $AB^{01}_3$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ). Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана принимает значения  $9.34$  (XVIII) и  $9.32$  (XIX) Å<sup>3</sup>, что в пределах погрешности совпадает со средним значением  $9.3(2)$  Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5$ – $9$  [93].

В соединении XVIII одна из метакрилатных групп находится в статистическом расположении, что сказывается на длинах связи углерод-углерод. Две из трех групп имеют четкое разделение на группы  $C-CH_3$  и  $C=CH_2$  (длины связи различаются практически на 1 Å). В случае разупорядоченного расположения этих групп длины связи различаются слабо ( $1.398(14)$  -  $1.408(13)$  Å).



Таблица 12. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XVIII и XIX

Соединение	XVIII	XIX
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа, Z	P2 <sub>1</sub> /c, 4	Pna2 <sub>1</sub> , 4
a, Å	10.9809(3)	19.953(3)
b, Å	8.3116(2)	12.3048(18)
c, Å	20.7164(6)	8.1743(11)
β, град	97.144(2)	90.00
V, Å <sup>3</sup>	1876.08(9)	2006.9(5)
ρ <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	2.023	1.984
μ, мм <sup>-1</sup>	8.689	8.128
T, К	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм	0.36 × 0.32 × 0.40	0.30 × 0.24 × 0.16
θ <sub>max</sub> , град	29.999	34.998
Область h, k, l	-15 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 11, -29 ≤ l ≤ 29	-31 ≤ h ≤ 32, -19 ≤ k ≤ 19, -13 ≤ l ≤ 13
Число отражений: измеренных/независимых (N <sub>1</sub> ), R <sub>int</sub> /c I > 1.96σ(I) (N <sub>2</sub> )	31040/7058 0.0611/5453	34122/8708 0.0540/7586
Число уточняемых параметров	220	238
R <sub>1</sub> по N <sub>2</sub>	0.0385	0.0446
wR <sub>2</sub> по N <sub>1</sub>	0.0779	0.1034
S	1.030	1.106
Остаточная электронная плотность (min/max), e/ Å <sup>3</sup>	-1.118/2.043	-3.355/8.887

2.6.7. Кристаллическая структура  $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3[UO_2(mac)_3]$ 

В кристаллах  $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3[UO_2(mac)_3]$  (XX) атомы Н групп  $CH_2$  и  $CH_3$  размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2 U_{эКВ}$  атома С для  $CH_2$  и  $1.5 U_{эКВ}$  атома С для  $CH_3$ . Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структуры XX приведены в табл. 13. Основные геометрические параметры структуры приведены в табл. 20 Приложения.

Кристаллы XX содержат в своем составе только один кристаллографический сорт атомов урана. Атомы урана в структуре образуют гексагональную бипирамиду  $UO_2O_6$  (была представлена на рис. 26), в которой аксиальные атомы кислорода образуют практически равноплечную ( $1.773(2) - 1.779(2) \text{ \AA}$ ) и практически линейную ( $178.89(11)^\circ$ ) уранильную группировку. В экваториальной плоскости 6 атомов кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, проявляющим бидентатно-циклический тип координации  $V^{01}$ . Урансодержащая структурная единица кристаллов - одноядерные комплексы состава  $[UO_2(mac)_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $AB^{01}_3$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ). Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана принимает значение  $9.43 \text{ \AA}^3$ , что в пределах погрешности совпадает со средним значением  $9.3(2) \text{ \AA}^3$ , установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5-9$  [93].

Следует отметить, что отсутствие разупорядочения в метакрилат-ионах позволяет однозначно идентифицировать группировки  $C-CH_3$  и  $C=CH_2$  по длинам связи.

Таблица 13. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры XX

Соединение	XX
Состав	$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3[UO_2(mac)_3]$

Сингония	Ромбическая
пр. гр., $Z$	$P2_12_12_1, 4$
$a, \text{Å}$	9.7309(5)
$b, \text{Å}$	12.8624(7)
$c, \text{Å}$	21.6602(12)
$V, \text{Å}^3$	2711.0(3)
$\rho_x, \text{г/см}^3$	1.758
$\mu, \text{мм}^{-1}$	6.033
Температура, К	100(2)
Размер кристалла, мм	$0.32 \times 0.36 \times 0.40$
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	34.997
Область $h, k, l$	$-6 < h < 15$ $-20 < k < 20$ $-34 < l < 34$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{\text{int}}/ \text{с } I > 1.96 \sigma(I) (N_2)$	56161 / 11904 0.0447 / 10569
Число уточняемых параметров	320
$R_1$ по $N_2$	0.0232
$wR_2$ по $N_1$	0.0425
$S$	0.930
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0.730 / 1.046

### 2.6.8. Кристаллические структуры $C(\text{NH}_2)_3[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ (XXI) и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CNH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (XXII)

В кристаллах XXI и XXII присутствует разупорядоченность положения одного из трех метакрилат-ионов в окружении атомов урана. Атомы Н групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  соединений XXI и XXII размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2 U_{\text{ЭКВ}}$  атома С для  $\text{CH}_2$  и  $1.5 U_{\text{ЭКВ}}$  атома С для  $\text{CH}_3$ . Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур XXI и XXII приведены в табл. 14. Основные геометрические параметры структур приведены в табл. 21 и 22 Приложения.

Кристаллы XXII содержат в своем составе два кристаллографически разных сорта атомов урана, в то время как кристаллы XXI только один. Все атомы урана в структурах образуют гексагональную бипирамиду  $UO_2O_6$  (была представлена на рис. 26), в которой аксиальные атомы кислорода образуют практически равноплечную (1.745(15) - 1.758(11) (XXI) и 1.771(3) - 1.773(3) (XXII) Å) и практически линейную (178.73(17) – 180.0(3)°) уранильную группировку. В экваториальной плоскости 6 атомов кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, проявляющим бидентатно-циклический тип координации  $V^{01}$ . Урансодержащая структурная единица кристаллов: одноядерные комплексы состава  $[UO_2(mac)_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $AB^{01}_3$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ). Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана принимает значения 9.24 – 9.41 Å<sup>3</sup>, что в пределах погрешности совпадает со средним значением 9.3(2) Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5-9$  [93].

Структура XXI – первая метакрилатсодержащая структура катиона уранила с кубической кристаллической решеткой. По всей видимости это является следствием высокой симметрии органического катиона.

Таблица 14. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XXI и XXII

Соединения	XXI	XXII
Состав	$C(NH_2)_3[UO_2(mac)_3]$	$(C_6H_5NH)_2CNH_2$ $[UO_2(mac)_3] \cdot 0.5C_2H_5OH$
Сингония	Кубическая	Моноклинная
пр. гр., Z	$P2_13, 4$	Cc, 8
a, Å	12.8633(1)	36.423(4)
b, Å	12.8633(1)	9.1959(12)
c, Å	12.8633(1)	20.916(2)
β, град	90.00	123.690(5)
V, Å <sup>3</sup>	2128.42(5)	5829.1(12)

$\rho_x$ , Г/см <sup>3</sup>	1.827	1.733
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	7.664	5.621
Температура, К	100(2)	
Размер кристалла, мм	0.26 × 0.20 × 0.18	0.32 × 0.28 × 0.20
$\theta_{\max}$ , град	27.427	29.996
Область h, k, l	-16 < h < 16 -16 < k < 16 -16 < l < 16	-51 < h < 51 -12 < k < 12 -29 < l < 29
Число отражений: измеренных/независимых (N <sub>1</sub> ), R <sub>int</sub> / c I > 1.96 σ(I) (N <sub>2</sub> )	23054 / 1633 0.0705 / 5128	54966 / 9847 0.0245 / 16725
Число уточняемых параметров	77	705
R <sub>1</sub> по N <sub>2</sub>	0.0317	0.0245
wR <sub>2</sub> по N <sub>1</sub>	0.0640	0.0447
S	1.105	0.909
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	-0.515/1.258	-0.979/0.977

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1. Особенности строения метакрилатных комплексов с электронейтральными лигандами (ЭНЛ)

#### 3.1.1. Сходство и различия в строении дигидратов карбоксилатов уранила $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где Y – метакрилат-, пропионат, i-бутират или n-валерат-ионы, в зависимости от природы Y

В разделе 2.6.1. настоящей работы показано, что структура дигидрата метакрилата уранила (I) – первого синтезированного метакрилатного комплекса в химии урана(VI) – с учетом водородных связей представляет собой гофрированные псевдогексагональные слои, изображенные на рис. 19. Отметим, что слои  $\text{UO}_8\text{H}_4$  такого же строения (рис. 19) характерны для структуры стехиометрически однотипных с I дигидратов карбоксилатов уранила  $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где Y – пропионат, i-бутират [108] или n-валерат [109], а также пропионатов  $\text{NpO}_2^{2+}$  и  $\text{PuO}_2^{2+}$  [110]. Параметры слоя  $\text{UO}_8\text{H}_4$  в структуре I определяются трансляциями  $a$  и  $c$  ( $7.42 \text{ \AA} \times 10.84 \text{ \AA}$ ) и приемлемо согласуются с метрикой таких же слоев в структурах указанных карбоксилатов ( $\sim 7.6(2) \text{ \AA} \times 10.7(1) \text{ \AA}$  [110]). В структуре всех дигидратов углеводородные радикалы R карбоксилат-ионов  $\text{R-COO}^-$  примерно перпендикулярны плоскости слоя  $\text{UO}_8\text{H}_4$ : два таких радикала каждой молекулы  $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ориентированы в противоположные стороны по отношению к плоскости слоя. Поэтому расстояние между слоями  $\text{UO}_8\text{H}_4$  должно увеличиваться с ростом размера карбоксилат-иона. Имеющиеся данные согласуются с указанной точкой зрения. Так, для комплексов  $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  изменение природы карбоксилат-иона Y в ряду пропионат ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ ) – метакрилат ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^-$ ) – изобутират ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$ ) – n-валерат ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$ ) приводит к закономерному увеличению расстояния между

соседними слоями ( $\sim 7.1, 8.1, 8.3$  и  $9.2 \text{ \AA}$ ). В той же последовательности увеличивается и объем ПВД ( $V_U$ ) атомов в подрешетке, содержащей только атомы урана (табл. 15).

Таблица 15. Некоторые параметры ПВД атомов урана в U-подрешетках структуры кристаллов  $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^*$

Лиганд Y	Сайт-симметрия атомов U	$V_U, \text{ \AA}^3$	$d_{UU}, \text{ \AA}$	$d_{\text{cp}}, \text{ \AA}$	$D_A, \text{ \AA}$	$G_3$	$N_f$	КТТ
Пропионат	$C_i$	281.5	6.35–8.88	7.75	0	0.0806	14	$[4^66^8]$
Метакрилат	$C_{2h}$	326.1	6.57–8.27	9.75	0	0.0830	14	$[4^66^8]$
i-бутират	$C_i$	343.3	6.63–9.92	8.42	0	0.0831	14	$[4^66^8]$
n-валерат	$C_{2h}$	386.4	6.66–10.76	8.97	0	0.0863	14	$[4^66^8]$

\*  $V_U$  – объем ПВД атома урана в подрешетке, содержащей только атомы урана (U – подрешетка);  $d_{UU}$  – диапазон расстояний между атомами урана в ПВД,  $d_{\text{cp}}$  – среднее расстояние между ними;  $D_A$  – смещение ядра атома из центра тяжести его ПВД;  $G_3$  – безразмерный второй момент инерции ПВД;  $N_f$  – число граней ПВД; КТТ – комбинаторно-топологический тип полиэдра, в обозначениях которого цифры в строке указывают число вершин у грани, а надстрочные индексы – общее число таких граней.

Отметим, что этот объем совпадает с объемом одной молекулы  $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в структуре кристаллов. Увеличение размера карбоксилат-иона сопровождается закономерным ростом степени несферичности ПВД (для сферы  $G_3 = 0.077$ ), а также увеличением кратчайшего расстояния между атомами урана в структуре (табл. 15). Несмотря на указанные различия, в кристаллах всех обсуждаемых дикарбоксилатов  $[\text{UO}_2(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ПВД атомов имеют форму федоровского кубооктаэдра, который является наиболее распространенным типом полиэдра в U-подрешетках изученных соединений урана [111].

### 3.1.2. Влияние природы амидов (L) на особенности состава и строения комплексов, образующихся в системах $UO_2(mac)_2 - L - H_2O$

К настоящему времени изучено строение шести аддуктов (табл. 16) метакрилата уранила с органическими амидами (четыре из них синтезированы и исследованы в данной работе). Без учета внешнесферных молекул воды их можно разделить на две группы с одинаковым стехиометрическим составом:  $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5L]$ , где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид (группа **K**), и  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]$  (группа **H**), где L – тетраметилкарбамид, диэтилацетамид или диметилформамид.

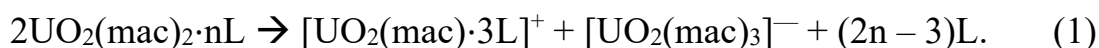
Таблица 16. Некоторые характеристики метакрилатных комплексов уранила с различными амидами

№	Соединение*	КХФ	Строение	N <sub>f</sub>	КТТ	Литература
II	$[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Dmur]$	$AB^{01}M^1_3 +$ $AB^{01}_3$	$Q^+Q^-$	14 16	$(-)4^45^46^6$ $(+)3^44^25^46^28^4$	Данная работа [37]
III	$[UO_2(mac)_2 \cdot Tmur]$	$AB^2B^{01}M^1$	Димеры	16	$3^44^25^46^28^4$	Данная работа [37]
IV	$[UO_2(mac)_2 \cdot Deaa]$	$AB^2B^{01}M^1$	Димеры	16	$3^24^65^26^17^28^3$	Данная работа [92]
V	$[UO_2(mac)_2 \cdot Dmfa]$	$AB^2B^{01}M^1$	Димеры	14	$4^66^8$	Данная работа [92]
I	$[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Meur]$	$AB^{01}M^1_3 +$ $AB^{01}_3$	$Q^+Q^-$	16 16	$(-)3^44^15^46^37^28^2$ $(+)3^44^15^46^37^28^2$	[38]
2	$[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Urea]$	$AB^{01}M^1_3 +$ $AB^{01}_3$	$Q^+Q^-$	14 15	$(-)3^24^35^36^47^18^1$ $(+)3^24^55^16^57^18^1$	[38]

\*Meur =  $CH_3NHC(O)NH_2$ , Urea =  $(NH_2)_2CO$ , КХФ – кристаллохимическая формула U-содержащих структурных единиц ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$ ,  $B^2 = mac$ ,  $M^1 = ЭНЛ.$ ),  $Q^+ = [UO_2(mac)(L)_3]^+$ ,  $Q^- = [UO_2(mac)_3]^-$ , N<sub>f</sub> - число граней ПВД (общее число валентных и невалентных контактов), КТТ - комбинаторно-топологический тип ПВД.



По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов в структуре аддуктов группы *K* содержатся два одноядерных урансодержащих комплекса (в соотношении 1 : 1), один из которых –  $[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{L})_3]^+$  ( $\text{Q}^+$ ) – катионный, а второй –  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  ( $\text{Q}^-$ ) – анионный. Таким образом, для аддуктов группы *K* характерно диспропорционирование по схеме:



Это приводит к сосуществованию в структуре кристаллов одноядерных комплексов с разным КЧ атомов U(VI) (7 и 8) и кристаллохимическими формулами  $\text{AB}^{01}\text{M}^1_3$  и  $\text{AB}^{01}_3$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{mac}$ ,  $\text{M}^1 = \text{L}$ . Диспропорционирование по схеме (1) теоретически возможно при  $n \geq 1.5$  и на практике встречается очень редко. Среди охарактеризованных к настоящему времени карбоксилатов уранила диспропорционирование по указанной схеме до сих пор установлено еще только в структуре ацетатного  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{Urea}$  [112] и двух пропионатных  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{Urea}$  [113] и  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{Meur}$  [115] кристаллов, в которых содержатся катионные и анионные комплексы, аналогичные по строению соответственно комплексам  $\text{Q}^+$  и  $\text{Q}^-$  в кристаллах группы *K*.

В структуре аддуктов группы *H* присутствуют электронейтральные димеры  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$  с кристаллохимической формулой  $\text{AB}^2\text{B}^{01}\text{M}^1$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^2$  и  $\text{B}^{01} = \text{mac}$ ,  $\text{M}^1 = \text{L}$ ) и КЧ атомов урана только 7.

Отметим, что все шесть аддуктов были получены в однотипных условиях при кристаллизации водных растворов, в которых отношение  $\text{L} : \text{U} \geq 5$ . Поэтому возникает вопрос, почему кристаллы аддуктов группы *H* построены из электронейтральных димеров  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$ , тогда как аддукты группы *K* имеют состав  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{L}]$  и содержат в структурах кристаллов одноядерные катионные  $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{L}]^+$  и анионные  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  комплексы?

Заметим, что в известных одноядерных катионах  $[\text{UO}_2(\text{mac})\cdot 3\text{L}]^+$  присутствуют амиды  $\text{L}$ , каждая молекула которых содержит соответственно две ( $\text{Dmur}$ ), три ( $\text{meur}$ ) или четыре ( $\text{Urea}$ ) связи  $\text{N-H}$ . В то же время в димерах  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2\cdot \text{L}]_2$  содержатся амиды  $\text{L}$ , в которых связи  $\text{N-H}$  отсутствуют, поскольку все атомы водорода аминогрупп замещены этильными ( $\text{Deaa}$ ) или метильными ( $\text{Dmfa}$  и  $\text{Tmur}$ ) группами. Чтобы отличать два указанных типа амидов, обозначим первые как  $\text{L}_\text{H}$ , а алкилированные как  $\text{L}_\text{C}$ . На наш взгляд, можно предположить, что разные состав и строение “димерных” (группа  $H$ ) и “мономерных” (группа  $K$ ) аддуктов обусловлены разной природой важнейших межмолекулярных водородных связей. Так, связи  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  возможны только в кристаллах, которые содержат  $\text{L}_\text{H}$ , тогда как связи  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  теоретически могут возникать во всех кристаллах благодаря наличию метакрилат-ионов в их составе. Учесть природу донорных атомов  $\text{D}$  ( $\text{N}$  или  $\text{C}$ ) позволяют двухмерные распределения  $\text{P}\Gamma = f(d)$ , которые характеризуют длину межатомных контактов  $A/Z$  в зависимости от ранга соответствующих им граней ПВД. Отметим, что ранг граней ( $\text{P}\Gamma$ ) указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань [76, 114]. Именно эта характеристика позволяет легко и однозначно различать химические связи (для них  $\text{P}\Gamma = 1$ ) и внутримолекулярные ( $\text{P}\Gamma > 1$ ) или межмолекулярные ( $\text{P}\Gamma = 0$ ) невалентные взаимодействия. Поэтому для ответа на поставленный выше вопрос, на наш взгляд, удобно использовать в качестве примеров данные для одного аддукта из представителей группы  $H$  и для одного - из группы  $K$ , содержащих амиды  $\text{R-C(O)N(CH}_3)_2$ , отличающиеся только природой группы  $\text{R}$ :  $\text{R} = \text{H}$  ( $\text{L} - \text{Dmfa}$ ) и  $\text{R} = \text{NH}_2$  ( $\text{L} - \text{Dmur}$ ).

По имеющимся данным, взаимодействиям  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  в кристаллах с  $\text{L} = \text{Dmfa}$  отвечают грани ПВД с рангом 0, 2, 4 и 6 (рис. 32а), тогда как в аддукте с  $\text{L} = \text{Dmur}$  им соответствуют контакты  $\text{H}\cdots\text{O}$  с  $\text{P}\Gamma = 0, 4$  и 6 (рис. 32б).

Существенно, что при  $\rho\Gamma = 0$  в кристаллах  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}$  и  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmug}$  самые короткие контакты  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  имеют  $d(\text{H}/\text{O}) \geq 2.47 \text{ \AA}$  (рис. 32а, 42б) и, согласно [116], все они являются слабыми водородными связями (ВС). В то же время в отличие от  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}$ , в структуре  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmug}$  имеются межмолекулярные контакты  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  с  $d(\text{H}/\text{O}) = 2.16\text{--}2.22 \text{ \AA}$  (рис. 32в), которые, в соответствии с [116], являются средними по силе ВС. Эти связи с  $\rho\Gamma = 0$  образуются в структуре  $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmug}$  именно благодаря наличию групп  $-\text{NH}_2$ , с участием которых одновременно возникают и еще более короткие внутримолекулярные контакты  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  с  $\rho\Gamma = 5$  и  $d(\text{H}/\text{O}) = 2.07\text{--}2.09 \text{ \AA}$  (рис. 32в), способствующие устойчивости катионных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{Dmug}]^+$ . Поскольку в обсуждаемых аддуктах, содержащих алкилированные амиды  $\text{L}_\text{C}$ , контакты  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  невозможны, то данные рис. 32 подтверждают, на наш взгляд, мнение о влиянии внутримолекулярных контактов  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  на образование катионов  $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{L}]^+$ , которые в конечном итоге обуславливают появление устойчивых противоионов  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ .

Описанное в литературе [112, 114, 115] строение ацетатного и пропионатных комплексов с амидами в роли ЭНЛ также подтверждает заключение о том, что наличие у молекулы органического амида связей  $\text{N}-\text{H}$  обуславливает диспропорционирование аддуктов по схеме (1) с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов.

Следует также отметить, что наличие или отсутствие взаимодействий  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  влияет не только на состав и строение рассмотренных аддуктов метакрилата уранила с амидами, но и на свойства самих амидов. Так, все упоминавшиеся амиды типа  $\text{L}_\text{H}$  (диметилкарбамид, метилкарбамид или карбамид) благодаря взаимодействиям  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  при стандартных условиях являются твердыми веществами с температурами плавления в области 103–133°C, тогда как амиды типа  $\text{L}_\text{C}$  (диэтилацетамид, диметилформамид и

тетрамethylкарбамид), в которых взаимодействия N–H...O отсутствуют, – жидкие вещества, температуры плавления которых лежат в области от -1 до -61°C.

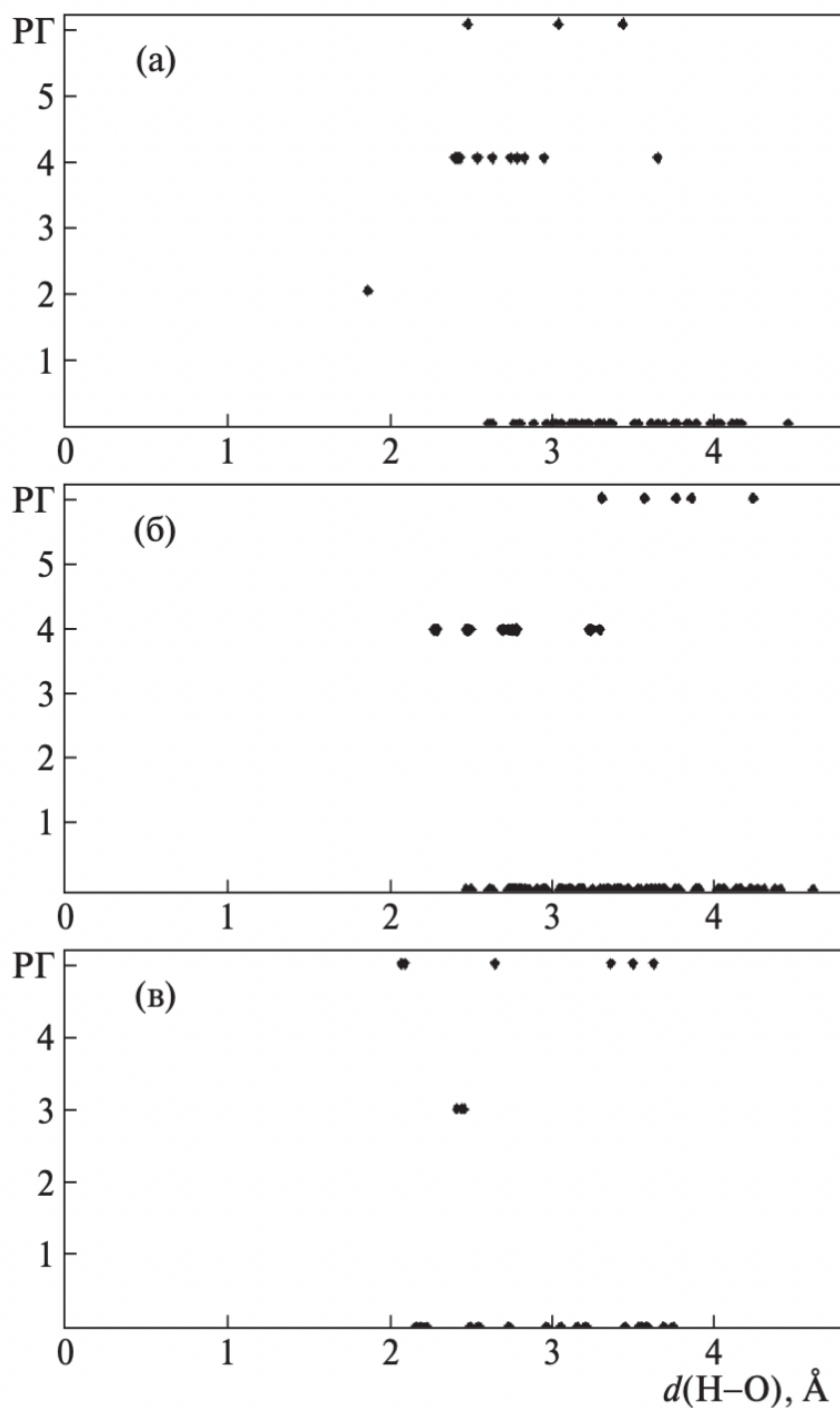


Рис. 32. Распределения  $PG = f(d(\text{H}/\text{O}))$  для контактов C–H/O в структурах кристаллов  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Dmfa}]$  (а) или  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$  (б), а также контактов N–H/O в структуре  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$  (в).

### 3.1.3. На основе правила 18 электронов расчет электронодонорных свойств ЭНЛ и определение составов устойчивых комплексов $UO_2(mac)_2 \cdot nL \cdot mH_2O$

Отметим, что с позиций правила 18 электронов (П-18) в соединениях уранила в системах  $UO_2^{2+} - mac - L - H_2O$  могут сосуществовать комплексы, различающиеся не только составом и зарядом, но и КЧ атомов U(VI), зависящим от электронодонорной способности ( $E_i$ ) атомов кислорода, образующих КП  $UO_n$ . Согласно [4, 35, 36], для любой связи  $U-O_i$  значение  $E_i = 0.18\Omega_i$ , где  $\Omega_i$  – телесный угол (в процентах от  $4\pi$  стерадиан), под которым общая грань ПВД атомов U и  $O_i$  “видна” из ядра любого из них. На основании величин  $\Omega_i$  для ПВД атомов урана в структуре I-III (табл. 1–3 Приложения) по указанному уравнению были рассчитаны значения  $E_i$  для всех кристаллографически разных связей  $U-O_i$ . Среднее значение  $E_i$ , найденное для 9 связей  $U=O$  (3.90(5) Å), совпало с величиной 3.9(1) Å установленной для более 300 аналогичных связей в структуре нитрат-, сульфат- и карбонатсодержащих комплексов уранила [4, 35, 36]. С найденным для этих же соединений средним значением  $E_i$  в 1.9(1) e- для 80 связей  $U-OH_2$  в пределах  $\sigma$  совпала характеристика аналогичной связи в структуре I (1.81 e-). Для 13 связей с бидентатно-циклическими метакрилат-ионами в среднем  $E_i = 1.70(4)$  e-, тогда как для 4 разных связей с бидентатно-мостиковыми анионами  $E_i = 2.25(8)$  e-. Для оценки электронодонорной способности атомов кислорода молекул  $Dmur$  и  $Tmur$  использовали данные для структуры II, III и ранее изученных кристаллов  $UO_2SO_4 \cdot 2Dmur$  {KANWUS} [118],  $UO_2C_2O_4 \cdot 2Dmur$  {NAJXUT} [119],  $UO_2(Tmur)_5(ClO_4)_2$  {APOCIS} [120] и  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2Tmur$  {CAYZEN}, {CAYZEN01} [121, 122]. Согласно полученным данным, для 9 и 15 связей с атомами кислорода молекул  $Dmur$  и  $Tmur$  соответственно  $E_i = 2.27(5)$  и  $2.10(8)$  e-. Электронодонорная способность  $Dmfa$  была взята из работы [36], где  $E_i = 1.99(2)$  e-. Оценка электронодонорной способность  $Deaa$  проводилась с

Таблица 17. Характеристики некоторых комплексов, образующихся в системе  $\text{UO}_2^{2+} - \text{mac} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$

№	Состав комплекса	КХФ*	КЧ U	$N_U, \bar{e}^{**}$				$C_T^{***}$
				L = Dmur	L = Tmur	L = Deaa	L = Dmfa	
1	$[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$\text{AM}^1_5$	7	17.7	17.5	17.5	<u>17.4</u>	0
2	$[\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$\text{AM}^1_5$	7	18.1	17.7	17.7	17.5	0
3	$[\text{UO}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$\text{AM}^1_5$	7	18.5	17.9	17.9	17.6	0
4	$[\text{UO}_2(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$\text{AM}^1_5$	7	<u>18.9</u>	18.1	18.1	17.7	0
5	$[\text{UO}_2(\text{L})_5]^{2+}$	$\text{AM}^1_5$	7	<u>19.3</u>	18.3	18.3	17.8	0
6	$[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	$\text{AB}^2\text{M}^1_3$	7	18.0	18.0	18.0	18.0	2
7	$[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	$\text{AB}^2\text{M}^1_3$	7	18.4	18.2	18.2	18.1	2
8	$[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	$\text{AB}^2\text{M}^1_3$	7	<u>18.8</u>	18.4	18.4	18.2	2
9	$[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	$\text{AB}^{01}\text{M}^1_3$	7	17.7	<u>17.3</u>	<u>17.3</u>	<u>17.1</u>	0
10	$[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{L})_3]^+$	$\text{AB}^{01}\text{M}^1_3$	7	18.1	17.5	17.5	<u>17.2</u>	0
11	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{L})]$	$\text{AB}^2\text{B}^{01}\text{M}^1$	7	18.0	17.8	17.8	17.7	2
12	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{AB}^2\text{B}^{01}\text{M}^1$	7	17.6	17.6	17.6	17.6	2
13	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{AB}^{01}_2\text{M}^1_2$	8	18.4	18.4	18.4	18.4	0
14	$[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$	$\text{AB}^{01}_3$	8	18.0	18.0	18.0	18.0	0

\* Во всех случаях для компактности формул  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ .

\*\*  $N_U$  – суммарное число электронов в валентной оболочке атома урана, которое для комплексов  $[\text{UO}_2(\text{mac})_x(\text{L})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$  рассчитывается по уравнению  $N_U = 2E_L(\text{O}^{2-}/\text{M}^1) + aE_L(\text{mac}^-/\text{B}^2) + bE_L(\text{mac}^-/\text{B}^{01}) + yE_L(\text{L}/\text{M}^1) + zE_L(\text{H}_2\text{O}/\text{M}^1) = 7.8 + a4.5 + b3.4 + yE_L(\text{L}/\text{M}^1) + z1.9$ . Стехиометрические индексы  $a, b, c, y, z$  – целые числа  $\geq 0$ . Значения  $N_U$ , рассчитанные при  $E_L = 2.3\bar{e}$  ( $L = \text{Dmur}$ ), указаны в самом левом столбце, правее при  $E_L = 2.1\bar{e}$  ( $L = \text{Tmur}$ ), при  $E_L = 2.1\bar{e}$  ( $L = \text{Deaa}$ ),  $E_L = 2.0\bar{e}$  ( $L = \text{Dmfa}$ ). Подчеркнуты значения  $N_U$  нестабильных комплексов.

\*\*\*  $C_T$  – максимальное теоретически возможное число атомов урана, связанных с базисным всеми мостиковыми лигандами первой координационной сферы. Для комплексов, содержащих лиганды с типом координации  $\text{D}^{\text{mb}}$ , значение  $C_T$  равно сумме произведений  $(m+b)(m+b-1)$  для всех лигандов, указанных в кристаллохимической формуле. Например, для комплексов 11 и 12 с формулой  $\text{AB}^2\text{B}^{01}\text{M}^1$   $C_T = 2(2-1) + (0+1)(0+1-1) + 1(1-1) = 2$ .

учетом соединений IV,  $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Deaa}$  {LOFGUI},  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Deaa}$  {NAVYUE},  $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Deaa}$  {NUMFOQ} и  $\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{Deaa}$  {VIFQAC}. Для 9 полученных связей с атомами кислорода Deaa значение  $E_i = 2.14(5) e^-$ . Для упрощения последующих расчетов учтем, что метакрилат-ионы являются бидентатными лигандами. Поэтому по отношению к атомам U(VI), которые в рамках П-18 рассматриваются как ионы  $\text{U}^{6+}$ , электронодонорная способность одного такого лиганда ( $E_L$ ) равна удвоенному значению  $E_i$ , тогда как для всех монодентатных концевых лигандов (атомов кислорода ионов уранила или молекул L)  $E_L = E_i$ . На основании значений  $E_L$  несложно установить число электронов в валентной оболочке атома урана ( $N_U$ ) для любых комплексов  $[\text{UO}_2(\text{mac})_x(\text{L})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$ , суммируя значения  $E_L$  всех координированных лигандов с учетом предполагаемого состава и строения комплекса. При анализе комплексов, которые могут образоваться в системе  $\text{UO}_2^{2+} - \text{mac} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ , используем следующие граничные условия.

1. В составе комплекса присутствует один кристаллохимический сорт атомов U(VI), который образует ион уранила. Для создания 18-электронной оболочки последний способен дополнительно координировать в экваториальной плоскости 5 или 6 атомов кислорода.
2. Роль кислородсодержащих экваториальных лигандов в комплексах могут играть бидентатно-мостиковые ( $B^2$ ) или бидентатно-циклические ( $B^{01}$ ) метакрилат-ионы соответственно с  $E_L = 4.5$  и  $3.4 e^-$ , тогда как атомы кислорода, входящие в состав ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ , молекул Dmur, Tmur, Dmfa, Deaa или  $\text{H}_2\text{O}$ , по отношению к урану выступают в роли только монодентатных концевых лигандов ( $M^1$ ) с  $E_L$  соответственно 3.9, 2.3, 2.1, 2.0, 2.1 и  $1.9 e^-$ .
3. С позиций П-18 стабильным комплексам уранила соответствует  $N_U$  в области  $18 \pm 0.5 e^-$ .

Согласно полученным данным, с учетом первых двух условий в рассматриваемой системе образуется 50 разных комплексов (если не учитывать природу амида L) с  $N_U$  в диапазоне 16.5–21.6. В постулированную в третьем условии область стабильности попадают только 14 из них (указаны в табл. 14, для удобства обсуждения комплексам присвоены номера, приведенные в первой колонке). Относительное содержание комплексов 1–14 в водном растворе зависит от его состава, концентрации компонентов и температуры. В разбавленных водных растворах в заметных количествах могут сосуществовать амидсодержащие катионные комплексы 1–5, в составе которых отсутствуют метакрилат-ионы. Поскольку с позиций П-18 лиганды с бóльшим значением  $E$  способны вытеснять лиганды с меньшим  $E$  из внутренней координационной сферы комплексов во внешнюю, при концентрировании растворов за счет изотермического испарения воды содержание аквакомплексов 1–4 будет снижаться, а относительная концентрация комплексов, содержащих в своем составе метакрилат-ионы и молекулы амида, наоборот, увеличиваться. При достижении достаточно высокой концентрации таких комплексов их ассоциация за счет межмолекулярных и электростатических взаимодействий приведет к образованию кристаллических фаз, состав и строение которых зависят от состава и строения комплексов, присутствующих в маточном растворе, а также реализующегося механизма роста кристаллов. В структуре изученных в этой работе кристаллов I - V установлено наличие четырех (10, 11, 13 и 14) из девяти теоретически возможных метакрилатсодержащих комплексов. На наш взгляд, за счет варьирования исходного состава водно-солевых систем со временем удастся получить соединения, содержащие и остальные теоретически возможные комплексы. В частности, комплексы 5 при  $L = Tmur$  были недавно выявлены в структуре кристаллов в работе [120].



Возвращаясь к вопросу о возможных причинах вышеуказанного диспропорционирования карбоксилатов  $UO_2(Y)_2 \cdot nL$ , отметим, что комплексы 11 устойчивее, чем 10, при  $L = Dmur$  (для них соответственно  $N_U = 18.0$  и  $18.1$  е- табл. 17), при  $L = Tmur$  (17.8 и 17.5 е-), при  $L = Deaa$  (17.8 и 17.5 е-) и при  $L = Dmfa$  (17.7 и 17.2 е-). Поэтому наличие в структуре кристаллов II двух типов комплексов –  $[UO_2(mac)(L)_3]^+$  (10) и  $[UO_2(mac)_3]^-$  (14), а не одного  $[UO_2(mac)_2(L)]$  (11), как в кристаллах III-V, по-видимому, вызвано разной прочностью межмолекулярных ВС, возникающих при образовании кристаллов и зависящих от состава молекул амида L (табл. 18). Благодаря диспропорционированию при кристаллизации II удастся создать энергетически более выгодную упаковку одноядерных комплексов разного состава за счет сравнительно прочных ВС  $N-H \cdots O$  между ними по сравнению с альтернативной упаковкой однотипных димеров, реализующейся в кристаллах III-V за счет сравнительно слабых ВС  $C-H \cdots O$ . Свидетельством в пользу указанной точки зрения является тот факт, что самые короткие межмолекулярные контакты Н/О в кристаллах II (2.16 Å) значительно короче таковых в кристаллах III (2.42 Å), IV (2.42 Å) или V (2.60 Å). Согласно [112] в первом примере обсуждаемого диспропорционирования расстояния Н/О в межмолекулярных ВС  $N-H \cdots O$  укорочены еще значительно – до 1.82 Å.

Таблица 18. Водородные связи в структурах II-V

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D– H...A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H...A)$ , %	Ранг границы
	D–H	H...A	D...A				
II							
N1–H1...O15	0.88	2.09	2.962(3)	147	33.3	17.9	5
N1–H2...O12	0.88	2.18	2.983(3)	151	33.1	16.0	0
N3–H4...O8	0.88	2.16	2.932(3)	146	33.1	16.7	0
N5–H5...O14	0.88	2.06	2.770(3)	137	33.1	19.4	5
N5–H6...O10	0.88	2.22	2.965(3)	142	33.5	16.7	0
III							
C4–H3...O8	0.98	2.65	3.446(9)	138	26.8	12.2	0
C16–H8...O2	0.98	2.59	3.422(8)	142	26.7	13.4	0
C16–H20...O6	0.98	2.41	3.221(8)	139	26.7	15.9	6
C18–H23...O5	0.98	2.42	3.335(8)	156	26.6	14.2	0
C20–H27...O1	0.98	2.76	3.571(9)	137	26.6	10.6	0
C20–H28...O6	0.98	2.45	3.341(8)	151	26.7	12.3	0
C23–H33...O3	0.98	2.85	3.813(9)	168	26.7	10.4	6
C23–H35...O2	0.98	2.47	3.400(8)	159	26.7	13.3	0
IV							
C5–H9...O2	0.99	2.73	3.51	135.91	27.8	10.4	0
C11–H14...O5	0.98	2.28	2.79	137.14	13.6	13.7	4
C10–H17...O2	0.95	2.60	3.52	162.21	14.4	12.9	0
C15–H24...O4	0.98	2.42	3.37	163.71	26.6	14.9	0
C16–H28...O3	0.95	2.61	3.52	161.13	33.2	13.3	0
V							
C3–H1...O2	0.93	2.60	3.46	154.68	33.0	14.0	0
C4–H5...O1	0.96	2.80	3.61	142.98	26.7	13.2	0
C8–H9...O4	0.96	2.47	3.31	146.25	26.7	12.6	6
C9–H11...O1	0.93	2.79	3.65	153.97	33.4	10.2	0
C11–H15...O1	0.96	2.61	3.54	164.79	26.9	12.8	0
C11–H16...O2	0.96	2.63	3.47	146.29	26.7	13.7	0

### 3.2. Особенности строения метакрилатоуранилатов одно- и двухвалентных металлов

#### 3.2.1. Особенности строения метакрилатоуранилатов одновалентных металлов

Атомы U(VI) в метакрилатоуранилатах одновалентных металлов образуют однотипные триметакрилатоуранилатные фрагменты  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ , где метакрилат-ионы играют роль хелатных лигандов с типом координации  $\text{V}^{01}$ . КХФ комплексов уранила приведены в табл. 19. Практически однотипные соотношения одновалентных катионов, U(VI) и метакрилат-ионов при синтезе определяют одинаковое соотношение этих атомов или атомных группировок в полученных соединениях VI - X (табл. 19). Однако, природа одновалентного катиона влияет на состав образующихся структурных единиц кристаллов. При увеличении размера катиона, наблюдаемого по изменению радиуса сферического домена и ионного радиуса (табл. 20), симбатно увеличивается и КЧ одновалентного металла от 4 в VI у лития, до 6 в VIII - X у рубидия, таллия и цезия. Стоит отметить, что при этом меняется соотношение координированных атомов кислорода молекул воды и метакрилат-ионов. Маленький размер лития не позволяет реализовать  $\text{КЧ}=4$  при координации только атомов кислорода метакрилат-ионов, поэтому только 50% координированных атомов кислорода приходится на связывание с триметакрилатоуранилатным комплексом.

Таблица 19. Некоторые характеристики метакрилатоуранилатов одновалентных металлов

№	Состав соединения	Пр. гр.	КХФ комплекса уранила	Отношение $\text{R} : \text{U} : \text{mac}^-$	
				при синтезе	в кристаллах
VI	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 2\text{Hmac}$	C2/c	$\text{AB}^{01}_3$	1:4:16	1:1:3
VII	$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	P2 <sub>1</sub> /n	$\text{AB}^{01}_3$	1:4:16	1:1:3
VIII	$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	P2 <sub>1</sub>	$\text{AB}^{01}_3$	1:2:16	1:1:3
IX	$\text{Tl}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	P2 <sub>1</sub>	$\text{AB}^{01}_3$	1:2:16	1:1:3
X	$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	R3	$\text{AB}^{01}_3$	1:2:16	1:1:3

Таблица 20. Некоторые параметры ионов  $R^+$  в структурах метакрилатоуранилатов\*

$R^+$	$R_{sd}, \text{Å}$	$R_{\text{ион}}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	КЧ атомов R	Число координированных атомов кислорода		Тип координации метакрилат-иона к атомам	
					молекул $H_2O$	$O^L$	U	R
Li	1.363	0.74	0.011	4	2	2	$B^{01}$	$M^1$
Na1	1.562	1.02	0.237	5	1	4	$B^{01}$	$M^1, B^2$
Na2	1.498		0.076					
Rb1	1.682	1.49	0.031	6	0	6	$B^{01}$	$B^2$
Rb2	1.789		0.052					
Tl1	1.729	1.47	0.046	6	0	6	$B^{01}$	$B^2$
Tl2	1.789		0.030					
Cs1	1.681	1.67	0.037	6	0	6	$B^{01}$	$B^2$
Cs2	1.787		0.051					

\* $D_A$  – смещение ядра атома R из центра тяжести его ПВД.  $O^L$  – атом кислорода метакрилат-ионов.

В результате размерность структуры так и остается молекулярной, но «острова» становятся двухъядерными. Ионный радиус натрия позволяет ему координировать 5 атомов кислорода, при этом уже 80% из них (табл. 20) являются атомами кислорода метакрилат-ионов. Координация сразу двух триметакрилатоуранилатных комплексов позволяет повысить размерность структурных единиц до цепочечной. Увеличение размера катионов в VIII-X и близость значений ионных радиусов позволяет катионам рубидия, таллия и цезия координировать 6 атомов кислорода, причем все 100% из них являются частью карбоксильных групп метакрилат-ионов (табл. 20). Это определяет каркасность образующихся структур. Стоит отметить, что при переходе от структуры VI к структурам VIII - X тип координации метакрилат-ионов меняется с только мостикового, до мостикового, проходя

стадию образования и мостикового, и концевого типа координации в структуре VII.

Близкие составы, координационные числа и локальная геометрия катионов в VIII–X позволяют предположить принадлежность этих соединений к единому изоретикулярному ряду. Для топологического анализа структуры VIII–X были восстановлены до металлоокислородных каркасов  $MUO_6$  путем удаления атомов C и H, которые не вносят вклад в связность между металлическими центрами. По методикам [109, 124] были рассчитаны координационные последовательности, показывающие количество атомов металла в n-й координационной сфере. Координационные последовательности перечислены в табл. 21 и подтверждают предположение об изоретикулярности соединений VIII–X.

Таблица 21. Координационные последовательности в структурах VIII–X\*

	VIII (Rb1 и Rb2), IX (T11 и T12), X (Cs1 и Cs2)									
Координационная сфера	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав сферы	U	R	U	R	U	R	U	R	U	R
Число атомов металлов	3	6	12	24	35	48	69	86	108	138
	VIII, IX и X (U1 и U2)									
Координационная сфера	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вид сферы	R	U	R	U	R	U	R	U	R	U
Число атомов металлов	3	6	12	24	35	48	69	86	108	138

\*R = Rb в случае VIII, T1 в случае IX, Cs в случае X.

Такая же топология наблюдается и в металлоокислородном каркасе кубических ацетата  $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ , акрилатов  $M[UO_2(CH_2=CHCOO)_3]$  ( $M = K, NH_4$ ) и кротонатов  $M[UO_2(CH_3CH=CHCOO)_3]$  ( $M = K, Rb$ ) [54, 101]. Кристаллы VIII–X являются первыми примерами комплексов с такой

стехиометрией и топологией, имеющей не кубическую симметрию. Структуры VIII–X не содержат общих операторов симметрии, поскольку в VIII и IX имеется только винтовая ось  $2_1$  ( $P2_1$  пр.гр.) и ось третьего порядка в VIII ( $R3$ ). Тем не менее обе эти пространственные группы являются подгруппами общей пространственной группы  $P2_13$ . Следовательно, оба эти структурных типа были получены путем незначительных искажений кубического структурного типа, что наблюдалось в упомянутых выше ацетатных, акрилатных и кротонатных соединениях. Понижение симметрии в метакрилатном ряду может быть связано с изменением объемного соотношения лиганда и одновалентного катиона по сравнению с соединениями кубического ряда [125]. Однако кротонатные комплексы  $M[UO_2(CH_3CH=CHCOO)_3]$  ( $M = K, Rb$ ) и их метакрилатные аналоги  $M[UO_2(CH_2=C(CH_3)COO)_3]$  ( $M = K, Rb$ ) являются изомерными, таким образом, они должны иметь аналогичные соотношения и симметрию. Различие в их симметрии свидетельствует о том, что не только объем лиганда, но и его структура играют важную роль в симметрии кристаллов трис(карбоксилато)уранилатов. Однако на общий мотив структур и их топологию изомеризация лиганда не влияет.

Соединения VIII и X состава  $R[UO_2(mac)_3]$  ( $R = Rb$  или  $Cs$ ) проявляют нелинейные оптические свойства, что доказано генерацией второй оптической гармоники. В случае VIII отклик ( $Q$ ) относительно отклика  $\alpha$ - $SiO_2$  равен 5.9, а в случае X – 8.6. В литературе [94] указаны значения  $Q$  для соединений состава  $R[UO_2(mac)_3]$  ( $R = NH_4$  или  $K$ ), где  $Q$  изменяется от 3.3 до 3.5 при переходе от структуры с катионом аммония к структуре с катионом калия. Очевидно, что в ряду метакрилатоуранилатов симметрия (и пространственное расположение структурных единиц) изменяется таким образом, что усиливается реакция генерации второй гармоники. Геометрические изменения, вероятно, связаны с взаимной ориентацией триметакрилатоуранилатных комплексов и одновалентных катионов.

Действительно, в ряду метакрилатов  $Q$  увеличивается вместе с устойчивостью окружения одновалентного катиона, которую можно выразить как величину  $G_3$ . Напомним, что второй момент инерции  $G_3$  легко вычисляется из параметров атомарных ПВД и характеризует степень несферичности полиэдра. Средний параметр  $G_3$  одновалентных катионов метакрилатного ряда равен 0,082657, 0,081626 и 0,080701 для  $R = K, Rb$  и  $Cs$  соответственно. Ближайшим гомологом метакриловой кислоты является акриловая кислота. Однако, обращаясь к значениям  $Q$ , полученным из генерации второй оптической гармоники для акрилатоуранилатов калия (16.0), рубидия (4.5) и цезия (4.1), следует отметить, что значения  $G_3$  в ряду акрилатных аналогов примерно одинаковы и не объясняют наблюдаемую тенденцию.

### 3.2.2. Особенности строения метакрилатоуранилатов двухвалентных металлов

В настоящее время установлены состав и строение семи метакрилатоуранилатов, содержащих в своем составе катионы двухвалентных металлов  $R^{2+}$ . Как видно из табл. 22, в зависимости от природы атомов  $R$  кристаллы этих веществ принадлежат к триклинной (XVI и XVII), моноклинной (XI, XIII-XV) или ромбической (XII) сингонии. Кристаллохимическая формула U-содержащих структурных единиц в кристаллах XI-XVI соответствует  $AB^{01}_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac^-$ . При этом КХФ комплекса XVII отличается в связи с проявлением иных типов координации лигандами метакрилат-ионами по отношению к атому урана ( $AB^{01}M^1_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$  и  $M^1 = mac^-$ ).

Таблица 22. Некоторые характеристики метакрилатоуранилатов двухвалентных металлов

№	Состав соединения	Пр. гр.	КХФ комплекса уранила	Отношение R : U : mac <sup>-</sup>	
				при синтезе	в кристаллах
XI	Co[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /n	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	3:1:16	1:2:6
XII	Ca[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	2:1:16	1:2:6
XIII	Mg[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /n	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	1:2:16	1:2:6
XIV	Zn[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /n	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	1:2:16	1:2:6
XV	Sr[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·13H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /c	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	2:1:16	1:2:6
XVI	Ba[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ]·13H <sub>2</sub> O	P1	AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	2:1:16	1:2:6
XVII	Pb[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>4</sub> ]	P1	AB <sup>01</sup> M <sup>1</sup> <sub>3</sub>	2:1:16	1:1:4

Сравнение метакрилатсодержащих комплексов уранила с двухвалентными катионами позволяет выделить общую структурообразующую особенность для соединений данного класса. В комплексах XI, XIII-XVI наблюдается практически параллельная упаковка комплексов [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (угол между экваториальными плоскостями соседних комплексов не превышает 4° в XV и XVI), связанная, по-видимому, с межмолекулярным взаимодействием между сопряженными π-системами метакрилат-анионов. При этом метакрилат-анионы соседних комплексов расположены друг над другом на расстоянии порядка 3.40–3.45 Å (рис. 33), а среднее значение угла между плоскостями, рассчитанными по четырем атомам углерода ближайших метакрилат-анионов, равно 4.3° и 3.4° для XV и XVI соответственно. В структурах XI, XIII и XIV такая упаковка комплексов приводит к образованию бесконечных каналов, в которых находятся гидратированные комплексы [R(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> и молекулы воды (рис. 34). Диаметр каналов составляет порядка 9 Å, а их внутренние стенки состоят как из гидрофильных (атомы кислорода метакрилат-анионов), так и из гидрофобных (винильные и метильные фрагменты метакрилат-анионов) группировок. В отличие от XI, XIII и XIV с



бесконечными каналами в структурах XV и XVI метакрилатоуранилатные комплексы объединяются в четырехслойные “пакеты” (рис. 34) высотой порядка 13 Å. Каждый пакет имеет пустоты, схожие по форме с гексагональными каналами в XI, XIII и XIV. Вследствие смещения пакетов друг относительно друга данные пустоты не накладываются друг на друга, как это происходит в XI, XIII и XIV (рис 44). Внутри каждой пустоты располагаются по одному аквакомплексу  $[R(H_2O)_n]^{2+}$  ( $n = 7$  или 8 для XV и XVI соответственно) и внешнесферные молекулы воды. Также на границе каждого пакета находятся гидратированные атомы R1, выступающие за его пределы. При этом пакеты расположены друг относительно друга таким образом, что выступающие атомы R1 попадают в пустоты смежных слоев, обеспечивая их связывание друг с другом (рис. 35). Отметим, что, несмотря на разную симметрию соединений XV и XVI (пр. гр.  $P2_1/c$  и  $P1$  соответственно), в целом в их структурах реализуются одинаковые мотивы упаковки структурных фрагментов.

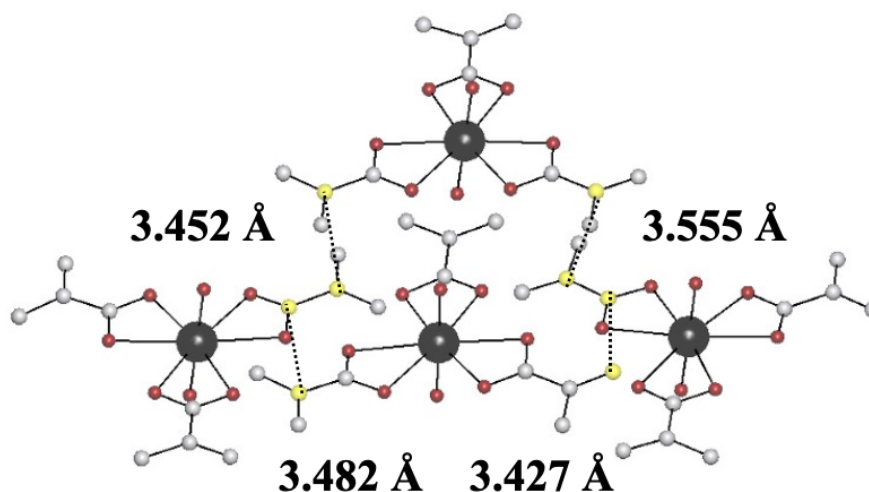


Рис. 33. Взаимная ориентация комплексов  $[UO_2(mac)_3]^-$  в структуре XV.

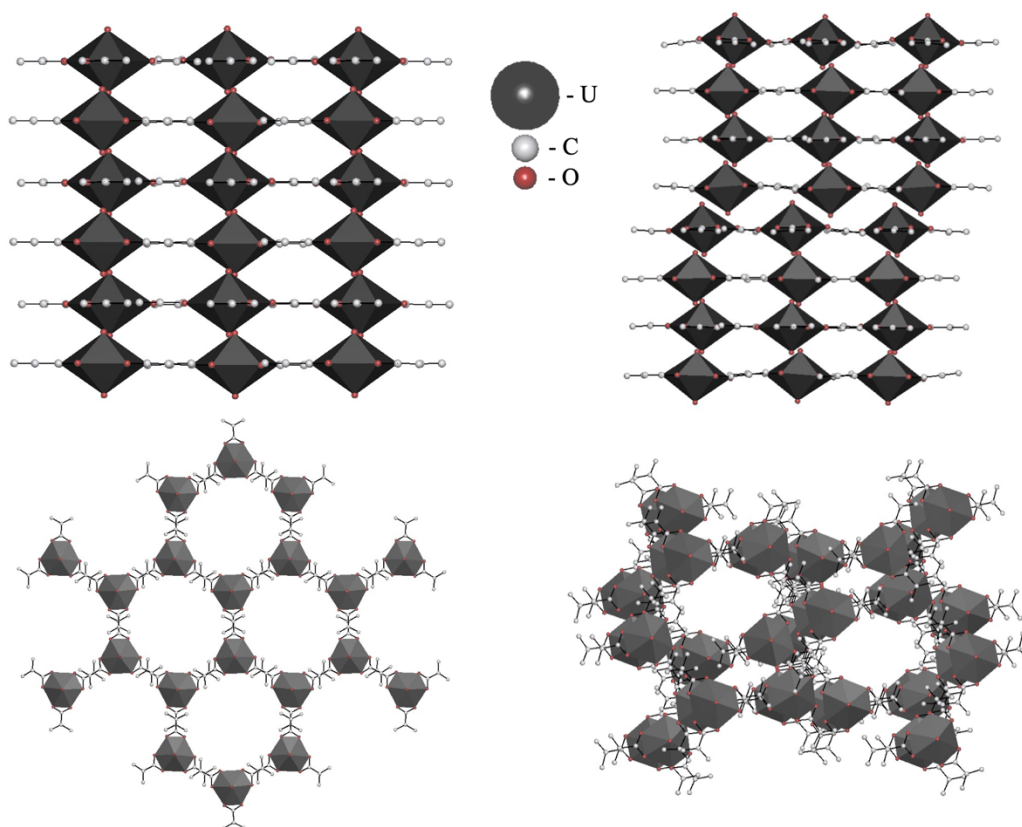


Рис. 34. Взаимное расположение урансодержащих комплексов в структурах  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (XIII, слева) и  $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (XV, справа). В правой нижней части рисунка показано смещение двух четырехслойных пакетов друг относительно друга.

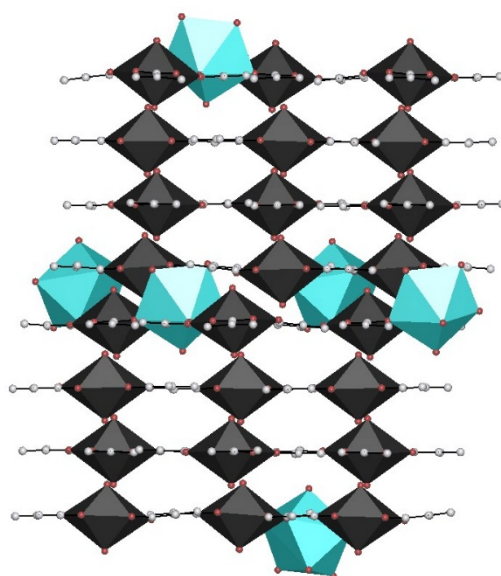
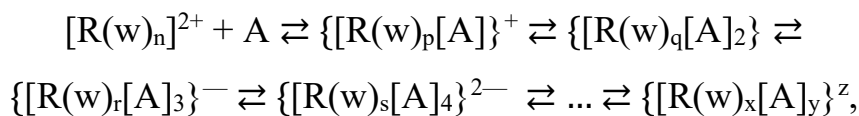


Рис. 35. Объединение четырехслойных пакетов за счет выступающих за границы пакетов акватированных катионов Sr в структуре XV.

Поскольку соединения XI, XIII-XVI были синтезированы при схожих условиях, различия в их структуре, очевидно, вызваны различной природой атомов R. Исходя из формулы соединений XI, XIII и XIV  $[R(H_2O)_6][UO_2(mac)_3]_2 \cdot 8H_2O$ , на каждые два уранильных комплекса приходится один катион  $R^{2+}$  и 14 молекул воды, находящихся в гексагональных пустотах. В то же время в XV и XVI с общей формулой  $R_2[UO_2(mac)_3]_4 \cdot 26H_2O$  на каждые два уранильных комплекса приходится один катион  $R^{2+}$  и 13 молекул воды. С учетом того, что размеры катионов  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  больше, чем  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , “лишняя” молекула воды в XI, XIII и XIV, по-видимому, компенсирует разницу объемов катионов. При этом увеличение радиусов катионов Sr и Ba по сравнению с катионами Co, Mg и Zn также вызывает увеличение их КЧ и, как следствие, размеров аквакомплексов в целом. Несмотря на это, кратчайшие расстояния между атомами R в структурах XV и XVI меньше (6.24 и 6.43 Å), чем в XI, XIII и XIV (6.83, 6.84 и 6.83 Å соответственно). Вызвано это тем, что в структурах XI, XIII и XIV между аквакомплексами находятся внешнесферные молекулы воды, в то время как координированные атомами R молекулы воды в структурах XV и XVI взаимодействуют напрямую. Следовательно, основным фактором, вызывающим смещение пакетов друг относительно друга в структурах XV и XVI, является склонность катионов Sr и Ba (по сравнению с катионами Co, Mg и Zn) образовывать связи с атомами кислорода трикарбоксилатоуранилатных комплексов [127], а не возможные стерические затруднения в размещении аквакомплексов внутри каналов.

В заключение отметим, что данные о структуре XII являются еще одним подтверждением мнения [127] о существовании динамического равновесия между одно- и трехъядерными комплексами в водно-солевых системах, содержащих карбоксилат-ионы и катионы уранила. В концентрированных водных растворах в присутствии гидратированных

катионов  $R^{2+}$  и комплексных анионов  $[UO_2(L)_3]^-$  существует совокупность взаимосвязанных взаимодействий между гетероядерными комплексами разного состава и строения. Основные стадии указанного равновесия, на наш взгляд, схематически можно описать уравнением:



где  $w - H_2O$ ;  $A - [UO_2(L)_3]^-$ ;  $\{R(w)_x[A]_y\}^z$  – комплекс с зарядом  $z$ , который образовался на некоторой из стадий (1, 2, 3, 4, ...,  $y$ );  $n, p, q, r, s, y$  – стехиометрические индексы. Судя по имеющимся данным, состав и структура кристаллов, возникающих при изотермическом испарении указанных растворов, зависит от природы как катионов  $R^{2+}$ , так и карбоксилат-ионов  $L^-$ . Соединение XII является первым примером трехъядерного комплекса при  $L = \text{мас}$ . Только в соединениях XV и XVI, содержащих по четыре кристаллографически разных комплекса  $[UO_2(\text{мас})_3]^-$ , причем только один из них (включает атомы  $U(4)$ ) входит в состав двухъядерных комплексов  $[R(H_2O)_6][UO_2(\text{мас})_3]^+$  (аналог комплекса  $\{R(w)_p[A]\}^+$  в (1) при  $p = 6$ ). Оценивая карбоксилатоуранилаты, имеющие в составе  $R^{2+}$ , можно оценить в какую сторону смещено равновесие в указанной системе. В частности, для ионов  $R^{2+}$  при  $L = \text{ацетат}$  указанное равновесие обычно смещено влево, поэтому чаще всего кристаллизуются ацетатоуранилаты, в структурах которых сосуществуют только одноядерные комплексы  $[R(H_2O)_n]^{2+}$  и  $[UO_2(L)_3]^-$  (в соотношении 1 : 2). Примером могут служить ацетатоуранилаты с  $R^{2+} = \text{Be}$  ( $n = 4$ ) [105], а также  $\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  ( $n = 6$ ) [106, 107] или  $\text{Ba}$  ( $n = 0$ ) [129]. В то же время в кристаллах ацетатоуранилата стронция обнаружены трехъядерные комплексы  $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(L)_3]_2\}$  в смеси (1 : 1) с одноядерными  $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[UO_2(L)_3]^-$  [127]. В присутствии ионов цезия в похожей системе выявлены и пятиядерные ацетатоуранилат-ионы состава  $\{Sr[UO_2(L)_3]_4\}^{2-}$  [127] (аналог комплекса  $\{R(w)_s[A]_4\}^{2-}$  в (1) при  $s = 0$ ). Сходная ситуация

наблюдается и в системе, содержащей *n*-бутиратоуранилаты стронция и уранила, в которой тоже образуются кристаллы  $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{L})_3]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержащие трехъядерные комплексы [127].

Хотя синтез всех метакрилатоуранилатов двухвалентных катионов проводился в однотипных условиях из водных растворов, содержащих значительный избыток метакриловой кислоты  $\text{Hmac}$  (отношения  $\text{Hmac} : \text{R}$  в водных растворах равнялись 5, 8 или 16, а  $\text{Hmac} : \text{U}$  - 8 или 16), в кристаллах шести полученных соединений отношение  $\text{R} : \text{U} : \text{Hmac}$  совпадает и равно 1 : 2 : 6 (табл. 22). Единственным исключением является комплекс XVII, в котором отношение  $\text{R} : \text{U} : \text{Hmac}$  равно 1 : 1 : 4 несмотря на то, что исходное соотношение компонентов в XVII совпадает или приблизительно похоже с использованным при синтезе остальных кристаллов. Еще одной особенностью соединения XVII является отсутствие воды в его составе, при этом в остальных метакрилатах содержится 13 (XV, XVI), 14 (XI, XIII, XIV) или 2 (XII) молекулы воды в расчете на один атом R. Следствием уникального соотношения  $\text{R} : \text{U} : \text{Hmac}$  в XVII является и его необычное строение. Так, в соединениях XI-XVI образуются характерные для атомов U(VI) одноядерные комплексы  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$  (L—метакрилат-ион) с КХФ ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{L}$ ). Только в структуре кристаллов XVII образуются комплексы  $[\text{UO}_2\text{L}_4]^{2-}$  с КХФ  $\text{AB}^{01}\text{M}^1_3$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01}$  или  $\text{M}^1 = \text{L}$ , в которых из четырех анионов, связанных с атомом урана, только один является бидентатным  $\text{B}^{01}$ , тогда как остальные три играют очень редкую для анионов одноосновных карбоновых кислот роль монодентатных лигандов  $\text{M}^1$ . Имеющиеся данные позволяют считать, что особенности строения кристаллов XVII обусловлены природой двухвалентного катиона. Как видно из табл. 23, в зависимости от размера иона  $\text{R}^{2+}$  (ионного радиуса  $\text{R}_{\text{ион}}$  [100] или радиуса сферического домена  $\text{R}_{\text{sd}}$ , объем которого совпадает с объемом соответствующего ПВД) в структурах метакрилатоуранилатов атомы R могут проявлять координационные числа (КЧ) 6, 7 или 8. Ионы с

небольшими радиусами (Mg, Zn) реализуют КЧ 6, а более крупные ионы (Sr, Ba, Pb) проявляют КЧ 7 или 8. При этом если не учитывать структуру XVII, содержащую ионы  $Pb^{2+}$ , то независимо от размера ионы  $R^{2+}$  координируют от 6 до 8 молекул воды, кроме структуры XII, описанной ранее. По-видимому, отсутствие в структуре кристаллов XVII молекул воды в координационной сфере ионов  $Pb^{2+}$  обусловлено тем, что в их валентной оболочке имеется неподеленная электронная E-пара.

Как известно [69, 100], надежным и убедительным кристаллохимическим признаком присутствия стереохимически активной E-пары в валентной оболочке некоторого атома является большое (выше 0.1 Å) смещение ядра этого атома из центра тяжести его ПВД (параметр  $D_A$ ). В связи с этим отметим, что установленные для ионов  $Pb^{2+}$  в структуре XVII значения  $R_{sd}$  и  $D_A$  (соответственно 1.575 Å и 0.25 Å) хорошо согласуются с аналогичными среднестатистическими параметрами ( $R_{sd} = 1.62(7)$  Å,  $D_A = 0.3(2)$  Å), которые были установлены для 683 атомов Pb(II) в координационных полиэдрах  $PbO_n$  при n от 3 до 12 [100]. Не обладая из-за E-пары склонностью к координации атомов кислорода молекул воды, ионы  $Pb^{2+}$  в кристаллах XVII выступают в роли дополнительных координационных центров, успешно конкурирующих с ионами  $UO_2^{2+}$  за связывание атомов кислорода метакрилат-ионов.

Таблица 23. Некоторые параметры ионов  $R^{2+}$  в структурах метакрилатоуранилатов\*

$R^{2+}$	$R_{sd}$ , Å	$R_{ион}$ , Å	$D_A$ , Å	КЧ атомов R	Число координированных атомов кислорода		Тип координации метакрилат-иона к атомам	
					Молекул $H_2O$	$O^L$	U	R
Co	1.307	0.82	0	6	6	0	$B^{01}$	-
Ca	1.44	1.04	0.027	4	2	2	$B^{01}$	$M^1$
Mg	1.164	0.86	0	6	6	0	$B^{01}$	-
Zn	1.181	0.88	0	6	6	0	$B^{01}$	-

Sr1	1.538	1.40	0.048	8	6	2	$B^{01}$	$M^1$
Sr2	1.575	1.35	0.119	7	7	0	$B^{01}$	-
Ba1	1.621	1.56	0.068	8	6	2	$B^{01}$	$M^1$
Ba2	1.676	1.56	0.026	8	8	0	$B^{01}$	-
Pb	1.575	1.37	0.251	8	0	8	$B^{01}$ $M^1$ $M^1$ $M^1$	- $B^{01}$ $B^{11}$ $B^{11}$

\* $D_A$  – смещение ядра атома R из центра тяжести его ПВД.  $O^L$  – атом кислорода метакрилат-ионов

Из табл. 23 видно, что в метакрилатоуранилатах Mg и Zn все ионы  $R^{2+}$  образуют аквакомплексы  $[R(H_2O)_6]^{2+}$  и не связаны с атомами кислорода ( $O_L$ ) метакрилат-ионов. В комплексах, содержащих ионы  $Sr^{2+}$  или  $Ba^{2+}$ , половина катионов образует аквакомплексы  $[R(H_2O)_7]^{2+}$  или  $[R(H_2O)_8]^{2+}$ , тогда как другая половина катионов одновременно монодентатно координирует шесть атомов кислорода молекул воды и два атома  $O_L$  разных метакрилат-ионов. В структуре XII катион кальция связывает два метакрилатоуранилатных комплекса в трехядерную островную группировку и дополнительно координирует только две молекулы воды. И только в метакрилатоуранилате свинца все восемь атомов кислорода координационного полиэдра  $PbO_8$  являются атомами  $O_L$ , которые входят в состав пяти метакрилат-анионов. Полиэдры  $PbO_8$  соединены между собой двумя общими ребрами в бесконечные цепочки  $PbO_{4/2}O_{4/1}$ , распространяющиеся вдоль направления [100]. В отличие от кристаллов XVII, в структурах всех остальных метакрилатоуранилатов координационные полиэдры  $RO_n$  ( $R = Mg, Zn, Sr, Ba$ ) не связаны друг с другом.

### 3.3. Особенности строения метакрилатоуранилатов, в которых роль внешнесферных катионов играют органические катионы

Во всех пяти случаях комплексов XVIII-XXII, включающих в свой состав органические катионы (диметиламмоний в XVIII, диэтиламмоний в XIX, бензилтриметиламмоний в XX, гуанидиний в XXI, дифенилгуанидиний в XXII), урансодержащей структурной единицей кристаллов являются триметакрилатоуранилатные группировки состава  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ , где метакрилат-ионы играют роль бидентатно-циклических лигандов с типом координации  $\text{B}^{01}$ . Органические катионы играют роль доноров протонов в образовании водородных связей, связывающих островные структурные единицы в каркасы.

В структурах  $\text{R}_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$  (XVIII) или  $\text{C}_2\text{H}_5$  (XIX) триметакрилатоуранилатные фрагменты образуют плоскости, расположенные под углом в  $50.13^\circ$  (XVIII) и  $53.77^\circ$  (XIX) (рис 46). При этом соседние группировки  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ , расположенные в одной плоскости, повернуты друг относительно друга, приблизительно на  $30^\circ$ . Это позволяет образовывать более прочные водородные связи типа  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  между атомами водорода метакрилат-ионов одной группировки и аксиальными атомами кислорода катиона уранила соседней группировки. В табл. 24 этим связям отвечает контакт  $\text{C}14-\text{H}21\cdots\text{O}2$ , а в табл. 25 -  $\text{C}8-\text{H}15\cdots\text{O}1$  и  $\text{C}11-\text{H}18\cdots\text{O}2$ , что по классификации [116] можно отнести к водородным связям средней силы. Триметакрилатоуранилатные группировки, располагающиеся в одной плоскости, связываются в цепочки посредством водородных связей с органическими катионами (рис. 37). В структуре XVIII эти контакты представлены в табл. 24 в первых трех строчках, а в структуре XIX представлены в табл. 25 в первых трех строчках. По классификации [116] это либо средние, либо сильные водородные связи. В структуре XVIII цепочки распространяются вдоль направления  $[010]$ , а в структуре XIX вдоль направления  $[001]$ .



Таблица 24. Водородные связи в структуре XVIII

D–H…A	Расстояния, Å			Угол D–H…A, град.	$\Omega(\text{D–H})$ , %	$\Omega(\text{H}\cdots\text{A})$ , %	Ранг грани
	D–H	H…A	D…A				
N1–H1…O4	0.911	2.031	2.844	147.91	28.05	18.87	0
N1–H1…O5	0.911	2.391	3.076	131.96	28.05	12.57	0
N1–H2…O7	0.909	1.914	2.813	169.86	28.09	19.76	0
C5–H9…O3	0.949	2.745	3.676	166.91	32.56	11.76	0
C9–H14…O8	0.950	2.495	3.411	162.00	32.21	13.80	0
C10–H17…O7	0.981	2.644	3.548	153.28	26.70	12.16	0

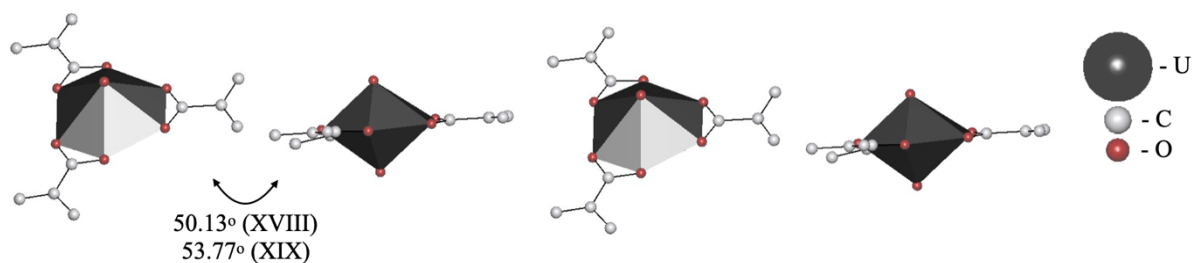
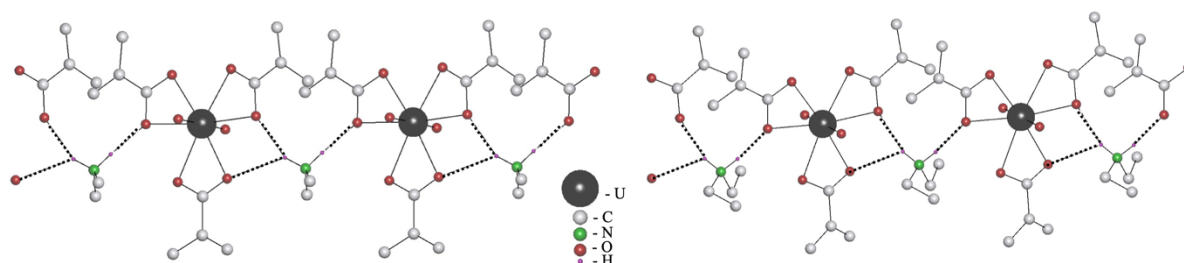
Рис. 36. Группировки  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ , расположенные друг относительно друга под углом в  $50.13^\circ$  (XVIII) и  $53.77^\circ$  (XIX).Рис. 37. Группировки  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ , связанные в цепочки посредством водородных связей (пунктирные линии) с диметиламмонием (слева, XVIII) или диэтиламмонием (справа, XIX).

Таблица 25. Водородные связи в структуре XIX

D–H…A	Расстояния, Å			Угол D–H…A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H…A)$ , %	Ранг грани
	D–H	H…A	D…A				
N1–H1…O3	0.910	2.008	2.882	160.64	28.55	18.99	0
N1–H2…O6	0.910	2.001	2.894	166.92	28.67	18.29	0
C1–H3…O1	0.990	2.639	3.449	139.14	27.53	12.34	0
C4–H12…O2	0.980	2.678	3.657	176.80	26.72	12.71	0
C8–H15…O1	0.981	2.657	3.531	148.56	26.69	14.22	0
C11–H18…O2	0.949	2.693	3.464	138.70	32.62	13.20	0
C15–H24…O4	0.949	2.633	3.428	141.61	32.35	10.08	0

Структура XX, содержащая в своем составе катион бензилтриэтиламмония, содержит группировки  $[UO_2(mac)_3]^-$ , расположенные относительно друг друга под диэдрическим углом в  $88.69^\circ$  (рис. 38). Такое изменение пространственного положения триметакрилатоуранилатных группировок по сравнению с XVIII и XIX связано, по-видимому, с отсутствием связей N–H в составе органического катиона. Образование прочных водородных связей возможно только между атомами водорода метакрилат-ионов, органического катиона и атомами кислорода триметакрилатоуранилатной группировки.

Такое почти перпендикулярное расположение комплексов приводит к образованию водородных связей (рис. 38) между атомами водорода метакрилат-ионов с атомами кислорода и уранильной группировки (аксиальными) (табл. 26, 1 и 3 строчки), и метакрилат-ионов (табл. 26, 2, 4 и 5 строчки). Расположенные в пустотах катионы бензилтриэтиламмония связывают триметакрилатоуранилатные группировки в каркас посредством обширной сети водородных связей (табл. 26).

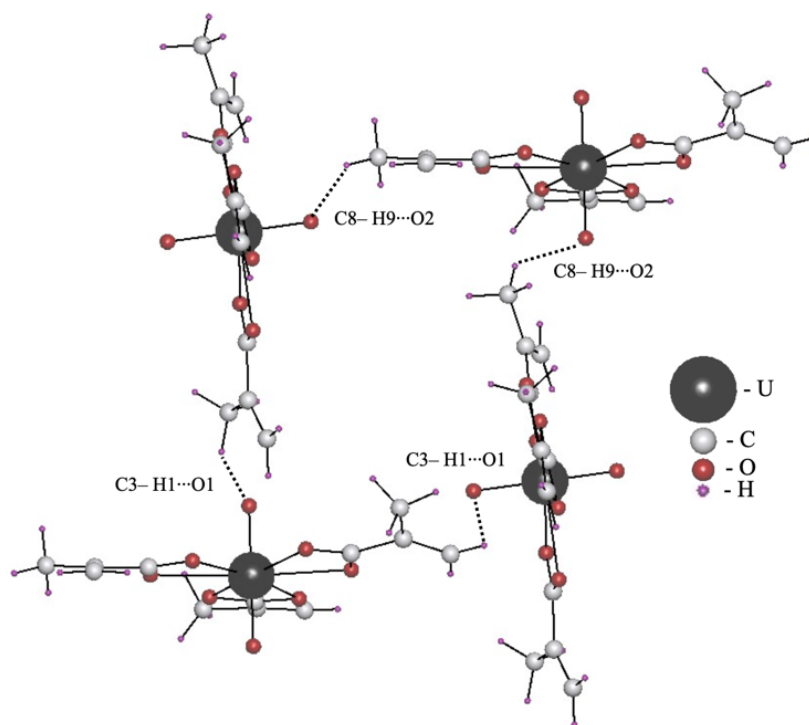


Рис. 38. Водородные связи (показаны пунктиром) в структуре XX между группировками  $[UO_2(mac)_3]^-$ , расположенными почти перпендикулярно ( $88.69^\circ$ ) друг к другу.

Структура XXI имеет кубическое строение, что в комплексах уранила с метакриловой кислотой встречается впервые. Это обуславливает сложную трехмерную сеть водородных связей, реализуемую в кристаллах, что делает невозможным их удобное графическое изображение. Стоит отметить, что аксиальные атомы кислорода уранильной группы участвуют в образовании только слабых [116] водородных связей и без участия катиона гуанидиния, в то время как сильные [116] водородные связи образованы за счет атомов водорода  $-NH_2$  групп катиона и атомов кислорода метакрилат-ионов (табл. 27).

Таблица 26. Водородные связи в структуре XX

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H...A)$ , %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
C3–H1...O1	0.950	2.523	3.358	146.72	32.96	14.63	0
C8–H9...O4	0.980	2.762	3.733	170.79	26.83	12.28	0
C18–H21...O3	0.949	2.522	3.443	163.47	34.26	11.36	0
C22–H28...O6	0.990	2.665	3.645	170.33	27.81	10.80	0
C23–H30...O2	0.981	2.625	3.343	130.19	26.47	11.90	0
C24–H33...O3	0.990	2.318	3.236	153.79	27.71	14.73	0
C25–H35...O2	0.980	2.881	3.712	143.18	26.48	11.03	0

Таблица 27. Водородные связи в структуре XXI

Наличие в структуре XXII объемного органического катиона

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H...A)$ , %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
N1–H1...O4	0.880	2.128	2.899	146.04	32.65	16.52	0
N1–H2...O3	0.881	2.273	2.943	132.80	32.96	15.44	0

дифенилгуанидиния, а также сольватных молекул этилового спирта создает еще более объемную и сложную сеть водородных связей. Все характеристики водородных связей, связывающих триметакрилатоуранилатные группировки и органические катионы в XXII приведены в табл. 28.

Таблица 28. Водородные связи в структуре XXII

D–H…A	Расстояния, Å			Угол D–H…A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H…A)$ , %	Ранг грани
	D–H	H…A	D…A				
O5–H1…O9	0.818	2.206	2.973	156.09	34.35	15.24	0
N1–H2…O8	0.880	2.116	2.822	136.76	33.43	17.66	0
N2–H4…O14	0.879	2.222	2.993	146.35	33.85	14.58	0
N3–H5…O14	0.878	2.048	2.860	153.37	34.09	16.95	0
N4–H7…O12	0.879	1.981	2.777	149.96	32.90	19.38	0
N5–H8…O5	0.880	1.964	2.795	156.82	34.06	19.47	0
N6–H9…O10	0.879	2.123	2.922	150.74	34.13	16.60	0
C4–H14…O16	0.980	2.338	3.272	158.90	27.15	13.99	0
C15–H26…O6	0.950	2.431	3.235	142.34	33.94	13.36	0
C16–H27…O4	0.948	2.717	3.567	149.60	34.18	13.78	0
C25–H36…O11	0.949	2.518	3.382	151.42	34.10	12.00	0
C28–H39…O1	0.950	2.691	3.433	135.49	33.84	11.95	0
C36–H49…O4	0.980	2.745	3.659	155.55	26.57	10.56	0
C41–H53…O4	0.950	2.563	3.483	163.20	34.45	14.38	0
C49–H61…O2	0.950	2.450	3.379	165.83	33.40	14.57	0

#### 3.4. Анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода МПВД в структурах синтезированных соединений

В структуре I присутствует статистическое расположение атомов групп  $CH_2$  и  $CH_3$  метакрилат-ионов, в структуре XI атомы водорода молекул воды не локализованы, а в структурах XIII–XVI присутствует разупорядоченность атомов кислорода, что не позволяет использовать метод МПВД для оценки невалентных контактов, связывающих структурные единицы в трехмерный каркас.

Анализ невалентных взаимодействий в кристаллах II–V был проведен с помощью метода молекулярных ПВД (ММПВД), в рамках которого

учитываются все возможные невалентные контакты, а не только те, которые принято считать значимыми. Согласно полученным данным, в обсуждаемых кристаллах, которые содержат в своем составе атомы пяти элементов, реализуется по 8 из 15 теоретически возможных типов межмолекулярных контактов с  $PG = 0$  (табл. 29 и 30). Взаимное связывание урансодержащих комплексов в обеих структурах осуществляется в основном за счет дисперсионных взаимодействий (контакты Н/Н и Н/С), которым отвечает суммарный парциальный вклад 58% (II), 65% (III), 68% (IV) или 55% (V), а также водородных связей Н/О, парциальный вклад которых в площадь поверхности молекулярных ПВД составляет 36% (II), 32% (III), 31% (IV) и 42% (V). Парциальные вклады всех остальных межмолекулярных контактов в структурах III-V (О/О, N/O, С/О, Н/Н, С/Н и С/С) незначительны и в сумме не превышают 3%. Стоит отметить заметный вклад контактов Н/Н в структуре II (около 3%), возникающий из-за наличия стерически более доступных атомов азота электронейтрального лиганда. Наблюдающиеся отличия, в частности, отсутствие контактов типа С/Н (II), О/О (III), С/С (IV) или N/O (V) (табл. 29 и 30, рис. 39) являются следствием особенностей супрамолекулярной структуры обсуждаемых аддуктов.

Таблица 29. Характеристики межмолекулярных взаимодействий\* в структурах  $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Dmur]$  (II) и  $[UO_2(mac)_2 \cdot Tmur]$  (III)

Тип контакта A/Z	II				III			
	$k_{AZ}$	D, Å	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	$k_{AZ}$	D, Å	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
O/O	5	3.33-4.95	3.9	0.4	-	-	-	-
N/O	8	3.11-3.49	2.6	0.3	5	3.46-4.79	0.8	0.2
C/O	16	3.04-3.76	7.9	0.8	5	3.20-3.96	1.7	0.4
H/O	204	2.16-4.59	345.9	36.3	67	2.42-4.31	126.9	31.8
H/N	40	2.89-3.77	30.6	3.2	9	3.10-4.25	5.0	1.2
C/N	-	-	-	-	3	3.50-3.90	1.6	0.4

C/C	21	3.33-3.69	12.2	1.3	7	3.75-4.26	2.6	0.6
H/C	136	2.70-4.40	91.1	9.6	61	2.64-4.86	38.9	9.7
H/H	283	2.30-5.66	458.4	48.1	141	2.14-4.90	222.0	55.6
Сумма	713	2.16-5.66	952.6	100.0	298	2.14-4.90	399.3	100.0

\*  $k_{AZ}$  – общее число всех граней с  $PG = 0$ ,  $d$  – диапазон соответствующих межатомных расстояний  $A-Z$ ,  $S_{AZ}$  – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД-атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества,  $\Delta_{AZ}$  – парциальный вклад (в процентах) соответствующих невалентных контактов  $A/Z$  в величину интегрального параметра  ${}^0S = \sum S_{AZ}$  (указан в нижней строке) молекулярного ПВД.

Поскольку в кристаллах VI-X удалось определить положение всех атомов, в том числе водородных, то возможно оценить невалентные взаимодействия с помощью метода МПВД. Из шести карбоксилатных атомов O, входящих в состав триметакрилатоуранилатного комплекса, в составе IV только два координируются атомами Li, тогда как остальные четыре участвуют в водородных связях либо с молекулами воды из соседнего комплекса  $\{[Li(H_2O)_2][UO_2(mac)_3]\}$ , либо с молекулой метакриловой кислоты. Примечательно, что  $\{[Li(H_2O)_2][UO_2(mac)_3]\}$  состоит из четырех доноров и четырех акцепторов водородных связей и, следовательно, не требует других видов молекул, чтобы полностью реализовать свой

Таблица 30. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структурах  $[UO_2(mac)_2 \cdot Deaa]$  (IV) и  $[UO_2(mac)_2 \cdot Dmfa]$  (V)

Тип контакта A/Z	IV				V			
	$k_{AZ}$	D, Å	$S_{AZ}$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta_{AZ}$ , %	$k_{AZ}$	D, Å	$S_{AZ}$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta_{AZ}$ , %
O/O	2	3.65-3.65	0.51	0.12	2	3.69-3.69	0.76	0.20
N/O	2	3.48-3.48	1.35	0.33	–	–	–	–
C/O	4	3.25-3.57	2.94	0.72	4	3.36-3.66	2.21	0.59
H/O	84	2.60-4.27	125.71	30.67	84	2.60-4.44	159.08	42.37
H/N	4	4.11-4.35	0.02	0.004	4	3.73-3.73	0.24	0.06
C/N	2	4.15-4.15	0.13	0.03	12	3.71-4.08	3.78	1.01
C/C	–	–	–	–	12	3.51-3.93	3.37	0.90

H/C	78	2.92-5.75	51.39	12.54	70	3.10-4.17	41.22	10.98
H/H	143	2.24-5.75	227.87	55.59	95	2.70-4.73	164.82	43.90
Сумма	319	3.24-5.75	409.91	100	283	2.60-4.73	375.49	100

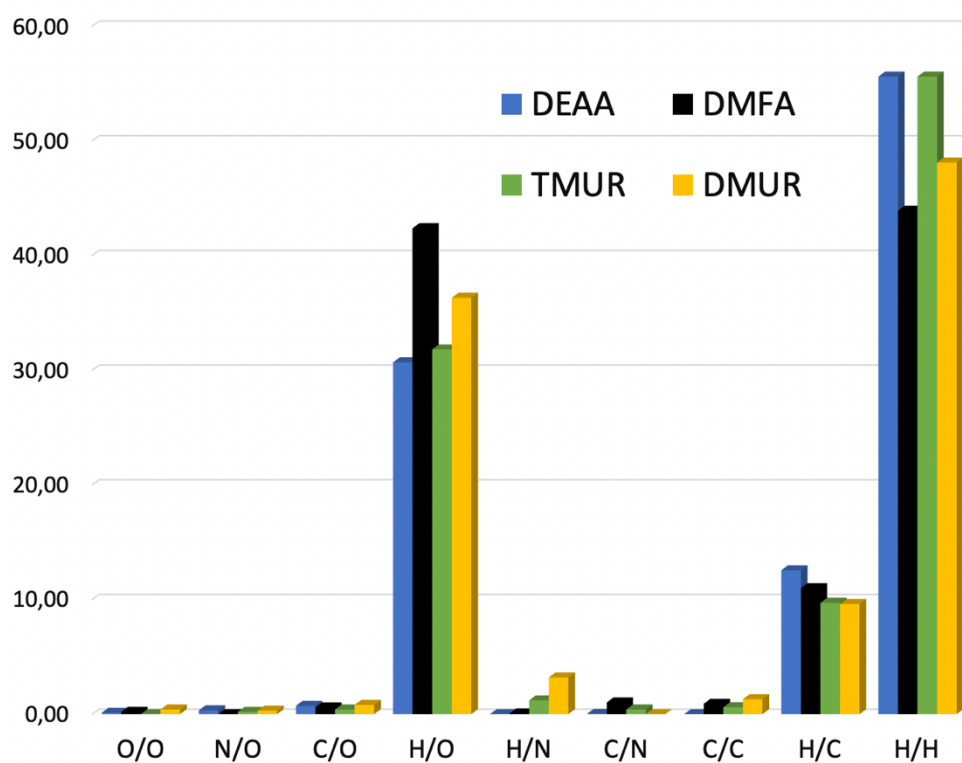


Рис. 39. Гистограмма, отображающая парциальные вклады межмолекулярных взаимодействий A/Z в величину  $^0S$  в структурах кристаллов  $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5Dmur]$  (II) и  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]$  при  $L = Tmur$  (III),  $Deaa$  (IV),  $Dmfa$  (V).

потенциал водородных связей. К тому же есть молекулы метакриловой кислоты внешней сферы, которые имеют как донорные, так и акцепторные участки. Молекулы метакриловой кислоты проявляют мостиковую функцию в образовании водородных связей, связывая звенья  $\{[Li(H_2O)_2][UO_2(mac)_3]\}$  в слои, перпендикулярные оси C (рис. 40). Помимо водородных связей звенья в структуре VI связываются между собой посредством  $\pi \cdots \pi$  взаимодействий параллельно расположенных метакрилат-ионов. Упаковка триметакрилатоуранилатных комплексов происходит таким образом, что метакрилат-ионы находятся друг под



другом на расстоянии в 3.6 – 3.8 Å (рассчитывается как расстояние между плоскостью среднего метакрилат-аниона и любым из атомов углерода метакрилат-ионов окружения) с плоскостным углом, равным 3.7° (рис. 41). Молекулы метакриловой кислоты также взаимодействуют посредством подобных взаимодействий. Благодаря наличию между ними центра инверсии молекулы метакриловой кислоты располагаются точно параллельными парами молекул, разделенными расстоянием 3.61 Å. Эти взаимодействия участвуют в соединении слоев в каркас, поскольку парные молекулы принадлежат соседним слоям.

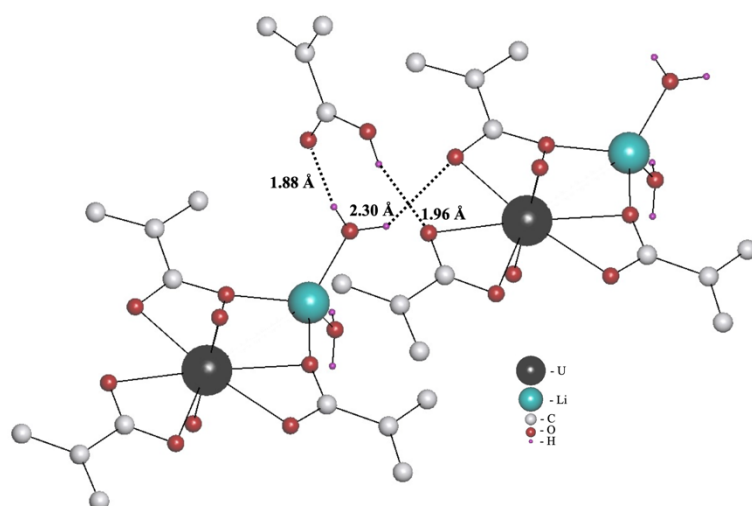


Рис. 40. Водородные связи между группировками  $\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3]\}$  и сольватными молекулами метакриловой кислоты.

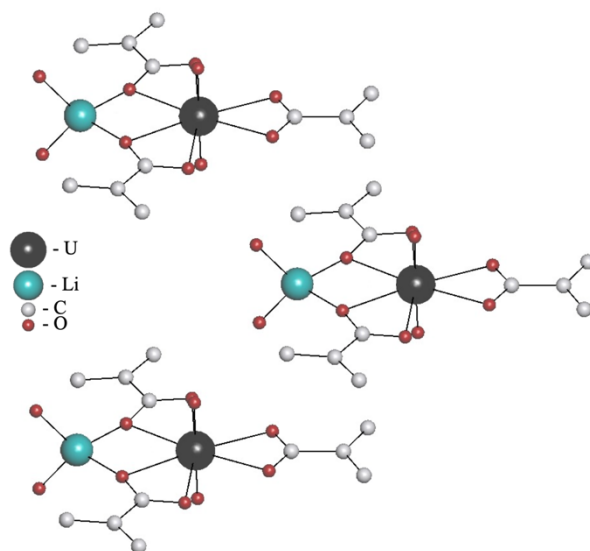


Рис. 41. Параллельная ориентация метакрилат-ионов в структуре VI.

В структуре  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (VII) молекула воды участвует в водородных связях с оксоатомами комплексов соседней цепи. Таким образом, водородная связь соединяет цепи в объемные слои в плоскости в координатах АС. Помимо водородных связей, между метакрилатными анионами соседних цепей существуют  $\pi \cdots \pi$  взаимодействия. Упомянутые выше объемные слои, образованные из цепочек за счет водородных связей, также взаимодействуют друг с другом за счет  $\pi \cdots \pi$  контактов метакрилат-анионов. Для оценки вклада различных типов взаимодействий были рассчитаны характеристики молекулярного ПВД. Согласно полученным данным (табл. 31), наибольший вклад в общую площадь поверхности молекулярного ПВД вносят водородные связи (контакты Н/О) и дисперсионные взаимодействия (контакты Н/Н и Н/С). Наличие слабых контактов С/С и С/О, составляющих 1.1 и 0.6% соответственно, можно отнести к  $\pi \cdots \pi$  взаимодействиям между метакрилат-анионами. Оставшийся контакт Na/Н может быть отнесен к межцепочечному псевдогостическому взаимодействию [123].

Таблица 31. Невалентные взаимодействия в структуре VII

Контакт A/Z	$k_{ij}$	$d_{\min}, \text{Å}$	$d_{\max}, \text{Å}$	$S_{ij}, \text{Å}^2$	$d_{AZ}, \%$
C/O	13	3.17	4.20	3.4	1.1
C/C	10	3.46	4.45	1.8	0.6
H/O	80	1.87	4.82	134.2	44.4
H/C	43	2.76	4.39	38.4	12.7
H/H	77	2.22	4.52	121.5	40.2
Na/H	5	3.73	4.55	2.9	1.0
Sum	227	1.87	4.82	302.2	100.0

В кристаллах XII отсутствует статистическое расположение атомов и содержатся атомы пяти химических элементов, поэтому теоретически

возможно 15 типов межмолекулярных контактов. Однако реально в структуре XII содержится лишь семь типов межмолекулярных контактов с  $PG = 0$  (табл. 32).

Таблица 32. Невалентные взаимодействия в структуре XII

Контакт A/Z	$k_{ij}$	$d_{\min}, \text{Å}$	$d_{\max}, \text{Å}$	$S_{ij}, \text{Å}^2$	$d_{AZ}, \%$
H/U	4	3.303	3.303	0.02	<0.01
O/O	8	2.873	4.273	0.69	0.09
C/O	36	3.280	4.349	3.57	0.49
H/O	168	1.866	4.843	310.22	42.32
C/C	40	3.390	4.286	19.82	2.70
H/C	100	2.925	4.138	46.72	6.37
H/H	204	2.425	5.375	351.96	48.02
Сумма	560	1.866	5.375	733.00	100

Связывание комплексов  $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2\}$  в 3D-каркас происходит в основном за счет дисперсионных взаимодействий H/H и водородных связей H/O, которым отвечают, соответственно, парциальные вклады  $\Delta_{AZ} \approx 48\%$  и  $42.3\%$  (табл. 32). Отметим, что табл. 33 детализирует некоторые данные табл. 32. Например, самый короткий межмолекулярный контакт H/O в структуре X с расстоянием H-O  $1.866 \text{ Å}$ , который указан в строке H/O в табл. 32, реально отвечает взаимодействию O(9)–H(2)...O(3) (4-я строка снизу в табл. 33). Согласно табл. 32 в кристаллах XII присутствуют межмолекулярные взаимодействия C/C, для которых расстояние C-C изменяется от  $3.39$  до  $4.29 \text{ Å}$ . Дополнительный анализ показал, что расстояния между центрами ближайших связей C=C в структуре составляют от  $3.84$  до  $3.95 \text{ Å}$  и удовлетворяют одному из топохимических критериев Шмидта [128], необходимых для протекания твердофазной реакции [2+2]-циклоприсоединения. Однако второе обязательное условие для фотоциклодимеризации, а именно параллельное расположение двойных связей в кристаллической решетке [128], не

выполняется. По-видимому, по этой причине полученные кристаллы метакрилатоуранилата XII устойчивы при длительном хранении, в том числе при солнечном освещении.

Таблица 33. Параметры водородных связей в структуре XII

D–H…A	Расстояния, Å			Угол D– H…A, град.	$\Omega(D-H)$ , %	$\Omega(H…A)$ , %	Ранг грани
	D–H	H…A	D…A				
Структура II							
O9–H2…O3	0.961	1.866	2.826	176.56	33.70	22.59	0
C4–H6…O5	0.950	2.731	3.585	150.02	32.67	11.18	0
C7–H10…O4	0.980	2.531	3.405	148.45	26.76	12.97	0
C12–H17…O8	0.980	2.571	3.345	135.88	26.80	14.12	0

### 3.5. Кристаллохимическая роль метакрилат-ионов в координационных соединениях

Анализ кристаллохимической роли метакрилат-ионов в структурах координационных соединений проводился с помощью комплекса программ TOPOS, программы StPack и данных по кристаллическим структурам всех метакрилатсодержащих соединений базы данных CSD. Однако, для более репрезентативных данных были применены следующие условия для выборки кристаллохимических данных:

- 1) Кристаллическая структура содержит метакрилат-ионы, связанные с металлом-комплексообразователем;
- 2) Величина валентного усилия ( $S = v/KЧ$ , где  $v$  – валентность металла-комплексообразователя,  $KЧ$  – его координационное число в структуре) атома-комплексообразователя для связей, образованных им с атомами кислорода карбоксильной группы метакриловой кислоты  $\geq 0.25$ ;

- 3) Кристаллическая структура определена с ненулевым  $R$ -фактором, не превышающим значение 0.1;
- 4) Кристаллическая структура не содержит статистически разупорядоченных атомов металлов-комплексобразователей, а также атомов кислорода и метакрилат-ионов.

Требованиям по кристаллической структуре удовлетворяли 214 соединений, содержащих координированные метакрилат-ионы и атомы комплексобразователи: все  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -металлы. В 214 соединениях было определено 1013 кристаллографически разных метакрилат-ионов, которые проявляют 8 различных типов координации (рис. 42). Только 3 из них встречаются часто, это мостиковый тип  $B^2$ , хелатный тип  $B^{01}$  и монодентатная координация  $M^1$  (реализуются для почти 95% всех метакрилат-ионов). При этом реализуются и другие мостиковые типы координации, что в сравнении позволяет выявить характерные типы координации для каждой кристаллохимической роли – линкера или хелата. Доля мостиковых типов координации составила 72.9%, доля хелатных – 14.1%, при этом реализовывались хелатно-мостиковые типы координации  $B^{11}$  и  $B^{21}$  (всего 3.4%). Следует отметить, что тип координации  $B^2$  встречается в 152 соединениях из 214 (71.2%),  $B^{01}$  - в 69 из 214 (32.2%), а  $M^1$  - в 38 из 214 (17.8%).

Оценка кристаллохимической роли метакрилат-ионов только в координационных соединениях только  $f$ -металлов проводилась по тем же правилам и представлена на рис. 43. Требованию по кристаллографическим параметрам удовлетворяли только 68 соединений, включая соединения I-XXIII, представленные в этой работе. В 68 соединениях содержался 341 кристаллографически разный метакрилат-анион. Было выявлено только 7 типов координации, причем преобладающим типом снова оказался мостиковый  $B^2$ . Среди хелатных и хелатно-мостиковых координационных типов преобладает бидентатно-циклический тип  $B^{01}$ . Сравнение с данными

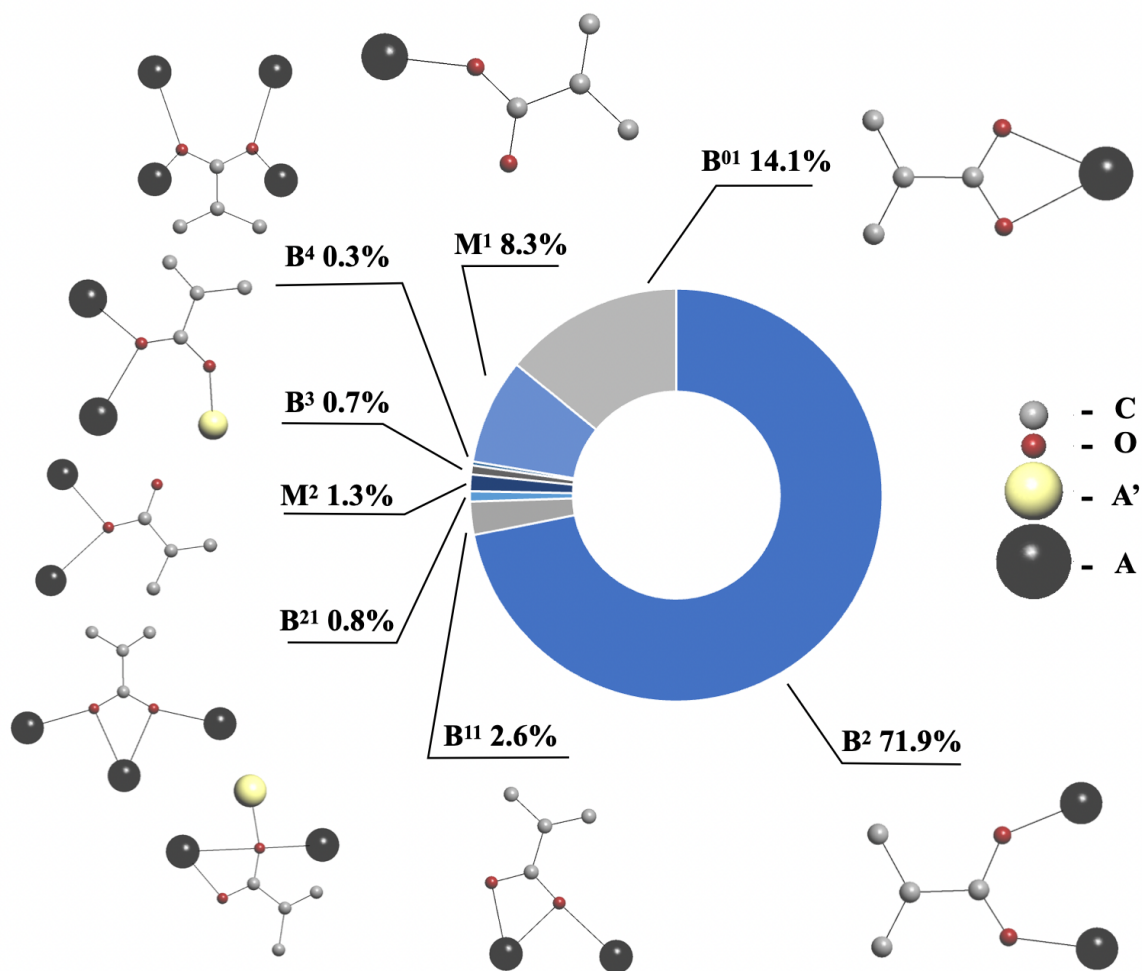


Рис. 42. Кристаллохимическая роль метакрилат-ионов в координационных соединениях.

по координационным соединениям всех металлов (кроме щелочных и щелочноземельных) позволяет утверждать о возрастании роли хелатно-мостикового типа координации  $B^{11}$ . По всей видимости это связано с более высокой потребностью f-металлов в заполнении своих электронных оболочек, чем это проявлялось для d- и p-металлов, которым необходимо меньше электронов до ее заполнения. Все три указанных типа координации и монодентатный тип  $M^1$  принадлежат 97.4% всех изученных метакрилат-анионов, координированных к f-металлам. Доля хелатных типов

координации составила 22.6%, доля мостиковых и хелатно-мостиковых типов – 73.3%.

Сравнение полученных результатов показывает некоторое снижение роли мостиковых типов координации и увеличение доли хелатных типов при переходе к только f-металлам. Можно предположить, что это связано в том числе с увеличением размера центральных атомов, связывать которые в цепочки и слои карбоксилатной группе становится все труднее. Отдельно следует отметить редкое проявление необычных типов координации  $M^2$ ,  $B^3$  и  $B^4$ , связанное по всей видимости с требованиями кристаллической структуры. Закономерное исчезновение мостикового типа координации  $B^4$  при переходе к координационным соединениям только f-металлов указывает на правильность выводов о влиянии размеров комплексообразователей на проявляемые типы координации метакрилат-ионов.

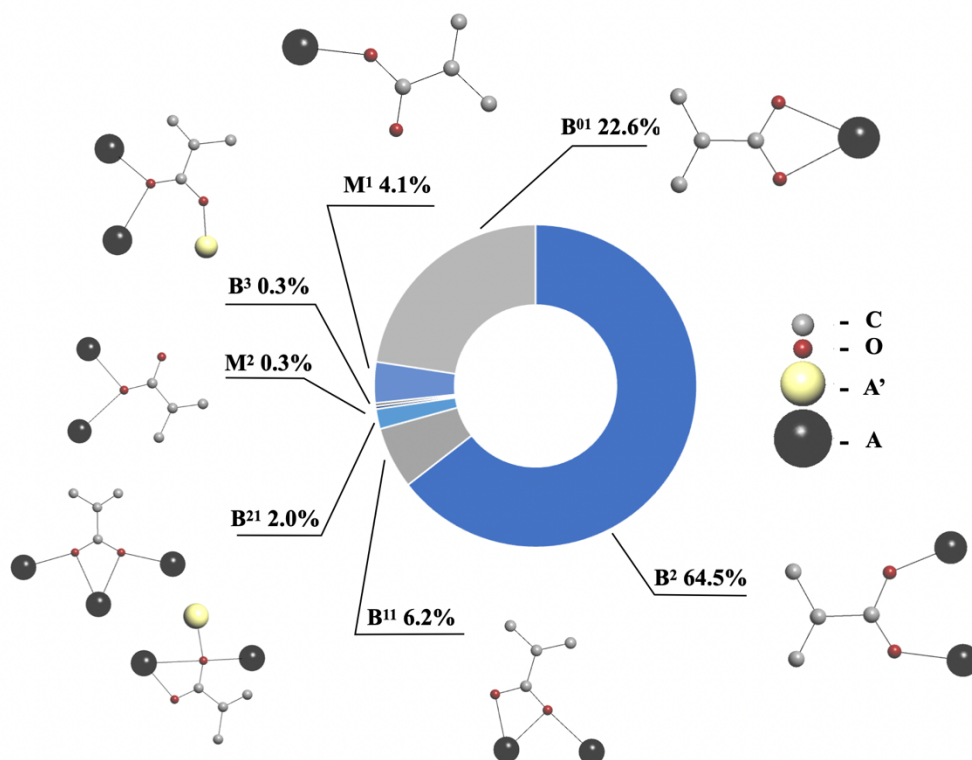


Рис. 43. Кристаллохимическая роль метакрилат-ионов в координационных соединениях f-металлов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и идентифицированы 22 соединения U(VI), в том числе 5 метакрилатных комплексов с ЭНЛ, а также 12 метакрилатоуранилатов с одно- и двухвалентными металлами и 5 – с одновалентными органическими катионами.
2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов всех полученных соединений позволил установить, что по отношению к ионам уранила метакрилат-ионы во всех 22-х структурах проявляют бидентатно-циклический тип координации  $V^{01}$ , образуя в структурах 18 соединений устойчивый комплекс  $[UO_2(mac)_3]^-$ . При этом только в трех структурах с ЭНЛ метакрилат-ион реализует наряду с  $V^{01}$  бидентатный мостиковый  $V^2$  тип координации, а в метакрилатоуранилате свинца играет также роль монодентатного концевого  $M^1$ .
3. Установлено влияние природы органических амидов (L) на состав и строение аддуктов метакрилата уранила  $[UO_2(mac)_2 \cdot nL]$ . Сделано заключение о том, что в структуре аддуктов с амидами, способными образовывать только водородные связи  $C-H \cdots O$ , присутствуют электронейтральные димеры  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ . Способность молекулы амида к образованию связей  $N-H \cdots O$  обуславливает диспропорционирование аддуктов с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов. С помощью правила 18 электронов дан прогноз составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с ЭНЛ.
4. Обнаружены нелинейные оптические свойства – способность к генерации второй оптической гармоники - у соединений  $M[UO_2(mac)_3]$  ( $M = Rb^+$  или  $Cs^+$ ).



5. Получены экспериментальные доказательства влияния природы двухвалентных катионов на специфику супрамолекулярной структуры метакрилатоуранилатов.
6. Кристаллохимический анализ с использованием систематики Сережкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях р-, d- и f-металлов позволил установить, что метакрилат-ионы по отношению к атомам металлов могут проявлять 8 типов координации:  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $V^2$ ,  $V^3$ ,  $V^4$ ,  $V^{01}$ ,  $V^{11}$ ,  $V^{21}$ , из которых в подавляющем большинстве комплексов реализуются типы бидентатно-циклический  $V^{01}$ , бидентатно-мостиковый  $V^2$  и монодентатно-концевой  $M^1$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: В 2-х книгах. Кн. I. МГУ: ИКЦ «Академкнига», 2007. 537 с.
2. Химия актиноидов. В 3-х томах. / Под ред. Каца Дж., Сиборга Г., Морс Л. М.: Мир. 1991. Т.1. 525 с.
3. Evans H.T. Uranyl Ion Coordination. // *Science*. 1963. V. 141. P. 154–158.
4. Serezhkin V.N. in: *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*. / Editors: Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier. 2007. 504 p.
5. Сережкин В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. Некоторые особенности стереохимии U(VI) в кислородсодержащих соединениях. // *Вестник СамГУ*. 2006. № 4(44). С. 129–152.
6. Giesting P.A., Burns P.C. Uranyl-organic complexes: structure symbols, classification of carboxylates, and uranyl polyhedral geometries. // *Crystallogr. Rev.* 2006. V. 12. Is. 3. P. 205-255.
7. Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil J. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites. // *Crystals*. 2019. V. 9. P. 639-667.
8. Plášil J. Mineralogy, Crystallography and Structural Complexity of Natural Uranyl Silicates. // *Minerals*. 2018. V. 8. P. 551-566.
9. McDonald M.R., Fieser M.E., Bates J.E. et al. Identification of the +2 Oxidation State for Uranium in a Crystalline Molecular Complex, [K(2.2.2-Cryptand)][(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>U] // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 13310-13313.
10. ДЫМКОВ Ю. М. Природа урановой смоляной руды. М.: «Атомиздат», 1973. С. 240.
11. Szymanski J. T., Scott J. D. A crystal structure refinement of synthetic brannerite UTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and its bearing, on rate of alkaline-carbonate leaching of brannerite in ore. // *Can. Mineral.* 1982. V. 20. P. 271-280.

12. Stieff L.R., Stern T.W., Sherwood A.M. Preliminary description of coffinite - a new uranium mineral. // *Science*. 1955. V. 121. P. 608-609.
13. Rastsvetaeva R.K., Sidorenko G.A., Ivanova A.G. et al. Structural model of uramarsite. // *Crystallogr. Rep.* 2008. V. 53. P. 771–774.
14. Plášil J. Crystal structure of richetite revisited: Crystallographic evidence for the presence of pentavalent uranium. // *Am. Mineral.* 2017. V. 102. Is. 9. P. 1771-1775.
15. Burns P.C., Li Y. The structures of becquerelite and Sr-exchanged becquerelite. // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 550–557.
16. Finch R J., Cooper M.A., Hawthorne F.C., Ewing R.C. The crystal structure of schoepite,  $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$  // *Can. Mineral.* 1996. V. 34. P. 1071-1088.
17. Fortier S., Hayton T.W. Oxo ligand functionalization in the uranyl ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 3-4. P. 197-214.
18. Leciejewicz J., Alcock N., Kemp T. Carboxylato Complexes of the Uranyl Ion: Effects of Ligand Size and Coordination Geometry upon Molecular and Crystal Structure. // *Struct. Bond.* 1995. V. 82. P. 43-84.
19. Zachariasen W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXIII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and of related compounds of transuranic elements. // *Acta Crystallogr.* 1954. V. 7. № 12. P. 795-799.
20. Pepper M., Bursten B.E. The electronic structure of actinide-containing molecules: a challenge to applied quantum chemistry. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. № 5. P. 719-741.
21. McGlynn S. P., Smith J. R. The electronic structure, spectra, and magnetic properties of actinyl ions: Part I. The uranyl ion. // *J. Mol. Spectrosc.* 1961. V. 6. P. 164-187.
22. Дяткина М. Е., Михайлов Ю. Н. Структура уранила и его аналогов. // *Журн. структур. химии.* 1962. Т. 3. № 6. С. 724-747.

23. Комплексные соединения урана / Акад. наук СССР. Ин-т общей и неорганич. химии им. Н. С. Курнакова. Москва : Наука, 1964. - 491 с.
24. Berthet J., Thuéry P., Dognon J. et al. Sterically congested uranyl complexes with seven-coordination of the  $\text{UO}_2$  unit: the peculiar ligation mode of nitrate in  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Rbtp})]$  complexes. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. №. 15. P. 6850-6862.
25. 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.
26. Charushnikova I.A., Den Auwer C. Crystal Structure of Two New Molecular Adducts of Uranyl Nitrate with 2,2'-6,2''-Terpyridine. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V. 33. № 1. P. 53-60.
27. Maynadié J., Berthet J., Thuery P. Ephritikhine M. The first cyclopentadienyl complex of uranyl. // *Chem. Commun.* 2007. № 5. P. 486–488.
28. Xinmin G., Ning T., Xin W., Yin Z., Minyu T. Crystal and Molecular Structure of A Uranyl Nitrate Dihydrate-Dibenzo-18-Crown-6 Compound:  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Db-18-Crown-6})_2$  // *J. Coord. Chem.* 1998. V. 20. Is. 1. P. 21–25.
29. Сережкин В.Н., Сидоренко Г.В., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Катион-катионные взаимодействия между ионами уранила. // *Радиохимия.* 2014. Т. 56. № 2. С. 97-113.
30. Zachariasen W.G. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. IV. The Crystal Structure of  $\text{Ca}(\text{UO}_2)\text{O}_2$  and  $\text{Sr}(\text{UO}_2)\text{O}_2$ . // *Acta Crystallogr.* 1948. V. 1. № 6. P. 281-285.
31. Zachariasen W.G. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXI. The crystal structure of magnesium orthouranate. // *Acta Crystallogr.* 1954. V. 7. № 12. P. 788-791.
32. Burns C.J., Clark D.L., Donohoe R.J., Duval P.B., Scott B.L., Tait C.D. A Trigonal Bipyramidal Uranyl Amido Complex: Synthesis and Structural

Characterization of  $[\text{Na}(\text{THF})_2][\text{UO}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ . // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 24. P. 5464-5468.

33. Danis J.A., Lin M.R., Scott B.L., Eichhorn B.W., Runde W.H. Coordination Trends in Alkali Metal Crown Ether Uranyl Halide Complexes: The Series  $[\text{A}(\text{Crown})]_2[\text{UO}_2\text{X}_4]$  Where  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  and  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 14. P. 3389-3394.

34. Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Polyakova I.N., Moisy Ph. Structure of Uranyl Complexes with Acetylenedicarboxylic Acid,  $\text{K}(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{UO}_2(\text{OOC}\text{C}=\text{CCOO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{OOC}\text{C}=\text{CCOO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V. 33. № 1. P. 61-67.

35. Сережкина Л.Б., Сerezкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и п 18 электронов в нитратсодержащих комплексах уранила // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 3. С. 438-446.

36. Сerezкина Л.Б., Сerezкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и правило 18 электронов в нитратсодержащих комплексах уранила. // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 3. С. 438-446.

37. Сerezкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др. Первые метакрилатсодержащие комплексы уранила – синтез и строение // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 6. С. 746-757.

38. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Ignatenko E.O., Serezhkin V.N. Uranyl Methacrylate Complexes with Carbamide and Methylcarbamide: Synthesis and Structure. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 8. P. 1019-1025.

39. Hassaballa H., Steed J.W., Junk P.C., Elsegood M.R.J. Formation of Lanthanide and Actinide Oxonium Ion Complexes with Crown Ethers from a Liquid Clathrate Medium // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. Is. 18. P. 4666-4671.

40. Сerezкина Л.Б., Сerezкин В.Н., Пушкин Д.В., Лосев В.Ю. Колебательная спектроскопия неорганических соединений. / Под ред. Сerezкиной Л.Б. Самара: Изд-во «Самарский университет». 2009. 132 с.

41. Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б. О применимости модифицированных уравнений Бэджера к координационным соединениям уранила. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 6. С. 1529–1532.
42. Connelly N. G., Damhus T., Hartshorn R. M., Hutton A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations. Cambridge: RSC Publishing. 2005.
43. 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-dicarboxylate example. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45-53.
44. Серезжкин В.Н. Унифицированный метод описания и кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатномостиковыми  $\sigma$ -лигандами. В сб.: Проблемы кристаллохимии. М.: Наука. 1986. С. 148-179.
45. 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.
46. Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C.  $U^{6+}$  Minerals and Inorganic Phases: A Comparison and Hierarchy of Crystal Structures. // Can. Mineral. 1996. V.43. № 4. P. 845–880.
47. Krivovichev S.V., Burns P.C. Combinatorial topology of uranyl molybdate sheets: syntheses and crystal structures of  $(C_6H_{14}N_2)_3[(UO_2)_5(MoO_4)_8](H_2O)_4$  and  $(C_2H_{10}N_2)[(UO_2)(MoO_4)_2]$ . // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. № 1. P. 106–117.
48. Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Neklyudova N.A., Serezhkin V.N. Synthesis and characterization of a trinuclear uranyl complex: Crystal structure of  $(CN_3H_6)_5[(UO_2)_3O(OH)_2(CH_3COO)(C_2O_4)_3]$ . // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 14. P. 4921–4925.

49. Серезжкин В.Н., Артемьева М.Ю., Серезжкина Л.Б., Михайлов Ю.Н. Кристаллохимическая роль оксалат-ионов. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1106–1117.
50. 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. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2021. V. 50. Is. 12. P. 4210-4218.
51. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. // Acta Crystallogr. 2002. V. B58. № 3. P. 380–388.
52. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin Institut für Anorganische Chemie & FIC. Karlsruhe, 2012.
53. Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Alekseev E.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Sergeeva O.A., Knyazev A.V., Serezhkin V.N. Structural diversity of uranyl acrylates. // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 1723-1731.
54. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Sergeeva O.A., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. Tris(acrylato)uranylates as a scaffold for NLO materials // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 46. P. 5-8.
55. Chekhomova O.A., Klepov V.V., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Structural features of uranyl acrylate complexes with s-, p-, and d-monovalent metals // Z. Kristallogr. 2019. V. 234. № 4. P. 247-256.
56. Klepov V.V., Serezhkina, L.B., Pushkin D.V., Alekseev, E.V., Grigor'ev, M.S., Sergeeva, O.A., Shimin, N.A., Serezhkin V.N. Uranyl Complexes with (Meth)acrylate Anions // Eur. J. Inorg. Chem. V. 2016. Is. 1. P. 118-125.
57. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov, A.R. et al. Synthesis and structure of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) propionates // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. P. 844–852.

58. Alcock N.W., Kemp T.J., Meester P.De. The structure of diaquabis(crotonato)dioxouranium(VI) // *Acta Crystallogr.* 1982. V. 38. P. 105–107.
59. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Highly conjugated systems with pedal motion in uranyl crotonate compounds with 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as a neutral ligand or a counter cation. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 498. P. 119089-119118.
60. Savchenkov A.V., Peresypkina E.V., Pushkin D.V., Virovets A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Structural features of two polymorphs of ammonium uranyl crotonate // *J. Mol. Struct.* 2014. V. 1074. P. 583–588.
61. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Stefanovich S.Y. and Serezhkin V.N. Synthesis, Structure, and Nonlinear Optical Activity of K, Rb, and Cs Tris(crotonato)uranylates(VI) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015. V. 641. P. 1182-1187.
62. Savchenkov A.V., Pirozhkov P.A., Vologzhanina A.V., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V, Pushkin D. V., Serezhkina L.B. Uranyl Coordination Compounds with Alkaline Earth Metals and Crotonate Ligands // *Chemistry Select.* 2019. V. 4. Is. 29. P. 8416-8423.
63. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Unusual Heteronuclear Uranyl Clusters with Aliphatic Monocarboxylate Ligands and Coordination Modes of Crotonate, Butyrate, and Valerate Ions // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. I. 18. P. 1869-1876.
64. O’Keeffe M.A. Proposed Rigorous Definition of Coordination Number. // *Acta Crystallogr.* 1979. V. A35. № 5. P. 772–775.
65. Fischer W., Koch E. Geometrical packing analysis of molecular compounds. // *Z. Kristallogr.* 1979. V. 150. № 1–4. P. 245–260.
66. 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.

67. Сerezhкин В.Н., Сerezhкина Л.Б., Пушкин Д.В. и др. Определение констант квадрупольной связи с помощью характеристик полиэдров Вороного–Дирихле. // Доклады РАН. 2001. Т. 379. № 4. С. 497–500.

68. Сerezhкин В.Н., Сerezhкина 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. 1058–1069.

69. Сerezhкин В.Н. Буслаев Ю.А. Стереозффект неподеленной электронной пары во фторидах сурьмы. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1178–1185.

70. Сerezhкин В.Н., Пушкин Д.В., Сerezhкина Л.Б. Анализ кристаллических структур конформационных полиморфов при помощи молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597-605.

71. Шевченко А.П., Сerezhкин В.Н. Стереоатомная модель и строение кристаллов насыщенных углеводородов. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817–1825.

72. Frank F.C., Kasper J.S. Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Properties. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. № 3. P. 184–190.

73. Сerezhкин В.Н. В книге: Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. «Теоретическая химия». Изд-во С.Петербургского университета. 2005, гл. 23, с. 503-582.

74. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. Advancing the use of Voronoi-Dirichlet polyhedra to describe interactions in organic molecular crystal structures by the example of galunisertib polymorphs // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 562-568.

75. Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. Кристаллохимическая роль малонат-ионов в структурах координационных полимеров // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978-988.
76. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. Voronoi-Dirichlet tessellation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with  $C_wH_xN_yO_z$  composition and photochromic properties. // Acta Crystallogr. 2012. V. B58. № 3. P. 305–312.
77. Минкин В.И. Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. / Серия «Учебники и учебные пособия». Ростов-на-Дону.: Феникс. 1997. 560 с.
78. Langmuir I. Types of Valence. / Science. 1921. V. 54. P. 59–67. Reprinted in Suits, C. G., Ed., The Collected Works of Irving Langmuir, Vol. 6; Pergamon: New York, 1961, pp 128–139.
79. Перекалин Д.С. Металлоорганическая химия и немного катализа. – М.: Издательство «Перо», 2019. – 80 с.
80. Blanchard A.A., Gulliland W. L. The Constitution of Nickel Carbonyl and the Nature of Secondary Valence. // J. Amer. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 872–882.
81. Mitchell, P.R., Parish J. The Eighteen-Electron Rule. // J. Chem. Educ. 1969. V. 46. P. 811–814.
82. Wu X., Zhao L., Jin J., Pan S., Li W., Jin X., Wang G., Zhou M., Frenking G. Observation of alkaline earth complexes  $M(CO)_8$  ( $M = Ca, Sr, \text{ or } Ba$ ) that mimic transition metals // Science. V. 361. I. 6405. P. 912-916.
83. Petrus E., Bo C. Performance of group additivity methods for predicting the stability of uranyl complexes. // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. № 11. P. 1124-1129.
84. Bruker (2006). APEX2 software package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317.
85. SAINT-Plus (Version 7.23). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
86. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2004.

87. TWINABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2008.
88. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* 2008. V. 64A. № 1. P. 112-122.
89. Руководство по неорганическому синтезу. В 6 томах. Т. 6. Под ред. Брауэра Г. – М.: Мир, 1986. С. 1315.
90. Whyte R.B., Melvill H.W. Photosensitization of Polymerization Reactions // *J. Soc. Dye. Colour.* 1949. V. 65. № 12. P. 703
91. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Ignatenko E.O., Serezhkin V.N. Uranyl Methacrylate Complexes with Carbamide and Methylcarbamide: Synthesis and Structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. Is. 8. P. 1019–1025.
92. Serezhkin V.N., Shimin N.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B. Synthesis and Structures of Uranyl Methacrylate Adducts with Diethylacetamide and Dimethylformamide // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. Is. 12. № 12. P. 2627-2633.
93. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Stereochemistry of Uranium in Oxygen-containing Compounds. // *Applied Solid State Chem.* 2018. V. 2(3). № 2. P. 2-16.
94. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. Morphotropy in alkaline uranyl methacrylate complexes // *Polyhedron.* 2017. V. 133. P. 40-47.
95. Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В., Шимин Н.А., Сerezhкин В.Н. Метакрилатоуранилаты стронция и бария - синтез и структура // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 2. С. 252–258.
96. Thuéry P. A Nanosized Uranyl Camphorate Cage and its Use as a Building Unit in a Metal–Organic Framework // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 11. P. 4592-4594.
97. Nardelli M. Modeling hydroxyl and water H atoms // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32. P. 563-571.

98. Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: an update // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. V. 45. P. 849-854.
99. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. Use of intensity quotients and differences in absolute structure refinement // *Acta Crystallogr.* 2013. B. V. 69. P. 249-259.
100. Пушкин Д.В., Марухнов А.В., Сережкин В.Н. Координационные полиэдры  $PbO_n$  в структуре кристаллов. // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 1. С. 107-115.
101. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Klepov V.V. et al. Relationship between the Structure and Nonlinear Optical Properties of  $R[UO_2L_3]$  and  $R_3[UO_2L_3]_4$  Crystals (L—Carboxylate Ion) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 64. P. 647–654.
102. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. New criterion for conformational polymorphism // *Crystallogr. Rep.* 2012. V. 57. Is. 1. P. 33-42.
103. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Analysis of the conformational polymorph crystal structures by means of molecular voronoi-Dirichlet polyhedra // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. Is. 4. P. 554-562
104. 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. P. 1997-2003.
105. Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез, строение и некоторые свойства  $[Be(H_2O)_4][UO_2(CH_3COO)_3]_2$  // *Радиохимия.* 2012. Т. 54. № 6. С. 500-504.
106. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B. et al. Crystal structure of  $[M(H_2O)_6][UO_2(CH_3COO)_3]_2$  ( $M = Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) // *Polyhedron.* 2013. V. 61. P. 137-142.
107. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. Structure of nickel uranyl acetate hexahydrate // *Acta Crystallogr. B.* 1982. V. 38. P. 610-612.

108. Юранов И.А., Дунаева К.М. Кристаллическая структура и свойства дигидрата изобутирата уранила // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 6. С. 845-847.
109. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V. N. The first uranyl complexes with valerate ions // Acta Crystallogr. 2013. V. 69C. P. 721–726.
110. Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Абдульмянов А.Р. и др. Синтез и строение пропионатов U(VI), Np(VI) и Pu(VI) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 906-914.
111. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. Maximum filling principle and sublattices of actinide atoms in crystal structures // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 3. P. 225-232.
112. Мистрюков В.Е., Михайлов Ю.Н., Юранов И.А. и др. Рентгеноструктурное исследование бис-диацетатодиметилацетамиддиоксаурана) и триацетатодиоксоураната(VI) ацетатотрикарбамиддиоксоураната(VI). // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 272-277.
113. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R. et al. Structure and some properties of  $UO_2(C_2H_5COO)_2 \cdot nQ \cdot mH_2O$  (Q is carbamide or ethylenecarbamide) // Russ. J. of Inorg. Chem. 2016. V. 61. Is. 1. P. 24-32.
114. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. Новый критерий конформационного полиморфизма // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39-49.
115. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R. et al. Synthesis and structure of crystals of  $UO_2(C_2H_5COO)_2 \cdot 1.5L$  (L = methylurea or N,N'-dimethylurea) // Radiochemistry. 2016. V. 58. Is. 2. P. 114-123.
116. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // Angew. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 49-76.

117. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R. et al. Synthesis and structure of crystals of  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{L}$  (L = methylUrea or N,N'-dimethylUrea) // *Radiochemistry*. 2016. V. 58. Is. 2. P. 114-123.
118. Mit'kovskaya E.V., Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E. et al. X-ray diffraction study of  $[\text{UOSO}_4\{\text{NH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 49. № 12. P. 1923-1927.
119. Shilova M.Yu., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{CONH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. V. 35. № 2. P. 153-156.
120. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Prudnikova E.O., Serezhkin V.N. Structure and some properties of  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_2$  // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. № 5. P. 780-785.
121. Мистрюков В.Е., Канищева А.С., Михайлов Ю.Н. Координационные возможности тетраметилкарбамида в некоторых ацидокомплексах уранила // *Коорд. химия*. 1983. Т. 9. № 7. С. 981-985.
122. Van Vuuren C.P.J., Van Rooyen P.H. The solid state chemistry of uranium. Part 2. Structure and thermal reactions of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{tmu}$ . // *Inorg. Chim. Acta*. 1988. V. 142. № 1. P. 151-152.
123. Braga D., Grepioni F., Desiraju G.R. Hydrogen bonding in organometallic crystals — a survey // *J. Organomet. Chem.* 1997. V. 548. I. 1. P. 33-43.
124. Brunner G.O. The properties of coordination sequences and conclusions regarding the lowest possible density of zeolites. // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 29. Is. 1. P. 41-45.
125. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of  $\text{AUO}_2(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3$  (A=Rb or Cs) and  $\text{RbUO}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{COO})_3$  // *Polyhedron*. 2015. V. 91. P. 68-72.
126. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Smirnov O.P. et al. Neutron diffraction study of  $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ . // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 1600-1606.

127. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V. et al. Trinuclear  $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$  and pentanuclear  $\{\text{Sr}[\text{UO}_2\text{L}_3]_4\}^{2-}$  uranyl monocarboxylate complexes (L-acetate or n-butyrate ion) // CrystEngCom. 2015. V. 17. P. 740-746.
128. Schmidt G.M.J. Photodimerization in the solid state // Pure Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647-678.
129. Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. Synthesis and X-ray diffraction study of  $(\text{Cs}_{0.5}\text{Ba}_{0.25})[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  and  $\text{Ba}_{0.5}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 265-269.
130. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография (в 4-х томах). Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 75.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Основные геометрические параметры структуры I

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U-O(1) (x2)	1.7588(15)	21.95	O(1)UO(1)	180.0
U-O(2) (x4)	2.4793(10)	8.99	O(2)UO(2) (x2)	52.08(5)
U-O(3) (x2)	2.4610(17)	10.06	O(2)UO(3) (x4)	63.96(2)
Метакрилат-ионы				
O(2)-C(1) (x2)	1.2696(14)	29.63	O(2)C(1)O(2)	118.03(18)
O(1)-C(2)	1.478(3)	26.13	O(2)C(1)C(2)	120.94(9)
C(2)-C(3) (x2)	1.409(2)	19.76	C(1)C(2)C(3)	117.90(12)
			C(3)C(2)C(3)	124.2(2)

Таблица 2. Основные геометрические параметры структуры II

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Комплекс [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>				
Гексагональная бипирамида U1O <sub>8</sub>				
U(1)-O(1)	1.771(2)	21.65	O(1)U(1)O(2)	179.45(9)
U(1)-O(2)	1.769(2)	21.89	O(8)U(1)O(9)	52.84(6)
U(1)-O(8)	2.4657(18)	9.46	O(9)U(1)O(10)	67.35(6)
U(1)-O(9)	2.4565(18)	9.59	O(10)U(1)O(11)	52.45(6)
U(1)-O(10)	2.4855(19)	9.18	O(11)U(1)O(12)	66.03(6)
U(1)-O(11)	2.4551(18)	9.43	O(12)U(1)O(13)	52.78(6)
U(1)-O(12)	2.4547(18)	9.35	O(8)U(1)O(13)	68.82(6)
U(1)-O(13)	2.4648(18)	9.46		
Метакрилат-ионы				
O(8)-C(4)	1.270(3)	29.61	O(8)C(4)O(9)	119.3(2)
O(9)-C(4)	1.268(3)	30.01	O(8)C(4)C(5)	121.1(2)
C(4)-C(5)	1.496(4)	26.08	O(9)C(4)C(5)	119.6(2)
C(5)-C(6)	1.318(4)	27.00	C(4)C(5)C(6)	119.2(3)
C(5)-C(7)	1.500(4)	19.25	C(6)C(5)C(7)	123.7(3)
			C(4)C(5)C(7)	117.2(2)
Комплекс [UO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO)(CONH <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>				
Пентагональная бипирамида U2O <sub>7</sub>				
U(2)-O(3)	1.768(2)	21.56	O(3)U(2)O(4)	179.13(10)
U(2)-O(4)	1.767(2)	21.51	O(5)U(2)O(6)	79.62(7)
U(2)-O(5)	2.317(2)	12.68	O(6)U(2)O(7)	80.36(7)
U(2)-O(6)	2.3113(19)	13.95	O(7)U(2)O(14)	72.85(6)
U(2)-O(7)	2.3573(19)	12.27	O(14)U(2)O(15)	52.56(6)
U(2)-O(14)	2.4487(19)	9.67	O(15)U(2)O(5)	74.84(7)



U(2)–O(15)	2.4773(18)	9.35		
Метакрилат-ион				
C(16)–O(14)	1.274(3)	29.75	O(14)C(16)O(15)	118.7(2)
C(16)–O(15)	1.261(3)	29.76	O(14)C(16)C(17)	118.8(2)
C(16)–C(17)	1.489(3)	26.29	O(15)C(16)C(17)	122.6(2)
C(17)–C(18)	1.335(4)	27.11	C(16)C(17)C(18)	118.5(2)
C(17)–C(19)	1.490(4)	19.29	C(16)C(17)C(19)	116.7(2)
			C(18)C(17)C(19)	124.8(2)
Молекулы диметилкарбамида				
C(1)–O(5)	1.257(3)	29.69	O(5)C(1)N(1)	119.7(3)
C(1)–N(1)	1.322(4)	26.45	O(5)C(1)N(2)	120.7(2)
C(1)–N(2)	1.335(4)	27.46	N(1)C(1)N(2)	119.5(3)
C(20)–N(2)	1.458(4)	19.46	C(1)N(2)C(20)	120.1(3)
C(21)–N(2)	1.447(4)	19.59	C(1)N(2)C(21)	123.8(3)
			C(20)N(2)C(21)	116.1(3)

Таблица 3. Основные геометрические параметры структуры III

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Пентагональная бипирамида UO <sub>7</sub>				
U(1)–O(1)	1.762(5)	21.78	O(1)U(1)O(2)	179.8(3)
U(1)–O(2)	1.768(5)	21.29	O(5)U(1)O(6)	53.51(16)
U(1)–O(5)	2.463(5)	9.49	O(6)U(1)O(11)	75.25(17)
U(1)–O(6)	2.450(5)	9.81	O(10)U(1)O(11)	80.96(17)
U(1)–O(11)	2.324(5)	12.66	O(10)U(1)O(13)	77.98(18)
U(1)–O(10)	2.323(5)	12.70	O(5)U(1)O(13)	72.40(18)
U(1)–O(13)	2.334(5)	12.27		
U(2)–O(3)	1.760(5)	21.88	O(3)U(2)O(4)	179.3(2)
U(2)–O(4)	1.768(5)	21.29	O(7)U(2)O(8)	53.05(19)
U(2)–O(7)	2.463(5)	9.43	O(8)U(2)O(9)	75.54(19)
U(2)–O(8)	2.438(5)	9.87	O(9)U(2)O(12)	80.17(17)
U(2)–O(9)	2.324(5)	12.73	O(12)U(2)O(14)	77.01(17)
U(2)–O(12)	2.400(5)	11.86	O(7)U(2)O(14)	74.2(2)
U(2)–O(14)	2.286(5)	12.94		
Хелатные метакрилат-анионы (тип координации B <sup>01</sup> )				
C(1)–O(5)	1.277(8)	28.85	O(5)C(1)O(6)	119.5(7)
C(1)–O(6)	1.284(9)	29.49	O(5)C(1)C(2)	119.6(7)
C(1)–C(2)	1.486(10)	26.49	O(6)C(1)C(2)	120.9(7)
C(2)–C(3)	1.361(11)	27.29	C(1)C(2)C(3)	118.6(8)
C(2)–C(4)	1.469(11)	19.51	C(1)C(2)C(4)	117.5(7)
			C(3)C(2)C(4)	123.9(7)
Мостиковые метакрилат-анионы (тип координации B <sup>2</sup> )				
C(9)–O(9)	1.262(8)	30.01	O(9)C(9)O(10)	123.0(7)

C(9)–O(10)	1.233(9)	31.04	O(9)C(9)C(10)	115.8(7)
C(9)–C(10)	1.500(10)	26.22	O(10)C(9)C(10)	121.1(6)
C(10)–C(11)	1.314(10)	27.64	C(9)C(10)C(11)	118.7(8)
C(10)–C(12)	1.498(11)	19.21	C(9)C(10)C(12)	117.2(6)
			C(11)C(10)C(12)	124.1(7)
Молекулы тетраметилкарбамида				
O(13)–C(17)	1.257(8)	28.49	O(13)C(17)N(1)	120.4(8)
C(17)–N(1)	1.321(10)	27.08	O(13)C(17)N(2)	118.8(7)
C(17)–N(2)	1.353(10)	27.18	N(1)C(17)N(2)	120.8 (7)
N(1)–C(18)	1.457(9)	19.54	C(17)N(1) C(18)	120.0 (6)
N(1)–C(19)	1.476(8)	19.10	C(17)N(1) C(19)	123.0 (7)
N(2)–C(20)	1.490(9)	19.05	C(18)N(1) C(19)	114.5 (6)
N(2)–C(21)	1.445(9)	19.67	C(17)N(2) C(20)	121.5 (6)
			C(17)N(2) C(21)	120.7 (6)
			C(20)N(2) C(21)	115.8 (6)

Таблица 4. Основные геометрические параметры структуры IV

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Пентагональная бипирамида UO <sub>7</sub>				
U–O(1)	1.680(13)	22.58	O(1)UO(2)	179.2(5)
U–O(2)	1.735(10)	21.71	O(3)UO(5)	71.4(4)
U–O(3)	2.357(10)	11.76	O(5)UO(4)	53.3(4)
U–O(4)	2.432(12)	9.71	O(4)UO(7)	75.8(4)
U–O(5)	2.459(9)	9.24	O(7)UO(6)	81.9(4)
U–O(6)	2.315(11)	12.49	O(6)UO(3)	77.5(4)
U–O(7)	2.310(10)	12.51		

Таблица 5. Основные геометрические параметры структуры V

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Пентагональная бипирамида UO <sub>7</sub>				
U–O(1)	1.760(3)	21.65	O(1)UO(2)	179.42(16)
U–O(2)	1.755(3)	21.65	O(3)UO(4)	52.58(11)
U–O(3)	2.383(3)	11.80	O(4)UO(5)	73.70(11)
U–O(4)	2.466(3)	9.27	O(6)UO(5)	84.05(12)
U–O(5)	2.423(3)	9.79	O(7)UO(6)	77.94(12)
U–O(6)	2.314(3)	12.81	O(3)UO(7)	71.78(11)
U–O(7)	2.315(3)	13.04		

Таблица 6. Основные геометрические параметры структуры VI

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U–O(1) x2	1.762(3)	21.82	O(1)UO(1)	179.0(2)
U–O(2) x2	2.457(3)	9.38	O(1)UO(2)	91.89(13)
			O(1)UO(2)	87.26(13)
U–O(3) x2	2.444(3)	9.67	O(1)UO(3)	91.48(13)
			O(1)UO(3)	88.60(13)
U–O(4) x2	2.478(3)	9.12	O(1)UO(4)	89.37(13)
			O(1)UO(4)	91.44(13)

Таблица 7. Основные геометрические параметры структуры VII

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U–O(1)	1.754(6)	21.56	O(1)UO(2)	178.2(3)
U–O(2)	1.740(6)	22.44	O(5)UO(6)	52.37(18)
U–O(5)	2.482(5)	9.13	O(6)UO(7)	68.85(19)
U–O(6)	2.450(6)	9.65	O(7)UO(8)	53.4(2)
U–O(7)	2.422(6)	9.84	O(8)UO(9)	67.1(2)
U–O(8)	2.452(5)	9.26	O(9)UO(10)	52.00(17)
U–O(9)	2.474(6)	9.08	O(10)UO(5)	66.51(17)
U–O(10)	2.488(6)	9.04		

Таблица 8. Основные геометрические параметры структуры VIII

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида U(1)O <sub>8</sub>				
U(1)–O(1)	1.763(9)	22.04	O(1)U(1)O(2)	179.2(5)
U(1)–O(2)	1.769(9)	21.69	O(5)U(1)O(6)	52.4(3)
U(1)–O(5)	2.481(9)	9.17	O(6)U(1)O(9)	67.3(3)
U(1)–O(6)	2.469(8)	9.43	O(9)U(1)O(10)	52.5(3)
U(1)–O(7)	2.484(9)	9.23	O(10)U(1)O(7)	68.1(3)
U(1)–O(8)	2.455(9)	9.55	O(7)U(1)O(8)	52.7(3)
U(1)–O(9)	2.465(9)	9.48	O(8)U(1)O(5)	67.3(3)
U(1)–O(10)	2.475(9)	9.41		
Гексагональная бипирамида U(2)O <sub>8</sub>				
U(2)–O(3)	1.766(9)	22.00	O(3)U(2)O(4)	179.2(5)
U(2)–O(4)	1.756(9)	21.79	O(11)U(2)O(12)	52.6(3)
U(2)–O(11)	2.474(9)	9.22	O(12)U(2)O(14)	68.0(3)
U(2)–O(12)	2.470(9)	9.44	O(14)U(2)O(13)	52.6(3)
U(2)–O(14)	2.493(9)	9.18	O(13)U(2)O(15)	67.6(3)

U(2)–O(13)	2.454(9)	9.61	O(15)U(2)O(16)	52.5(3)
U(2)–O(15)	2.468(9)	9.29	O(16)U(2)O(11)	67.9(3)
U(2)–O(16)	2.456(8)	9.46		

Таблица 9. Основные геометрические параметры структуры IX

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида U(1)O <sub>8</sub>				
U(1)–O(1)	1.773(4)	21.58	O(1)U(1)O(2)	178.82(18)
U(1)–O(2)	1.768(4)	21.95	O(3)U(1)O(4)	52.71(12)
U(1)–O(3)	2.479(4)	9.18	O(4)U(1)O(5)	67.82(12)
U(1)–O(4)	2.448(4)	9.59	O(5)U(1)O(6)	52.58(12)
U(1)–O(5)	2.469(3)	9.25	O(6)U(1)O(7)	68.29(12)
U(1)–O(6)	2.462(4)	9.56	O(7)U(1)O(8)	52.46(12)
U(1)–O(7)	2.490(4)	9.19	O(8)U(1)O(3)	67.31(11)
U(1)–O(8)	2.447(3)	9.69		
Гексагональная бипирамида U(2)O <sub>8</sub>				
U(2)–O(9)	1.767(4)	21.72	O(9)U(2)O(10)	179.47(19)
U(2)–O(10)	1.764(4)	21.95	O(11)U(2)O(12)	52.61(12)
U(2)–O(11)	2.463(4)	9.41	O(12)U(2)O(13)	67.84(12)
U(2)–O(12)	2.467(4)	9.39	O(13)U(2)O(14)	52.64(12)
U(2)–O(13)	2.471(3)	9.32	O(14)U(2)O(15)	67.52(12)
U(2)–O(14)	2.459(4)	9.45	O(15)U(2)O(16)	52.58(13)
U(2)–O(15)	2.473(4)	9.29	O(16)U(2)O(11)	67.10(12)
U(2)–O(16)	2.462(3)	9.46		

Таблица 10. Основные геометрические параметры структуры X

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида U(1)O <sub>8</sub>				
U(1)–O(1)	1.767(5)	21.81	O(1)U(1)O(2)	180.00(1)
U(1)–O(2)	1.775(4)	21.79	O(5)U(1)O(6) x3	52.50(8)
U(1)–O(5) x2	2.452(2)	9.65	O(6)U(1)O(5) x3	67.62(8)
U(1)–O(6) x2	2.489(3)	9.14		
Гексагональная бипирамида U(2)O <sub>8</sub>				
U(2)–O(3)	1.767(2)	21.97	O(9)U(2)O(10)	179.45(13)
U(2)–O(4)	1.769(3)	21.67	O(11)U(2)O(12)	52.71(8)
U(2)–O(11)	2.483(2)	9.31	O(12)U(2)O(13)	67.44(8)
U(2)–O(12)	2.454(3)	9.63	O(13)U(2)O(14)	52.57(8)
U(2)–O(13)	2.472(2)	9.37	O(14)U(2)O(15)	66.84(8)
U(2)–O(14)	2.478(3)	9.18	O(15)U(2)O(16)	52.76(8)
U(2)–O(15)	2.452(2)	9.49	O(16)U(2)O(11)	68.27(8)

U(2)–O(16)	2.473(3)	9.38		
------------	----------	------	--	--

Таблица 11. Основные геометрические параметры структуры XI

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U–O(1)	1.762(4)	21.95	O(1)UO(2)	179.94(17)
U–O(2)	1.770(4)	21.92	O(3)UO(4)	52.19(11)
U–O(3)	2.483(3)	9.26	O(4)UO(5)	68.37(10)
U–O(4)	2.465(3)	9.54	O(5)UO(6)	52.09(10)
U–O(5)	2.486(3)	9.27	O(6)UO(7)	67.68(10)
U–O(6)	2.470(3)	9.46	O(7)UO(8)	51.85(11)
U–O(7)	2.487(3)	9.22	O(8)UO(3)	67.81(11)
U–O(8)	2.476(3)	9.39		

Таблица 12. Основные геометрические параметры структуры XII

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U–O(1)	1.767(2)	21.80	O(1)UO(2)	179.26(10)
U–O(2)	1.778(2)	21.82	O(3)UO(4)	53.24(7)
U–O(3)	2.450(2)	9.54	O(4)UO(5)	70.4 (7)
U–O(4)	2.427(2)	9.96	O(5)UO(6)	52.26(6)
U–O(5)	2.443(2)	9.97	O(6)UO(7)	64.12(6)
U–O(6)	2.535(2)	8.56	O(7)UO(8)	51.96(7)
U–O(7)	2.511(2)	8.86	O(8)UO(3)	68.19(7)
U–O(8)	2.467(2)	9.49		

Таблица 13. Основные геометрические параметры структуры XIII

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>			
U–O(1)	1.774(4)	O(1)UO(2)	179.81(19)
U–O(2)	1.770(4)	O(11)UO(12)	52.17(15)
U–O(11)	2.488(4)	O(12)UO(21)	68.66(13)
U–O(12)	2.469(4)	O(21)UO(22)	51.88(13)
U–O(21)	2.481(4)	O(22)UO(31)	67.80(13)
U–O(22)	2.470(4)	O(31)UO(32)	51.76(15)
U–O(31)	2.487(4)	O(11)UO(32)	67.75(16)
U–O(32)	2.478(4)		

Метакрилат-ионы

C(11)-O(11)	1.261(8)	O(11)C(11)O(12)	118.6(5)
C(11)-O(12)	1.274(8)	C(12A)C(11)O(11)	120.8(6)
C(11)-C(12A)	1.486(9)	C(12A)C(11)O(12)	120.6(7)
C(12A)-C(13A)	1.406(12)	C(11)C(12A)C(13A)	118.5(8)
C(12A)-C(14A)	1.398(12)	C(11)C(12A)C(14A)	118.1(7)
C(21)-O(21)	1.259(7)	C(13A)C(12A)C(14A)	123.4(7)
C(21)-O(22)	1.270(7)	O(21)C(21)O(22)	117.8(5)
C(21)-C(22A)	1.497(8)	C(22A)C(21)O(21)	121.5(6)
C(22A)-C(23A)	1.400(11)	C(22A)C(21)O(22)	120.7(5)
C(22A)-C(24A)	1.388(11)	C(21)C(22A)C(23A)	117.9(6)
C(31)-O(31)	1.249(7)	C(21)C(22A)C(24A)	118.3(6)
C(31)-O(32)	1.275(7)	C(23A)C(22A)C(24A)	123.8(7)
C(31)-C(32A)	1.497(8)	O(31)C(31)O(32)	118.3(5)
C(32A)-C(33A)	1.390(12)	C(32A)C(31)O(31)	121.5(6)
C(32A)-C(34A)	1.405(12)	C(32A)C(31)O(32)	120.2(6)
		C(31)C(32A)C(33A)	118.4(7)
		C(31)C(32A)C(34A)	118.1(8)
		C(33A)C(32A)C(34A)	123.5(7)
Гексааквакомплекссы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$			
Mg-O(1WA)	2.066(9)	O(1WA)MgO(1WAa)	180
Mg-O(1WAa)	2.066(9)	O(2WA)MgO(1WA)	91.1(4)
Mg-O(2WA)	2.049(9)	O(2WA)MgO(1WAa)	88.9(4)
Mg-O(2WAa)	2.049(9)	O(2WA)MgO(2WAa)	180
Mg-O(3WA)	2.075(9)	O(2WA)MgO(3WA)	89.5(3)
Mg-O(3WAa)	2.075(9)	O(2WA)MgO(3WAa)	90.5(3)
Mg-O(1WB)	2.072(10)	O(3WA)MgO(3WAa)	180
Mg-O(1WBa)	2.072(10)	O(1WA)MgO(3WA)	91.3(3)
Mg-O(2WB)	2.064(9)	O(1WA)MgO(3WAa)	88.7(3)
Mg-O(2WBa)	2.064(9)	O(1WB)MgO(1WBa)	180
Mg-O(3WB)	2.069(8)	O(2WB)MgO(1WB)	87.8(4)
Mg-O(3WBa)	2.069(8)	O(2WB)MgO(1WBa)	92.2(4)
		O(2WB)MgO(2WBa)	180
		O(2WB)MgO(3WB)	89.6(3)
		O(2WB)MgO(3WBa)	90.4(3)
		O(3WB)MgO(3WBa)	180
		O(1WB)MgO(3WB)	90.3(4)
		O(1WB)MgO(3WBa)	89.8(4)

Таблица 14. Основные геометрические параметры структуры XIV

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U–O(1)	1.7638(19)		O(1)UO(2)	179.99(12)
U–O(2)	1.7703(19)		O(11)UO(12)	52.02(7)
U–O(11)	2.4850(18)		O(12)UO(21)	68.61(6)
U–O(12)	2.4565(19)		O(21)UO(22)	52.13(6)
U–O(21)	2.4852(18)		O(22)UO(31)	67.91(7)
U–O(22)	2.4690(19)		O(31)UO(32)	51.83(7)
U–O(31)	2.4868(19)		O(11)UO(32)	67.52(7)
U–O(32)	2.4702(19)			
Метакрилат-ионы				
C(11)-O(11)	1.268(4)		O(11)C(11)O(12)	118.0(2)
C(11)-O(12)	1.260(4)		C(12A)C(11)O(11)	120.1(3)
C(11)-C(12A)	1.494(4)		C(12A)C(11)O(12)	121.9(3)
C(12A)-C(13A)	1.409(6)		C(11)C(12A)C(13A)	118.4(3)
C(12A)-C(14A)	1.404(6)		C(11)C(12A)C(14A)	117.0(3)
C(21)-O(21)	1.275(3)		C(13A)C(12A)C(14A)	124.5(3)
C(21)-O(22)	1.258(3)		O(21)C(21)O(22)	118.5(2)
C(21)-C(22A)	1.489(4)		C(22A)C(21)O(21)	120.5(3)
C(22A)-C(23A)	1.420(5)		C(22A)C(21)O(22)	121.0(3)
C(22A)-C(24A)	1.380(5)		C(21)C(22A)C(23A)	117.5(3)
C(31)-O(31)	1.250(3)		C(21)C(22A)C(24A)	119.0(3)
C(31)-O(32)	1.273(3)		C(23A)C(22A)C(24A)	123.5(3)
C(31)-C(32A)	1.493(4)		O(31)C(31)O(32)	118.3(2)
C(32A)-C(33A)	1.389(6)		C(32A)C(31)O(31)	121.8(3)
C(32A)-C(34A)	1.410(6)		C(32A)C(31)O(32)	119.9(3)
			C(31)C(32A)C(33A)	117.4(3)
			C(31)C(32A)C(34A)	118.8(3)
			C(33A)C(32A)C(34A)	123.8(3)
Гексааквакомплексы [Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>				
Zn-O(1WA)	2.101(5)		O(1WA)ZnO(1WAa)	180
Zn-O(1WAa)	2.101(5)		O(2WA)ZnO(1WA)	89.8(2)
Zn-O(2WA)	2.072(5)		O(2WA)ZnO(1WAa)	90.2(2)
Zn-O(2WAa)	2.072(5)		O(2WA)ZnO(2WAa)	180
Zn-O(3WA)	2.093(5)		O(2WA)ZnO(3WA)	88.3(2)
Zn-O(3WAa)	2.093(5)		O(2WA)ZnO(3WAa)	91.7(2)
Zn-O(1WB)	2.079(4)		O(3WA)ZnO(3WAa)	180
Zn-O(1WBa)	2.079(4)		O(1WA)ZnO(3WA)	90.51(18)
Zn-O(2WB)	2.098(4)		O(1WA)ZnO(3WAa)	89.49(18)

Zn-O(2WBa)	2.098(4)	O(1WB)ZnO(1WBa)	180
Zn-O(3WB)	2.105(4)	O(2WB)ZnO(1WB)	90.84(17)
Zn-O(3WBa)	2.105(4)	O(2WB)ZnO(1WBa)	89.16(17)
		O(2WB)ZnO(2WBa)	180
		O(2WB)ZnO(3WB)	91.57(17)
		O(2WB)ZnO(3WBa)	88.43(17)
		O(3WB)ZnO(3WBa)	180
		O(1WB)ZnO(3WB)	87.53(17)
		O(1WB)ZnO(3WBa)	92.47(17)

Таблица 15. Основные геометрические параметры структуры XV

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>			
U(1)–O(1)	1.788(4)	O(1)UO(2)	179.63(19)
U(1)–O(2)	1.764(4)	O(3)UO(4)	52.16(14)
U(1)–O(3)	2.478(4)	O(4)UO(5)	67.67(14)
U(1)–O(4)	2.470(4)	O(5)UO(6)	52.90(14)
U(1)–O(5)	2.447(4)	O(6)UO(7)	66.60(14)
U(1)–O(6)	2.457(4)	O(7)UO(8)	52.90(14)
U(1)–O(7)	2.456(4)	O(8)UO(3)	67.76(14)
U(1)–O(8)	2.442(4)		
U(2)–O(9)	1.775(4)	O(9)UO(10)	179.8(2)
U(2)–O(10)	1.765(4)	O(11)UO(12)	52.57(14)
U(2)–O(11)	2.453(4)	O(12)UO(13)	66.37(14)
U(2)–O(12)	2.479(4)	O(13)UO(14)	52.47(13)
U(2)–O(13)	2.464(4)	O(14)UO(15)	68.98(13)
U(2)–O(14)	2.464(4)	O(15)UO(16)	52.25(13)
U(2)–O(15)	2.487(4)	O(16)UO(11)	67.41(14)
U(2)–O(16)	2.471(4)		
U(3)–O(17)	1.771(4)	O(17)UO(18)	179.60(18)
U(3)–O(18)	1.776(4)	O(19)UO(20)	52.53(13)
U(3)–O(19)	2.460(4)	O(20)UO(21)	67.75(13)
U(3)–O(20)	2.467(4)	O(21)UO(22)	51.96(13)
U(3)–O(21)	2.485(4)	O(22)UO(23)	67.97(13)
U(3)–O(22)	2.461(4)	O(23)UO(24)	52.33(13)
U(3)–O(23)	2.481(4)	O(24)UO(19)	67.48(13)
U(3)–O(24)	2.459(4)		
U(4)–O(25)	1.766(4)	O(25)UO(26)	179.35(19)
U(4)–O(26)	1.766(4)	O(27)UO(28)	53.16(13)
U(4)–O(27)	2.423(4)	O(28)UO(29)	65.90(13)
U(4)–O(28)	2.481(4)	O(29)UO(30)	52.36(14)



U(4)–O(29)	2.498(4)	O(30)UO(31)	68.92(14)
U(4)–O(30)	2.456(4)	O(31)UO(32)	52.53(14)
U(4)–O(31)	2.450(4)	O(32)UO(27)	67.16(14)
U(4)–O(32)	2.470(4)		
Средние характеристики 12 метакрилат-ионов			
C=CH <sub>2</sub>	1.36(2)	C=C–CH <sub>3</sub>	124.0(8)
C–CH <sub>3</sub>	1.44(2)	O <sub>2</sub> C–C–CH <sub>3</sub>	118.7(7)
C–CO <sub>2</sub>	1.490(9)	O <sub>2</sub> C–C=CH <sub>2</sub>	117.3(7)
C–O	1.270(9)	C–C–O	121(1)
		O–C–O	118.3(6)

Таблица 16. Основные геометрические параметры структуры XVI

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>			
U(1)–O(1)	1.777(6)	O(1)UO(2)	179.4(3)
U(1)–O(2)	1.763(6)	O(3)UO(4)	52.1(2)
U(1)–O(3)	2.463(6)	O(4)UO(5)	68.5(2)
U(1)–O(4)	2.488(6)	O(5)UO(6)	52.7(2)
U(1)–O(5)	2.463(6)	O(6)UO(7)	67.3(2)
U(1)–O(6)	2.468(6)	O(7)UO(8)	52.5(2)
U(1)–O(7)	2.478(6)	O(8)UO(3)	67.0(2)
U(1)–O(8)	2.460(6)		
U(2)–O(9)	1.780(6)	O(9)UO(10)	179.3(3)
U(2)–O(10)	1.757(6)	O(11)UO(12)	53.1(2)
U(2)–O(11)	2.461(6)	O(12)UO(13)	67.1(2)
U(2)–O(12)	2.454(6)	O(13)UO(14)	52.5(2)
U(2)–O(13)	2.471(6)	O(14)UO(15)	68.1(2)
U(2)–O(14)	2.457(6)	O(15)UO(16)	52.1(2)
U(2)–O(15)	2.455(6)	O(16)UO(11)	67.1(2)
U(2)–O(16)	2.473(7)		
U(3)–O(17)	1.770(6)	O(17)UO(18)	179.5(3)
U(3)–O(18)	1.772(6)	O(19)UO(20)	52.2(2)
U(3)–O(19)	2.470(6)	O(20)UO(21)	67.0(2)
U(3)–O(20)	2.471(6)	O(21)UO(22)	52.2(2)
U(3)–O(21)	2.470(6)	O(22)UO(23)	68.0(2)
U(3)–O(22)	2.477(6)	O(23)UO(24)	52.1(2)
U(3)–O(23)	2.469(6)	O(24)UO(19)	68.6(2)
U(3)–O(24)	2.473(6)		
U(4)–O(25)	1.764(6)	O(25)UO(26)	178.3(3)
U(4)–O(26)	1.764(6)	O(27)UO(28)	52.7(2)
U(4)–O(27)	2.489(6)	O(28)UO(29)	66.9(2)

U(4)–O(28)	2.441(6)	O(29)UO(30)	52.7(2)
U(4)–O(29)	2.471(6)	O(30)UO(31)	68.5(2)
U(4)–O(30)	2.456(7)	O(31)UO(32)	52.2(2)
U(4)–O(31)	2.472(6)	O(32)UO(27)	67.0(2)
U(4)–O(32)	2.507(6)		
Средние характеристики 12 метакрилат-ионов			
C=CH <sub>2</sub>	1.36(2)	C=C–CH <sub>3</sub>	124(1)
C–CH <sub>3</sub>	1.45(3)	O <sub>2</sub> C–C–CH <sub>3</sub>	119(1)
C–CO <sub>2</sub>	1.49(1)	O <sub>2</sub> C–C=CH <sub>2</sub>	117.5(8)
C–O	1.268(9)	C–C–O	121(1)
		O–C–O	118.6(7)

Таблица 17. Основные геометрические параметры структуры XVII

Связь*	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Пентагональная бипирамида UO <sub>7</sub>				
U–O(1)	1.766(3)	21.4	O(1)UO(2)	178.13(13)
U–O(2)	1.766(3)	21.7	O(1)UO(3)	91.40(13)
U–O(3)	2.405(3)	10.6	O(1)UO(4)	91.57(12)
U–O(4)	2.414(3)	10.2	O(1)UO(5)	87.56(13)
U–O(5)	2.337(3)	12.1	O(1)UO(7)	88.01(12)
U–O(7)	2.381(3)	11.4	O(1)UO(9)	89.18(13)
U–O(9)	2.338(3)	12.6		
КП PbO <sub>8</sub>				
Pb–O(5)	2.795(3)	7.6	O(5)PbO(6)	49.85(9)
Pb–O(6)	2.371(3)	13.4	O(7)PbO(8)	47.60(9)
Pb–O(7 <sup>a</sup> )	2.946(3)	5.6	O(7)PbO(9)	58.09(9)
Pb–O(7)	2.926(3)	8.6	O(9)PbO(10)	45.78(9)
Pb–O(8)	2.391(3)	13.6	O(5)PbO(8)	73.99(9)
Pb–O(9)	3.074(3)	4.1	O(6)PbO(10)	80.37(10)
Pb–O(10 <sup>a</sup> )	2.363(3)	10.2	O(8)PbO(10)	81.75(9)
Pb–O(10 <sup>b</sup> )	2.761(3)	14.3	O(6)PbO(8)	80.74(10)
Метакрилат-анионы				
O(3)–C(1)	1.274(5)	29.2	O(3)C(1)O(4)	118.7(4)
O(4)–C(1)	1.266(5)	29.9	O(3)C(1)C(2)	119.9(4)
C(1)–C(2)	1.489(6)	26.0	C(1)C(2)C(4)	116.5(5)
C(2)–C(3)	1.344(7)	26.5	C(3)C(2)C(4)	124.7(5)
C(2)–C(4)	1.451(8)	19.6		
O(5)–C(5)	1.281(4)	29.4	O(5)C(5)O(6)	120.4(4)
O(6)–C(5)	1.266(5)	29.7	O(5)C(5)C(6)	119.8(4)
C(5)–C(6)	1.487(6)	25.8	C(5)C(6)C(8)	117.7(4)
C(6)–C(7)	1.379(6)	26.4	C(7)C(6)C(8)	124.4(5)

C(6)–C(8)	1.441(8)	19.8		
O(7)–C(9)	1.285(5)	29.7	O(7)C(9)O(8)	121.8(3)
O(8)–C(9)	1.248(4)	30.0	O(7)C(9)C(10)	118.8(3)
C(9)–C(10)	1.485(5)	26.0	C(9)C(10)C(11)	119.6(4)
C(10)–C(11)	1.338(5)	26.9	C(11)C(10)C(12)	123.7(4)
C(10)–C(12)	1.492(6)	19.3		
O(9)–C(13)	1.256(5)	20.2	O(9)C(13)O(10)	121.5(5)
O(10)–C(13)	1.281(6)	18.7	O(9)C(13)C(14)	120.4(5)
C(13)–C(14)	1.488(7)	19.5	C(13)C(14)C(15)	118.8(6)
C(14)–C(15)	1.325(8)	23.2	C(15)C(14)C(16)	124.3(5)
C(14)–C(16)	1.499(9)	19.2		

\*Преобразование симметрии: <sup>a</sup>(1-x, 1-y, 1-x), <sup>b</sup>(x-1, y, z).

Таблица 18. Основные геометрические параметры структуры XVIII

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U-O(1)	1.771(7)	21.66	O(1)UO(2)	178.4(3)
U-O(2)	1.766(7)	21.84	O(1)UO(11)	87.3(3)
U-O(11)	2.497(6)	8.92	O(1)UO(12)	91.6(3)
U-O(12)	2.445(6)	9.59	O(1)UO(21)	89.8(3)
U-O(21)	2.417(7)	9.93	O(1)UO(22)	92.0(3)
U-O(22)	2.478(6)	9.24	O(1)UO(31)	88.6(3)
U-O(31)	2.453(6)	9.59	O(1)UO(32)	89.1(3)
U-O(32)	2.471(6)	9.22		
Метакрилат-ионы				
O(11)-C(11)	1.266(10)	29.87	O(11)C(11)O(12)	119.5(7)
O(12)-C(11)	1.258(10)	29.39	O(11)C(11)C(12)	121.5(7)
C(11)-C(12)	1.496(11)	26.04	C(11)C(12)C(13)	118.4(9)
C(12)-C(13)	1.354(14)	27.48	C(13)C(12)C(14)	124.6(9)
C(12)-C(14)	1.441(14)	19.76		
O(21)-C(21)	1.257(10)	30.27	O(21)C(21)O(22)	117.9(8)
O(22)-C(21)	1.283(11)	28.95	O(21)C(21)C(22)	119.8(8)
C(21)-C(22)	1.501(12)	25.97	C(21)C(22)C(23)	125.1(9)
C(22)-C(23)	1.398(14)	26.51	C(23)C(22)C(24)	117.3(8)
C(22)-C(24)	1.408(13)	20.02		
O(31)-C(31)	1.305(10)	28.91	O(31)C(31)O(32)	119.2(7)
O(32)-C(31)	1.225(10)	30.09	O(31)C(31)C(32)	118.7(7)
C(31)-C(32)	1.489(10)	25.89	C(31)C(32)C(33)	120.3(8)
C(32)-C(33)	1.344(13)	27.03	C(33)C(32)C(34)	122.8(8)
C(32)-C(34)	1.494(13)	19.29		

(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>				
N-C(3)	1.485(11)	17.56	C(3)NC(1)	113.0(7)
N-C(1)	1.496(10)	17.71	NC(1)C(2)	112.9(7)
C(1)-C(2)	1.485(12)	17.17	NC(3)C(4)	110.3(8)
C(3)-C(4)	1.551(13)	16.66		

Таблица 19. Основные геометрические параметры структуры XIX

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U-O(1)	1.771(12)	21.77	O(1)UO(2)	179.3(6)
U-O(2)	1.760(14)	21.74	O(1)UO(31)	91.1(5)
U-O(31)	2.448(13)	9.50	O(1)UO(32)	91.6(5)
U-O(32)	2.439(13)	9.48	O(1)UO(41)	87.8(5)
U-O(41)	2.470(12)	9.24	O(1)UO(42)	91.6(5)
U-O(42)	2.493(12)	9.09	O(1)UO(51)	89.8(5)
U-O(51)	2.446(14)	9.59	O(1)UO(52)	89.6(5)
U-O(52)	2.443(11)	9.59		
U-O(3)	1.755(30)	22.15	O(3)UO(4)	179.4(11)
U-O(4)	1.794(20)	21.41	O(3)UO(11)	94.1(4)
U-O(11) x2	2.495(16)	9.19	O(3)UO(12)	88.2(8)
U-O(12) x2	2.466(14)	9.41	O(3)UO(21)	89.8(9)
U-O(21) x2	2.457(14)	9.62		
Метакрилат-ионы				
O(31)-C(31)	1.269(20)	30.08	O(31)C(31)O(32)	118.3(18)
O(32)-C(31)	1.275(20)	28.84	O(31)C(31)C(32)	120.1(17)
C(31)-C(32)	1.481(30)	26.27	C(31)C(32)C(33)	118.5(19)
C(32)-C(33)	1.333(30)	27.52	C(33)C(32)C(34)	124(2)
C(32)-C(34)	1.503(30)	19.21		
O(41)-C(41)	1.257(20)	29.76	O(41)C(41)O(42)	121.0(16)
O(42)-C(41)	1.282(20)	28.82	O(41)C(41)C(42)	118.1(16)
C(41)-C(42)	1.506(20)	25.98	C(41)C(42)C(43)	118.9(19)
C(42)-C(43)	1.357(30)	26.87	C(43)C(42)C(44)	124.4(19)
C(42)-C(44)	1.466(30)	19.52		
O(51)-C(51)	1.291(20)	29.48	O(51)C(51)O(52)	118.4(17)
O(52)-C(51)	1.259(20)	30.33	O(51)C(51)C(52)	121.3(18)
C(51)-C(52)	1.477(30)	27.04	C(51)C(52)C(53)	120(3)
C(52)-C(53)	1.341(40)	27.41	C(53)C(52)C(54)	123(3)
C(52)-C(54)	1.496(30)	19.28		
O(11)-C(11)	1.320(30)	28.94	O(11)C(11)O(12)	118(2)
O(12)-C(11)	1.250(30)	30.36	O(11)C(11)C(12)	123(2)

C(11)-C(12)	1.510(30)	25.32	C(11)C(12)C(13)	121(2)
C(12)-C(13)	1.300(30)	27.72	C(13)C(12)C(14)	125(3)
C(12)-C(14)	1.500(30)	19.26		
O(21)-C(21)	1.262(18)	30.58	O(21)C(21)O(21)	118(2)
O(21)-C(21)	1.262(18)	30.58	O(21)C(21)C(22)	121.2(11)
C(21)-C(22)	1.480(30)	27.01	C(21)C(22)C(23)	120.00(15)
C(22)-C(23)	1.400(30)	20.32	C(23)C(22)C(24)	120(3)
C(22)-C(23)	1.400(30)	20.32		
$C_6H_5N^+(CH_3)_3$				
N-C(71)	1.48(3)	18.75	C(71)NC(72)	111.6(16)
N-C(72)	1.46(3)	18.96	C(71)NC(73)	107.8(17)
N-C(73)	1.53(3)	18.12	C(71)NC(74)	110.3(16)
N-C(74)	1.55(2)	19.16		
N-C(61)	1.525(18)	12.03	C(61)NC(62)	109.8(12)
N-C(62)	1.539(18)	12.22	C(61)NC(63)	108.8(12)
N-C(63)	1.558(18)	11.54	C(61)NC(64)	111.0(11)
N-C(64)	1.521(18)	12.45		

Таблица 20. Основные геометрические параметры структуры XX

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида $UO_8$				
U-O(1)	1.779(2)	21.83	O(1)UO(2)	178.89(11)
U-O(2)	1.773(2)	21.67	O(1)UO(11)	91.67(9)
U-O(11)	2.466(2)	9.45	O(1)UO(12)	87.81(9)
U-O(12)	2.470(2)	9.53	O(1)UO(21)	92.26(9)
U-O(21)	2.471(2)	9.52	O(1)UO(22)	90.75(9)
U-O(22)	2.452(2)	9.56	O(1)UO(31)	88.75(9)
U-O(31)	2.483(2)	9.11	O(1)UO(32)	91.48(9)
U-O(32)	2.472(2)	9.33		
Метакрилат-ионы				
O(11)-C(11)	1.266(4)	29.87	O(11)C(11)O(12)	119.6(3)
O(12)-C(11)	1.263(4)	29.93	O(11)C(11)C(12)	119.7(3)
C(11)-C(12)	1.497(4)	26.48	C(11)C(12)C(13)	118.6(3)
C(12)-C(13)	1.383(5)	26.95	C(13)C(12)C(14)	123.0(3)
C(12)-C(14)	1.422(5)	19.96		
O(21)-C(21)	1.268(4)	30.03	O(21)C(21)O(22)	119.2(3)
O(22)-C(21)	1.273(4)	29.84	O(21)C(21)C(22)	120.4(3)
C(21)-C(22)	1.489(4)	25.28	C(21)C(22)C(23)	119.2(3)
C(22)-C(23)	1.333(5)	26.82	C(23)C(22)C(24)	123.0(3)
C(22)-C(24)	1.487(5)	19.37		

O(31)-C(31)	1.265(4)	29.49	O(31)C(31)O(32)	119.9(3)
O(32)-C(31)	1.265(4)	29.81	O(31)C(31)C(32)	120.3(3)
C(31)-C(32)	1.498(4)	25.74	C(31)C(32)C(33)	120.4(3)
C(32)-C(33)	1.334(4)	26.81	C(33)C(32)C(34)	122.8(3)
C(32)-C(34)	1.482(4)	19.40		
$C_6H_5N^+(C_2H_5)_3$				
N-C(61)	1.521(4)	19.48	C(41)NC(51)	107.8(2)
N-C(51)	1.522(4)	19.45	C(41)NC(61)	108.8(2)
N-C(71)	1.522(4)	19.43	C(41)NC(71)	111.3(2)
N-C(41)	1.524(4)	19.37		

Таблица 21. Основные геометрические параметры структуры XXI

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U-O(1)	1.745(15)	22.32	O(1)UO(2)	180.0(3)
U-O(2)	1.758(11)	21.57	O(1)UO(3)	89.6(2)
U-O(3) x3	2.481(6)	9.05	O(1)UO(4)	92.8(2)
U-O(4) x3	2.439(8)	9.65		
Метакрилат-ионы				
O(3)-C(1)	1.257(13)	30.14	O(3)C(1)O(4)	119.0(10)
O(4)-C(1)	1.253(14)	30.74	O(3)C(1)C(2)	118.9(11)
C(1)-C(2)	1.512(19)	26.67	C(1)C(2)C(3)	115.4(16)
C(2)-C(3)	1.378(20)	28.29	C(3)C(2)C(4)	125.1(16)
C(3)-C(4)	1.419(20)	19.90		
$(NH_2)_3^+$				
N-C(5)	1.310(10)	26.53		

Таблица 22. Основные геометрические параметры структуры XXII

Связь	d, Å	Ω, %	Угол	ω, град
Гексагональная бипирамида UO <sub>8</sub>				
U-O(1)	1.773(3)	21.96	O(1)UO(2)	179.13(17)
U-O(2)	1.771(3)	21.56	O(1)UO(11)	91.20(14)
U-O(11)	2.423(3)	9.91	O(1)UO(12)	93.59(13)
U-O(12)	2.492(3)	9.20	O(1)UO(21)	86.44(13)
U-O(21)	2.480(3)	9.35	O(1)UO(22)	93.83(14)
U-O(22)	2.461(4)	9.46	O(1)UO(31)	90.82(13)
U-O(31)	2.504(3)	8.97	O(1)UO(32)	89.41(14)
U-O(32)	2.449(3)	9.57		
U-O(3)	1.770(4)	21.70	O(3)UO(4)	178.73(17)
U-O(4)	1.769(3)	21.93	O(3)UO(41)	88.49(15)

U-O(41)	2.460(3)	9.54	O(3)UO(42)	88.23(14)
U-O(42)	2.473(3)	9.26	O(3)UO(51)	90.94(14)
U-O(51)	2.493(3)	9.02	O(3)UO(52)	88.31(16)
U-O(52)	2.462(3)	9.50	O(3)UO(61)	90.05(14)
U-O(61)	2.458(4)	9.57	O(3)UO(62)	91.40(14)
U-O(62)	2.467(3)	9.49		
Метакрилат-ионы				
O(11)-C(11)	1.267(5)	29.30	O(11)C(11)O(12)	119.1(4)
O(12)-C(11)	1.276(6)	29.71	O(11)C(11)C(12)	118.8(4)
C(11)-C(12)	1.493(7)	26.11	C(11)C(12)C(13)	119.3(5)
C(12)-C(13)	1.317(7)	27.95	C(13)C(12)C(14)	124.8(5)
C(12)-C(14)	1.503(7)	19.21		
O(21)-C(21)	1.272(5)	29.66	O(21)C(21)O(22)	119.0(4)
O(22)-C(21)	1.264(5)	30.22	O(21)C(21)C(22)	119.9(4)
C(21)-C(22)	1.490(6)	26.28	C(21)C(22)C(23)	118.7(4)
C(22)-C(23)	1.322(7)	27.74	C(23)C(22)C(24)	123.9(5)
C(22)-C(24)	1.499(7)	19.25		
O(31)-C(31)	1.275(6)	30.16	O(31)C(31)O(32)	119.4(4)
O(32)-C(31)	1.261(5)	29.84	O(31)C(31)C(32)	121.0(4)
C(31)-C(32)	1.495(6)	25.85	C(31)C(32)C(33)	117.7(5)
C(32)-C(33)	1.389(8)	26.31	C(33)C(32)C(34)	123.3(5)
C(32)-C(34)	1.411(8)	20.07		
O(41)-C(41)	1.272(5)	29.82	O(41)C(41)O(42)	119.1(4)
O(42)-C(41)	1.269(5)	30.16	O(41)C(41)C(42)	120.9(4)
C(41)-C(42)	1.493(6)	26.16	C(41)C(42)C(43)	119.1(4)
C(42)-C(43)	1.337(7)	27.33	C(43)C(42)C(44)	123.2(5)
C(42)-C(44)	1.494(7)	19.29		
O(51)-C(51)	1.276(5)	30.44	O(51)C(51)O(52)	119.2(4)
O(52)-C(51)	1.260(5)	29.94	O(51)C(51)C(52)	120.0(4)
C(51)-C(52)	1.485(7)	26.62	C(51)C(52)C(53)	118.3(5)
C(52)-C(53)	1.397(8)	20.19	C(53)C(52)C(54)	124.7(5)
C(52)-C(54)	1.426(8)	25.74		
O(61)-C(61)	1.271(6)	29.53	O(61)C(61)O(62)	119.5(4)
O(62)-C(61)	1.257(6)	29.55	O(61)C(61)C(62)	120.1(4)
C(61)-C(62)	1.498(6)	25.87	C(61)C(62)C(63)	118.2(5)
C(62)-C(63)	1.346(8)	27.42	C(63)C(62)C(64)	124.4(5)
C(62)-C(64)	1.464(8)	19.57		
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH) <sub>2</sub> CNH <sub>2</sub>				
C(1)-N(1)	1.324(5)	26.46	N(1)C(1)N(2)	121.4(4)
C(1)-N(2)	1.342(6)	26.27	N(1)C(1)N(3)	122.1(4)
C(1)-N(3)	1.332(6)	26.94		

C(2)-N(4)	1.316(6)	26.57	N(4)C(2)N(5)	122.0(5)
C(2)-N(5)	1.346(7)	26.47	N(4)C(2)N(6)	121.7(5)
C(2)-N(6)	1.335(7)	26.68		

---