

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ СУКЦИНАТА УРАНИЛА
С ЦИАНОГУАНИДИНОМ И ДИЭТИЛАЦЕТАМИДОМ© 2019 г. Л. Б. Сережкина^{1,*}, М. С. Григорьев², Е. Ф. Рогалева¹, В. Н. Сережкин¹¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия² Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия

* E-mail: Lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 18.06.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 15.07.2018 г.

Осуществлен синтез и проведено ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{Deaa}$ (II), где suc^{2-} – сукцинат-ион, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – цианогуанидин, Deaa – N,N-диэтилацетамид $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$. Установлено, что структура I образована цепочками, принадлежащими кристаллохимической группе $AQ^{02}M^1_2$ ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $Q^{02} = \text{suc}^{2-}$, $M^1 = \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$) комплексов уранила. Структура II содержит два сорта комплексных группировок: одноядерные катионы $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и слоистые анионы $[(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3]^{2-}$, которым соответственно отвечают кристаллохимические формулы AM^1_5 и $A_2Q^{02}_3$ ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $M^1 = \text{Deaa}$ и H_2O , $Q^{02} = \text{suc}^{2-}$). Методом молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структуре II и его карбамидсодержащем аналоге.

DOI: 10.1134/S0023476119040192

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к карбоксилатсодержащим координационным полимерам уранила связан с их полезными физико-химическими свойствами (способностью к ионному обмену, протонной проводимостью, фотокаталитической активностью и др.) [1]. К настоящему времени получены и структурно охарактеризованы 12 координационных полимеров, в кристаллах которых ион уранила координирует сукцинат-ионы ($\text{suc}^{2-} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) и в ряде случаев электронейтральные лиганды [2–9]. Выяснилось, что даже при одинаковом соотношении $\text{suc}^{2-}:\text{UO}_2^{2+}$ образующиеся полимеры могут иметь разную размерность (1D, 2D или 3D) из-за различий в строении уранилсукцинатных комплексов, обусловленных разным координационным числом атомов U(VI), конформацией и/или типом координации сукцинат-ионов, а также вследствие топологической изомерии. Кроме того, в [6] обнаружено, что комплексы сукцината уранила с некоторыми электронейтральными лигандами L способны диспропорционировать по схеме $3\text{UO}_2(\text{suc}) \cdot nL \rightarrow [\text{UO}_2(L)_x]^{2+} + [(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3]^{2-} + (3n - x)L$.

В процессе исследования фазовых равновесий в системах $\text{UO}_2(\text{suc})-L-\text{H}_2\text{O}$, где L – цианогua-

нидин (дициандиамид = $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$) или N,N-диэтилацетамид ($\text{Deaa} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$), впервые получены кристаллические $\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3(\text{Deaa})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), исследованию строения которых посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для синтеза I к 0.35 г (1.15 ммоль) $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ добавляли 6 мл водного раствора янтарной кислоты (0.54 г, 4.6 ммоль) и 4 мл водного раствора цианогуанидина (0.29 г, 3.45 ммоль). Исходное молярное соотношение реагентов составляло 1:4:3 (рН раствора равен 3). Полученный раствор оставляли для изотермического испарения на воздухе при комнатной температуре. Через 2–3 дня из раствора выпадали желтые кристаллы состава $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) (найденно, %: U, 39.9; вычислено, %: U, 40.34), выход – 71%.

Для синтеза II в качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), янтарную кислоту и диэтилацетамид. К 0.2 г (0.7 ммоль) UO_3 добавляли 5 мл водного раствора янтарной кислоты (0.25 г, 2.1 ммоль) и нагревали на водяной бане до полного растворения. К полученному раствору приливали Deaa (0.48 г, 4.2 ммоль) и несколько капель соляной

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot [(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3] \cdot 2\text{Deaa}$ (II)

Параметр	I	II
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/m$, 2	Моноклинная, $P2_1$, 2
$a, b, c, \text{\AA}$	15.3408(6), 6.6618(2), 9.4655(3)	7.5253(5), 17.1493(12), 25.8466(15)
β , град	122.317(1)	93.657(2)
$V, \text{\AA}^3$	817.51(5)	3328.8(4)
D_x , г/см ³	2.398	1.863
Излучение, λ , $\text{\AA}$	MoK α , 0.71073	
μ , мм ⁻¹	9.986	7.356
T , К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.40 $\times$ 0.14 $\times$ 0.12	0.14 $\times$ 0.06 $\times$ 0.04
Дифрактометр	Bruker KAPPA APEX II	
Тип сканирования	φ и ω	
Учет поглощения, $T_{\min}$, $T_{\max}$	Полуэмпирический, 0.109, 0.380	Полуэмпирический, 0.211, 0.456
$\theta_{\max}$, град	34.99	30.00
Пределы h, k, l	$-24 \leq h \leq 24, -10 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 15$	$-4 \leq h \leq 10, -24 \leq k \leq 24, -36 \leq l \leq 35$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/\text{с } I > 2\sigma(I)$ (N_2)	12592/1919, 0.0193/1919	32053/18737, 0.0445/14531
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число параметров	84	345
R_1/wR_2 по N_1	0.0091/0.0221	0.0921/0.1545
R_1/wR_2 по N_2	0.0091/0.0221	0.0667/0.1415
S	1.089	1.038
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/ $\text{\AA}^3$	0.938/−0.901	3.253/−4.866
Программы	SAINT-Plus [10], SADABS [11], SHELXS-97 [12], SHELXL-2014 [13]	

кислоты до pH раствора 4. Мольное соотношение реагентов составляло 1 : 3 : 6. Через 6–7 дней из раствора выделялись желтые пластинчатые кристаллы состава $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3] \cdot 2\text{Deaa}$ (II) (найденно, %: U, 39.3; вычислено, %: U, 38.93), выход – 64%.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур I и II приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 по всем данным. В структуре I все неводородные атомы уточняли в анизотропном приближении. Структуру II уточняли как рацемический двойник. В ней атом урана уточнен анизотропно, остальные неводородные атомы – изотропно. Атомы H органических лигандов в обеих структурах размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными $1.2U_{\text{экр}}(\text{C}, \text{N})$ для групп CH_2 и NH_2 и $1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для групп CH_3 . Атомы H молекулы воды (разупорядоченной относи-

тельно плоскости зеркального отражения) в структуре I локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены с ограничением расстояний O–H и угла H–O–H. В структуре II координаты атомов H молекулы воды найдены с помощью компьютерной программы HYDROGEN [14], при уточнении структуры они были фиксированы.

Основные длины связей и величины валентных углов в структурах I и II приведены в табл. 2 и 3. Характеристики основных связей и определение координационных чисел всех атомов в изученных кристаллах проводили методом пересекающихся сфер [15]. Координаты атомов и величины температурных параметров структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC 1837224 и 1837225 соответственно.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры записаны при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на ИК фурье-спектрометре Spectrum 100. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атом урана в структуре **I** занимает частную позицию $2d$ с симметрией $2/m$, а атомы кислорода уранил-иона — позиции $4h$ на оси 2. Остальные неводородные атомы (кроме атома кислорода разупорядоченной молекулы воды) занимают позиции $4i$ на плоскости зеркального отражения.

Координационным полиэдром (КП) единственного независимого атома урана в структуре **I** является гексагональная бипирамида UO_6N_2 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Четыре экваториальных атома кислорода принадлежат двум сукцинат-анионам с типом координации Q^{02} . Согласно [16–18] символ “ Q ” обозначает общую дентатность лиганда, которая для сукцинат-анионов в структуре **I** равна четырем. Каждый сукцинат-анион связан с каждым атомом урана бидентатно, поэтому надстрочная цифра “2”, указывающая общее число таких атомов, стоит во второй позиции. Оставшиеся позиции в экваториальной плоскости бипирамиды UO_6N_2 занимают атомы азота двух монодентатных молекул цианоганидина (тип координации M^1 , рис. 1), которые находятся в *транс*-положении друг относительно друга. Обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов даны в соответствии с [16–18]. За счет сукцинат-анионов атомы урана в структуре **I** объединены в бесконечные цепочки состава $[UO_2(suc)(C_2N_4H_4)_2]$ с КХФ $AQ^{02}M_2^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = suc^{2-}$, $M^1 = C_2N_4H_4$) (рис. 1). Две молекулы воды находятся во внешней сфере комплекса и, участвуя в водородных связях (ВС) (табл. 4) и других межмолекулярных взаимодействиях, связывают 1D-комплексы, распространяющиеся в структуре вдоль $[001]$, в трехмерный каркас. Диоксокатионы UO_2^{2+} в структуре кристаллов симметричны и линейны (оба расстояния $U=O$ равны $1.7758(11)$ Å, угол $O=U=O$ равен 180.0°). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана, имеющих форму гексагональной призмы, в структуре равен

Таблица 2. Основные длины связей и величины валентных углов в структуре $[UO_2(suc)(C_2N_4H_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**I**)

Связь	d , Å	Ω , %*	Угол	ω , град
Гексагональная бипирамида UO_6N_2				
U1–O1	$1.7758(11) \times 2$	21.8	O1–U1–O1	180.0
U1–O2	$2.4997(10) \times 2$	8.8	O2–U1–O3	$52.07(4) \times 2$
U1–O3	$2.4603(11) \times 2$	9.8	O2–U1–N1	$63.76(4) \times 2$
U1–N1	$2.4738(12) \times 2$	10.0	O3–U1–N1	$64.17(4) \times 2$
Связь	d , Å	Угол	ω , град	
Сукцинат-анион				
C1–O2	$1.2566(17) \times 2$	O2–C1–O3	$118.67(13) \times 2$	
C1–O3	$1.2746(18) \times 2$	O2–C1–C2	$122.29(13) \times 2$	
C1–C2	$1.495(2) \times 2$	O3–C1–C2	$119.04(13) \times 2$	
C2–C2	$1.511(3)$	C2–C2–C1	$112.97(15) \times 2$	
Молекулы цианоганидина				
C3–N1	$1.1595(17)$	N1–C3–N2	$175.19(16)$	
C3–N2	$1.3041(17)$	C3–N2–C4	$118.21(13)$	
C4–N2	$1.3518(18)$	N2–C4–N3	$123.17(12)$	
C4–N3	$1.3358(19)$	N3–C4–N4	$121.21(13)$	
C4–N4	$1.3288(17)$	N2–C4–N4	$115.62(13)$	

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

9.47 Å^3 , что хорошо согласуется со средним значением $9.6(2) \text{ Å}^3$, установленным для атомов U(VI) в составе комплексов *транс*- UO_6N_2 [19].

В структуре **II** присутствуют два типа урансодержащих комплексов: катионные $[UO_2(Deaa)_4(H_2O)]^{2+}$ (G^{2+}) и анионные $[(UO_2)_2(suc)_3]^{2-}$ (G^{2-}). В одноядерных комплексах G^{2+} КП атома урана является пентагональная бипирамида UO_7 , аксиальные позиции которой занимают атомы кислорода уранильной группы. Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости четыре принадлежат молекулам диэтилацетамида, а пятый — молекуле воды (рис. 2). Все пять экваториальных лигандов являются монодентатными с типом координации

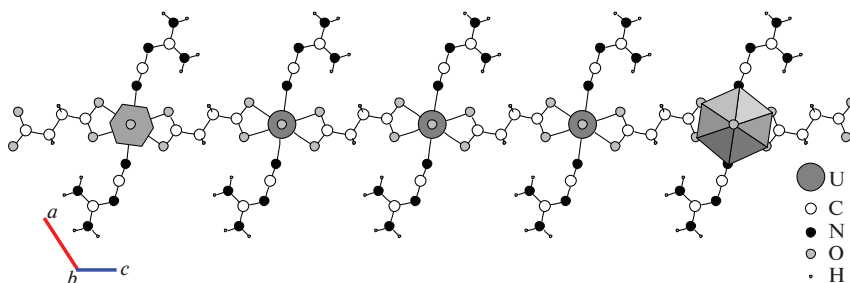


Рис. 1. Фрагмент цепочки $[UO_2(suc)(C_2N_4H_4)_2]$ в структуре **I**. Для атома урана на правом конце фрагмента показан КП в виде гексагональной бипирамиды, а на левом — соответствующий ПВД в виде гексагональной призмы.

Таблица 3. Основные длины связей и величины валентных углов в структуре $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3] \cdot 2\text{Deaa}$ (II)

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град}$
Пентагональная бипирамида UO_7				
U3–O5	1.727(16)	21.8	O5–U3–O10	177.2(9)
U3–O10	1.797(15)	20.8	O19–U3–O20	67.9(7)
U3–O19	2.343(15)	11.0	O20–U3–O22	76.2(8)
U3–O20	2.34(2)	11.4	O21–U3–O22	76.3(6)
U3–O21	2.347(13)	11.8	O21–U3–O25	70.5(6)
U3–O22	2.37(2)	11.7	O19–U3–O25	69.5(6)
U3–O25	2.33(2)	11.58		
Гексагональная бипирамида UO_8				
U1–O1	1.768(14)	22.0	O1–U1–O2	179.1(7)
U1–O2	1.766(12)	21.8	O6–U1–O7	52.5(4)
U1–O6	2.484(13)	9.5	O6–U1–O12	69.8(4)
U1–O7	2.488(15)	9.2	O11–U1–O12	52.5(4)
U1–O11	2.457(14)	9.5	O11–U1–O14	67.2(5)
U1–O12	2.496(13)	9.2	O13–U1–O14	52.6(5)
U1–O13	2.471(14)	9.3	O7–U1–O13	65.6(5)
U1–O14	2.465(15)	9.4		
Гексагональная бипирамида UO_8				
U2–O3	1.748(13)	21.9	O3–U2–O4	178.7(7)
U2–O4	1.792(13)	21.7	O8–U2–O9	53.3(5)
U2–O8	2.466(16)	9.4	O9–U2–O18	68.2(4)
U2–O9	2.487(14)	9.4	O17–U2–O18	53.4(5)
U2–O15	2.462(12)	9.3	O16–U2–O17	66.1(5)
U2–O16	2.466(16)	9.2	O15–U2–O16	52.9(5)
U2–O17	2.426(14)	9.8	O8–U2–O15	66.1(5)
U2–O18	2.487(14)	9.4		
Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$	
Сукцинат-ион				
C1–C2	1.56(3)	O6–C1–O7	121.5(18)	
C2–C3	1.47(3)	O6–C1–C2	120.6(19)	
C3–C4	1.52(3)	O7–C1–C2	117.9(19)	
C1–O6	1.25(3)	C1–C2–C3	113.6(16)	
C1–O7	1.27(2)	C2–C3–C4	110.3(17)	
C4–O8	1.27(3)	O8–C4–C3	119.0(17)	
C4–O9	1.28(3)	O9–C4–C3	119(2)	
		O8–C4–O9	120.6(18)	
Молекула диэтилацетамида				
C13–O19	1.27(3)	O19–C13–C14	120(2)	
C13–C14	1.46(3)	O19–C13–N1	117.6(16)	
C13–N1	1.31(2)	C14–C13–N1	121.3(17)	
C17–N1	1.49(3)	C13–N1–C15	120.2(16)	
C17–C18	1.49(3)	C16–C15–N1	113.4(17)	
C15–N1	1.45(3)	C17–N1–C15	120.2(16)	
C15–C16	1.51(3)	C18–C17–N1	110.3(17)	

M^1 , поэтому катионным комплексам G^{2+} отвечает КХФ AM_5^1 , где $A = \text{UO}_2^{2+}$, $M^1 = \text{Deaa}$ или H_2O . Анионную функцию в структуре II выполняют слоистые комплексы G^{2-} , два кристаллографически неэквивалентных атома урана в которых имеют КП в виде гексагональной бипирамиды UO_8 , сжатой вдоль главной оси, на которой находятся атомы кислорода иона уранила (табл. 3). Шесть экваториальных атомов принадлежат трем сукцинат-ионам, которые играют роль тетрадентатных лигандов с типом координации Q^{02} , образующих с каждым из двух бидентатно координированных атомов урана четырехчленные металлоциклы. Поэтому анионные комплексы G^{2-} относятся к кристаллохимической группе $A_2Q_3^{02}$, где $A = \text{UO}_2^{2+}$, $Q^{02} = \text{suc}^{2-}$. Графитоподобные слои G^{2-} в кристаллах II (рис. 3) распространяются параллельно плоскости $(10\bar{1})$. Объем ПВД атомов урана, имеющих в структуре II форму гексагональной (U1 и U2) или пентагональной (U3) призмы, равен соответственно 9.45, 9.37, 8.82 $\text{\AA}^3$ и приемлемо согласуется со средним значением 9.3(2) $\text{\AA}^3$, установленным для 512 комплексов $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_n$ при n от 5 до 9 [19].

Отметим, что по стехиометрическому составу и строению кристаллы II аналогичны недавно изученному $[\text{UO}_2(\text{Urea})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot [(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3] \cdot 2\text{Urea}$ (III), где *Urea* – карбамид [6]. Диаметр пустот в идентичных 2D-анионных комплексах G^{2-} структур II и III составляет примерно 14 $\text{\AA}$. Сходство строения анионов G^{2-} неудивительно, так как в II и III все кристаллографически неэквивалентные сукцинат-ионы имеют одинаковую трансoidную (ϕ^3) конформацию с торсионными углами в области $172^\circ\text{--}180^\circ$. При этом в структуре III в каждой квазигексагональной пустоте анионного слоя размещаются один катионный комплекс $[\text{UO}_2(\text{Urea})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и две внешнесферные молекулы карбамида, атомы кислорода которых образуют ВС с атомами Н молекул воды катиона [6]. Как видно из рис. 3, аналогичная картина наблюдается в структуре II, в которой на каждую квазигексагональную пустоту слоя G^{2-} приходятся один катионный комплекс G^{2+} и две внешнесферные молекулы *Deaa*, атомы кислорода которых (O23 и O24) также образуют по одной ВС с атомами Н молекулы воды комплекса G^{2+} . Принципиальное различие структур II и III состоит в том, что в III атомы U катионов G^{2+} лежат в плоскости, проходящей через атомы U слоистого аниона G^{2-} , тогда как в II атом урана (соответствующий ему ПВД на рис. 3 имеет форму пентагональной призмы) каждого комплекса G^{2+} находится на расстоянии $\sim 3.5 \text{\AA}$ от такой плоскости. Такое

Таблица 4. Параметры важнейших водородных связей в структурах I и II*

Связь D—H...A (преобразование симметрии для A)	D...A, Å	D—H, Å	H...A, Å	D—H...A, град	$\Omega(\text{H}\cdots\text{A})$, %	Ранг для грани H...A
I						
O4—H1...O3 ($x - 1/2, y + 1/2, z$)	2.818(2)	0.852(17)	2.013(18)	157.2(5)	17.8	0
O4—H2...O3 ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$)	3.3671(18)	0.830(18)	2.577(18)	160.3(5)	10.7	0
N3—H3...O4 ($-x + 1/2, y - 1/2, -z$)	3.062(2)	0.88	2.26	151.6	14.3	0
N3—H4...O2	3.5218(17)	0.88	2.64	176.9	12.3	7
N4—H5...O1 ($x - 1/2, y + 1/2, z - 1$)	3.0870(13)	0.88	2.40	134.8	13.3	0
N4—H6...N2 ($-x, -y, -z$)	3.0858(19)	0.88	2.22	169.3	15.5	0
II						
O25—H1...O23	2.68(3)	0.86(2)	1.928(17)	145.9(15)	21.9	0
O25—H2...O24	2.66(3)	0.86(2)	1.890(19)	148.8(15)	22.6	0

* Межмолекулярным взаимодействиям отвечает ранг грани (РГ), равный 0, внутримолекулярным — РГ > 1. Численное значение РГ указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань.

сильное отклонение является, по-видимому, следствием стерических затруднений. Они вызваны тем, что размеры комплекса $[\text{UO}_2(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и двух связанных с ним молекул *L*, которые в случае восьмиатомного лиганда $L = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ способны одновременно разместиться в квазигексагональной пустоте слоя G^{2-} , резко увеличиваются в II из-за замены $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ на *Deaa*, каждая молекула которого $(\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ содержит более 20 атомов.

Кроме того, по данным метода молекулярных ПВД [20, 21] замещение молекул карбамида в III на *Deaa* в II приводит к значительному изменению характеристик межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов. Наблюдающиеся различия, по-видимому, обусловлены разным химическим составом кристаллов II и III. Так, в II мольная доля атомов Н и С резко увеличена (соответственно на ~13 и 8%) по сравнению с III,

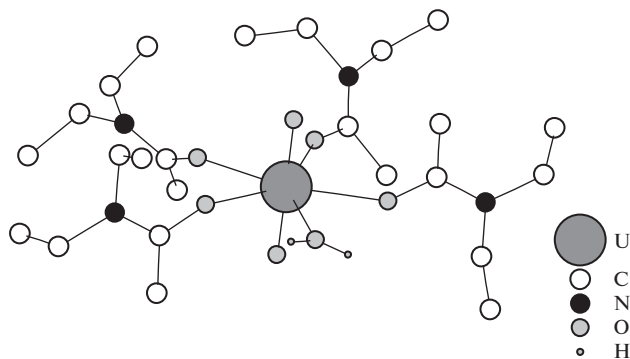


Рис. 2. Строение катионного комплекса $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (G^{2+}) в структуре кристаллов II. Атомы водорода молекул диэтилацетамида не указаны.

а для остальных неметаллов, напротив, резко понижена (для О и N соответственно на ~12 и 9%). Поэтому, как видно из рис. 4 и табл. 5, в структу-

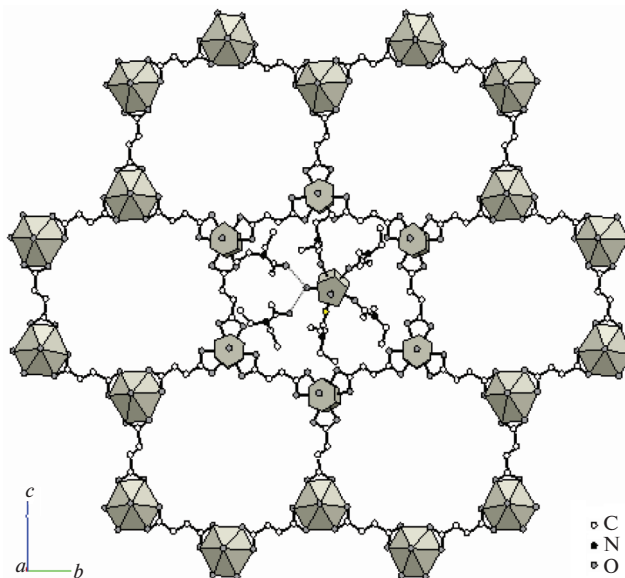


Рис. 3. Фрагмент псевдогексагонального слоя $[(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3]^{2-}$ в структуре кристаллов II. Для атомов U, расположенных по периметру фрагмента, указаны КП в виде гексагональных бипирамид, главная ось которых перпендикулярна плоскости рисунка, а для атомов U центрального шестиугольного цикла указаны ПВД, имеющие форму гексагональных призм. Атомы Н не показаны. Над каждым шестиугольным циклом анионного слоя (на рисунке охарактеризован только центральный цикл, окаймленный ПВД атомов U) располагаются одноядерный катионный комплекс $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и две внешнесферные молекулы *Deaa*, которые образуют ВС с атомами Н молекулы воды катионного комплекса. Эти две ВС показаны пунктиром в центре рисунка и охарактеризованы в табл. 4.

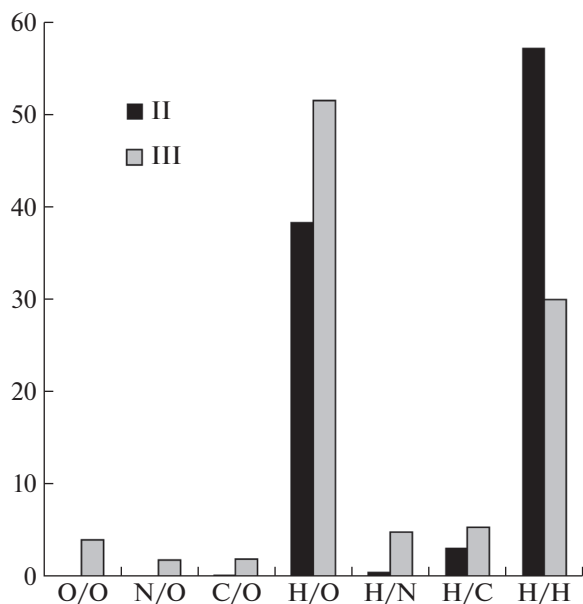


Рис. 4. Гистограмма со значениями парциальных вкладов Δ_{AZ} для всех типов межмолекулярных контактов в структурах стехиометрически одинаковых кристаллов $[\text{UO}_2(L)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot [(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3] \cdot 2L$, где $L = \text{Deaa}$ (II) или Urea (III). Численные значения Δ_{AZ} для III, включая данные для контактов C/N, которые отсутствуют в структуре II, приведены в [6].

ре II основной вклад в связывание комплексов G^{2+} и G^{2-} вносят дисперсионные взаимодействия Н/Н, которым отвечают ~57% общей площади граней молекулярных ПВД (в III $\Delta_{\text{HH}} \approx 30\%$). При

Таблица 5. Основные параметры межмолекулярных взаимодействий в структуре II*

Контакты A/Z	k_{AZ}	$d, \text{\AA}$	$S_{AZ}, \text{\AA}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
O/O	8	3.31–4.05	1.22	0.1
N/O	2	3.73	0.14	<0.1
C/O	4	3.21–3.39	4.57	0.3
H/O	324	1.89–4.49	576.42	38.5
H/N	22	3.39–4.13	8.70	0.6
H/C	94	2.68–4.07	48.61	3.2
H/H	522	1.99–5.04	857.37	57.3
Сумма	976	1.89–5.04	1497.03	100.0

* k_{AZ} — общее число всех граней с $\text{РГ} = 0$; d — диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z; S_{AZ} — общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} — парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $^0S = \sum S_{AZ}$ молекулярного ПВД.

этом в II резко понижен парциальный вклад ВС (контакты Н/О и Н/Н соответственно с $\Delta_{AZ} \approx 39$ и 1%), которые в структуре III (для них $\Delta_{AZ} \approx 52$ и 5%) являются важнейшим типом межмолекулярных взаимодействий. Парциальные вклады остальных типов межмолекулярных контактов (О/О, N/O, C/O и H/C) в структуре II незначительны (для них Δ_{AZ} не превышает 4%), а контакты C/N, имеющиеся в III, вообще отсутствуют.

Характеристики наиболее значимых ВС, в том числе одной внутримолекулярной, указаны в табл. 4. В образовании ВС в структуре I участвуют атомы водорода молекул воды и групп $-\text{NH}_2$ молекул цианоганидина, а в качестве акцепторных — атомы кислорода ионов уранила, молекул воды или сукцинат-ионов, а также атомы азота группы $-\text{NCN}$. В соответствии с классификацией [22] выявленные ВС по прочности относятся к средним. К средним по силе следует отнести и ВС, образованные атомами водорода молекул воды и атомами кислорода некоординированных молекул диэтилацетамида в структуре II (рис. 2, табл. 4). В этой структуре имеются также многочисленные слабые меж- и внутримолекулярные ВС с участием атомов водорода групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ и атомов кислорода ионов уранила, координированных молекул диэтилацетамида или сукцинат-ионов. Для сокращения объема табл. 4 эти связи в ней не указаны.

В ИК-спектре I присутствуют полосы поглощения, соответствующие характеристическим колебаниям ионов UO_2^{2+} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, молекул цианоганидина и воды (табл. 6). Валентные колебания (антисимметричное и симметричное) групп $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ проявляются при 1650, 1527 и 1453, 1417 см^{-1} , что согласуется с данными [23]. Антисимметричному валентному колебанию иона уранила [24] отвечает полоса 925 см^{-1} . В ИК-спектре II кроме колебаний ионов UO_2^{2+} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ и молекул воды, появляющихся в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям, присутствуют полосы поглощения, обусловленные колебаниями молекул диэтилацетамида (табл. 6). О координации молекул диэтилацетамида через атом кислорода карбонильной группы свидетельствует понижение частоты колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ до 1608 см^{-1} в спектре комплекса по сравнению с поглощением при 1650 см^{-1} в ИК-спектре свободного амида [25]. Антисимметричное валентное колебание иона уранила (ν_3) наблюдается в виде дублета при 926 и 916 см^{-1} . Характер ИК-спектров (табл. 6) согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Таблица 6. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК-спектрах $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{Deaa})_4(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3] \cdot 2\text{Deaa}$ (II)

Волновые числа, см^{-1*}	Отнесение	Волновые числа, см^{-1*}	Отнесение
I		II	
3614 с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3442 с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3429 с. } 3330 с. } 3239 с. }	$\nu(\text{NH}_2)$	2980 ср. } 2934 ср. }	$\nu(\text{CH}_2)$
2932 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$	1608 с.	$\nu(\text{C=O})_{\text{Deaa}}, \nu_{\text{as}}(\text{COO}), \delta(\text{H}_2\text{O})$
2227 с. } 2182 ср. }	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}\equiv\text{N})$	1589 с. } 1547 с. } 1498 с. }	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1650 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \delta(\text{H}_2\text{O})$	1449 с. } 1384 ср. }	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1527 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1362 сл.	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$
1453 с. } 1417 с. }	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1312 сл. } 1287 сл. }	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}$
1266 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{NC}\equiv\text{N})$	1221 сл.	$\nu(\text{N-C})_{\text{N-C}_2\text{H}_5}$
1230 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})_{\text{N-C-N}}$	1152 о.сл. } 1099 сл. }	$\delta(\text{C-O})_{\text{suc}}$
1099 сл.	$r(\text{NH}_2), \delta(\text{C-O})_{\text{suc}}$	1081 сл. }	
		1041 сл. }	
		1002 о.сл. }	
949 сл.	$\nu(\text{CC})$	956 сл.	$\nu(\text{CC})$
925 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	926 с. } 916 с. }	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
687 ср.	$\omega(\text{CH}_2), \omega(\text{C-N})_{\text{N-C-N}}$	677 ср.	$\omega(\text{CH}_2)_{\text{suc}}$
612 ср.	$\delta(\text{CCC})_{\text{suc}}$	593 сл.	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{suc}}$

* Интенсивности полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9. Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А18-118040590105-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guan Q.L., Bai F.Y., Xing Y.H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 59. P. 36.
- Bombieri G., Benetollo F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 201.
- Kim Jong-Young, Norquist A. J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. № 14. P. 2813.
- Сережкин В.Н., Пересыпкина Е.В., Сережкина Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1684.
- Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.М., Орлова И.М. и др. // Координац. химия. 1985. Т. 11. № 7. С. 1010.
- Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Селиверстова Н.В., Сережкин В.Н. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 601.
- Qing Lin Guan, Feng Ying Bai, Yong Heng Xing et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 59. P. 36.
- Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // J. Solid State Chem. 2017. V. 248. P. 178.
- Jian-Ling Wang, Zhao-Yan Deng, Shi-Bo Duan, Yong-Heng Xing. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 3546.
- SAINT-Plus. Version 7.68. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.

11. *Sheldrick G.M.* SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2008.
12. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
14. *Nardelli N.* // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 563.
15. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
16. *Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В.* // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 6. С. 978.
17. *Сережкин В.Н., Полюнова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // *Координац. химия.* 1995. Т. 21. № 4. С. 253.
18. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // *Acta Cryst. B.* 2009. V. 65. № 1. P. 45.
19. *Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б.* // *Радиохимия.* 2013. Т. 55. № 2. С. 97.
20. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 4. С. 597.
21. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. P. 2878.
22. *Steiner T.* // *Angew. Chem.* 2002. V. 41. № 1. P. 48.
23. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 362. № 1. P. 77.
24. *Nakamoto K.* Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, B. Wiley, 2009.
25. *Schmulbach C.D., Drago R.S.* // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. № 12. P. 1956.