

СТРОЕНИЕ ТЕТРАХЛОРОУРАНИЛАТОВ ТРИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ И ТРИЭТИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ

© 2021 г. Л. Б. СЕРЕЖКИНА^{а, *}, М. С. ГРИГОРЬЕВ^б, Е. Ф. РОГАЛЕВА^а, В. Н. СЕРЕЖКИН^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 06.10.2020, после доработки 30.10.2020, принята к публикации 10.11.2021

Осуществлены синтез, ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование новых хлорсодержащих комплексов уранила $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (**I**) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (**II**). Урансодержащими группами в структурах **I** и **II** являются комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$, принадлежащие к кристаллохимической группе AM_4^1 ($A = UO_2^{2+}$, $M^1 = Cl^-$), которые в **II** сосуществуют с одноядерными комплексами $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$, имеющими кристаллохимическую формулу $AB^0M_2^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^0 = NO_3^-$, $M^1 = Cl^-$). С помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле рассмотрены особенности межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов **I** и **II**.

Ключевые слова: уранил, хлороуранилаты, молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831121040043

Как известно, связи $U^{VI}-Cl$ менее прочные, чем связи $U^{VI}-O$ [1]. Поэтому получить гетеролигандные комплексы $U(VI)$, содержащие в своем составе одновременно хлорид- и дикарбоксилат-ионы, удастся сравнительно редко. Известными примерами таких комплексов могут служить $[(UO_2)_2(mal)(Cl)_2(DMA)_4]$, где mal^{2-} – малонат-ион, DMA – диметилацетамид [2], и $[(UO_2)_2(suc)(Cl)_6]^{4+}$, где suc^{2-} – сукцинат-ион [3]. Однако чаще всего в структурах кристаллов хлорид-ионы в присутствии дикарбоксилат-ионов находятся во внешней координационной сфере комплексов $U(VI)$ [4, 5] или же входят в состав сравнительно устойчивых квазиоктаэдрических комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ [6]. Именно с последней ситуацией мы столкнулись при попытках получить катионсодержащие хлоромалонатные или хлоросукцинатные комплексы уранила, поскольку вариация соотношения или концентрации хлорид и карбоксилат-ионов, так же как изменение pH использованных растворов, не позволили

решить поставленную задачу. Результаты анализа полученных продуктов свидетельствуют об образовании хлорсодержащих кристаллических фаз, не имеющих в своем составе карбоксилат-ионов. Поэтому целью данной работы явились идентификация и исследование строения кристаллов впервые полученных соединений уранила: $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (**I**) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (**II**), где $C_{10}H_{16}N^+$ – триметилбензиламмоний, а $C_{13}H_{22}N^+$ – триэтилбензиламмоний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов I. К водному раствору янтарной кислоты (0.12 г, 1.05 ммоль в 6 мл воды) добавляли водный раствор хлорида триметилбензиламмония (2.1 г, 14 ммоль в 6 мл воды) и оксид урана(VI) (0.1 г, 0.35 ммоль) и нагревали на кипящей водяной бане до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли несколько

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (II)

Параметр	I	II
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Ромбическая, $Pbca$, 4
a , Å	14.6485(11)	14.8642(5)
b , Å	12.5722(8)	12.6508(4)
c , Å	13.6728(9)	16.6149(6)
β , град	91.168(4)	90
V , Å ³	2517.5(3)	3124.33(18)
D_x , г/см ³	1.879	1.750
μ , мм ⁻¹	6.890	5.490
T , К	100(2)	100(2)
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.24×0.20×0.18	0.42×0.32×0.28
θ_{max} , град	29.993	34.999
Область h, k, l	$-20 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 18$	$-22 \leq h \leq 23, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 26$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	31644/7161, 0.0321/5064	59593/6863, 0.0415/3818
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	265	197
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0102P)^2 + 0.9559P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0116P)^2 + 2.9216P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R(F)$, $wR(F^2)$, $I > 2\sigma(I)$	0.0209, 0.0385	0.0204, 0.0369
$R(F)$, $wR(F^2)$, все отражения	0.0388, 0.0430	0.0453, 0.0573
S	1.018	0.984
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	0.510/−0.979	1.038/−1.033

капель соляной кислоты до pH 1. Мольное соотношение исходных реагентов составляло 3 : 40 : 1. Через шесть дней выделились гигроскопичные желтые кристаллы состава $(C_{10}H_{16}N)_2UO_2Cl_4$ (найдено, %: U 31.9; вычислено, %: U 33.43), выход 59%. Содержание урана определяли по методике, описанной в работе [7].

Синтез кристаллов II. В качестве исходных реагентов для синтеза были взяты нитрат уранила, малоновая кислота, хлорид триэтилбензиламмония и соляная кислота. К водному раствору нитрата уранила (0.2 г, 0.4 ммоль в 4 мл воды) добавляли хлорид триэтилбензиламмония (0.55 г, 2.4 ммоль в 4 мл воды) и малоновую кислоту (0.02 г, 0.2 ммоль в 4 мл воды). pH раствора был равен 3. Мольное соотношение исходных веществ составляло 1 : 6 : 0.5. Через три дня выделялись кристаллы, которые по данным

химического и рентгеноструктурного анализа представляли собой тригидрат малоната уранила. После добавления к маточному раствору по 3 капли соляной кислоты и этанола примерно через 2–3 дня формировались зеленовато-желтые кристаллы состава $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (найдено, %: U 28.6; вычислено, %: U 28.94), выход 32%.

ИК спектроскопия. ИК спектры исследуемых веществ были сняты на Фурье-спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹. Способ приготовления образцов (в виде таблеток с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле) не влиял на положение полос поглощения в спектре.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены

Таблица 2. Основные геометрические параметры КП атомов U(VI) в структурах (C₁₀H₁₆N)₂[UO₂Cl₄] (**I**) и (C₁₃H₂₂N)₂[UO₂Cl₄]_{0.5}[UO₂(NO₃)₂Cl₂]_{0.5} (**II**)

Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
I				
Тетрагональная бипирамида UO ₂ Cl ₄				
U1–O1 (×2)	1.7713(15)	24.23	O1U1O1	180.0
U1–Cl1 (×2)	2.6546(5)	12.66	Cl1U1Cl2 (×2)	87.866(17)
U1–Cl2 (×2)	2.6809(6)	12.40	Cl2U1Cl1 (×2)	92.135(17)
U2–O2 (×2)	1.7714(16)	24.44	O2U2O2	180.0
U2–Cl3 (×2)	2.6763(6)	12.69	Cl3U1Cl4 (×2)	88.404(18)
U2–Cl4 (×2)	2.6757(6)	12.69	Cl4U1Cl3 (×2)	91.595(18)
II				
Тетрагональная бипирамида UO ₂ Cl ₄				
U1–O1 (×2)	1.7666(13)	22.71	O1U1O1	180.0
U1–Cl1 (×2)	2.7174(5)	12.37	Cl2U1Cl1 (×2)	90.29(9)
U1–Cl2 (×2)	2.636(2)	13.04	Cl1U1Cl2 (×2)	89.71(9)
Гексагональная бипирамида UO ₆ Cl ₂				
U1–O1 (×2)	1.7666(13)	22.71	O1U1O1	180.0
U1–O2 (×2)	2.507(3)	9.55	O2U1O3 (×2)	50.17(10)
U1–O3 (×2)	2.551(3)	9.09	O2U1Cl1 (×2)	64.29(7)
U1–Cl1 (×2)	2.7174(5)	12.37	O3U1Cl1 (×2)	66.01(7)

^a Здесь и далее Ω – телесный угол (выражен в процентах от 4π ср), под которым общая грань полиэдров Вороного–Дирихле соседних атомов видна из ядра любого из них.

по всему массиву данных [8]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [9]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [10]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [11]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Кристаллы **II** имеют валовый состав (C₁₃H₂₂N)₂[UO₂(NO₃)Cl₃], поэтому из-за centrosymmetrichности позиций атомов U можно было предполагать, что в структуре вещества комплексные анионы [UO₂(NO₃)Cl₃]²⁻ с вероятностью 50% имеют две диаметрально противоположных ориентации. Однако при наличии таких разупорядоченных комплексов, в которых максимальный угол Cl–U–Cl обычно составляет от 166 до 170°, позиция атомов Cl1 в структуре должна быть раздвоенной с расщеплением более 0.5 Å, чего не наблюдается. Кроме того, эллипсоид температурных смещений атома Cl1 в структуре **II** имеет размеры, близкие к размерам эллипсоида атома Cl2 и четырех ато-

мов хлора в структуре **I**. Поэтому имеющиеся данные позволяют с уверенностью утверждать, что в структуре присутствуют два разных centrosymmetrichных аниона ([UO₂Cl₄]²⁻ и [UO₂(NO₃)₂Cl₂]²⁻), статистически занимающих одну и ту же позицию, а не разупорядоченный по ориентации анион [UO₂(NO₃)Cl₃]²⁻.

В структуре **II** фрагменты UO₂Cl₂ статистически размещающихся комплексов [UO₂Cl₄]²⁻ и [UO₂(NO₃)₂Cl₂]²⁻ совпадают, но при этом два других хлорид-иона первого комплекса во втором случае замещены нитрат-ионами. Уточнение заселенности позиций анионов Cl⁻ и NO₃⁻ дало величину, очень близкую к 0.5 (соответственно 0.516(3) и 0.484(3)), поэтому при итоговом уточнении была использована фиксированная заселенность 0.5. Атомы водорода органических катионов размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ для групп CH и CH₂ и $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ для групп CH₃. Отметим также, что статистическое размещение урансодержащих комплексных анионов в **II** не

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

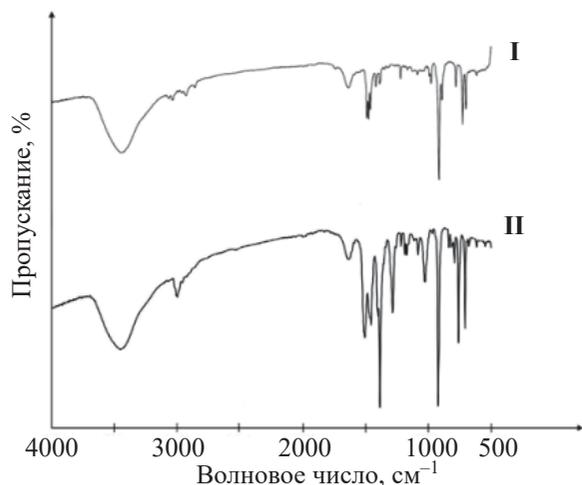


Рис. 1. ИК спектры $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (II).

влияет на позиции атомов, входящих в состав катионов триэтилбензиламмония.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры полиэдров атомов урана – в табл. 2. Координационные числа (КЧ) всех атомов рассчитывали по методу пересекающихся сфер [12]. Координаты атомов и величины температурных параметров в структурах I и II депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2033836 и 2033837.

ИК спектры комплексов содержат характерные полосы, отвечающие колебаниям ионов уранила, а также нитрат-ионов и катионов триэтилбензиламмония (ТЭБА) (спектр II) и триметилбензиламмония (ТМБА) (спектр I). Отношение полос поглощения в ИК спектрах (рис. 1), проведенное в соответствии с работами [13, 14], представлено в табл. 3. Антисимметричное валентное колебание уранильной группы наблюдается при 913, 889 (I) и 922 (II) cm^{-1} . Валентные колебания $\nu(CH)$ в спектрах I и II проявляются в интервале 3030–2925 cm^{-1} . Из-за близости значений полос отнести их однозначно к $\nu(CH_3)$ или $\nu(CH_2)$ сложно, хотя, как правило, частоты валентных колебаний метильной группы выше, чем метиленовой. Большое число узких полос поглощения в области деформационных колебаний $\delta(CH_3)$, $\delta(CH_2)$ и $\delta(CH)$ обусловлено, по-видимому, участием катионов ТМБА и ТЭБА в водородных связях. Антисимметричному валентному и деформационному колебаниям нитрат-иона отвечают поглощения при 1384 и 836 cm^{-1} соответственно.

В структуре I присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома урана, координационные полиэдры (КП) которых представляют собой тетрагональные бипирамиды состава UO_2Cl_4 с атомами кислорода ионов уранила в аксиальных позициях. Оба атома U расположены в центрах инверсии и поэтому ионы UO_2^{2+} имеют симметричное

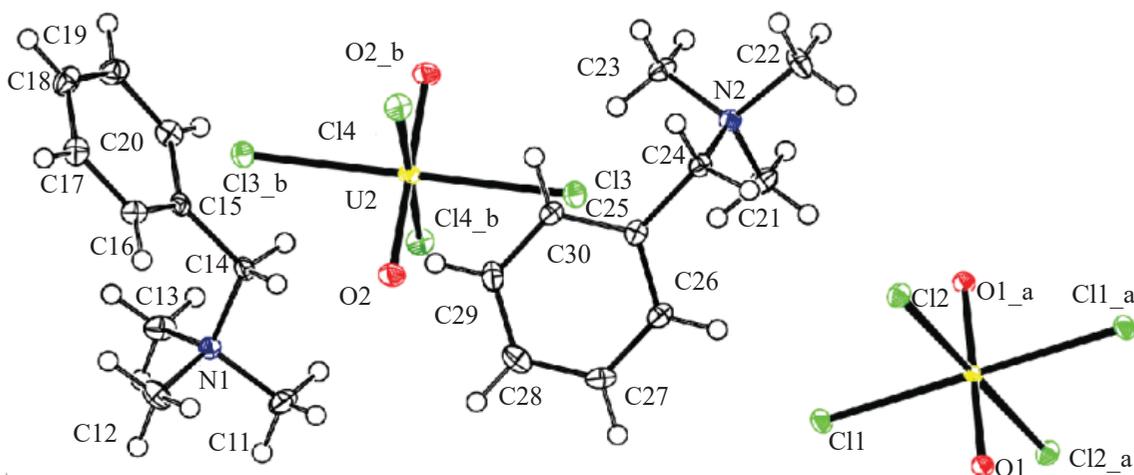


Рис. 2. Структурные единицы кристаллов I.

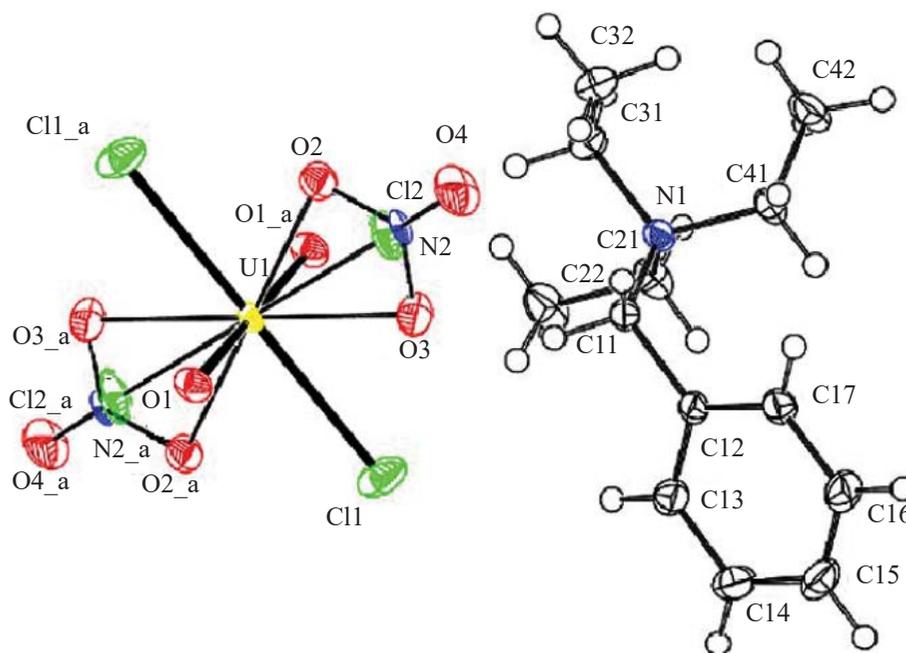


Рис. 3. Структурные единицы кристаллов II.

и линейное строение. Четыре атома Cl лежат в экваториальной плоскости КП урана и играют роль монодентатных концевых лигандов (тип координации M^1). Типы координации лигандов и кристаллохимические формулы записаны согласно методике [15]. Урансодержащими структурными единицами кристаллов I являются одноподъядерные комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (рис. 2), принадлежащие к кристаллохимической группе AM_4^1 ($A = UO_2^{2+}$, $M^1 = Cl^-$) комплексов уранила, которые связаны в каркас за счет совокупности межмолекулярных водородных связей и электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами ТМВА. Объемы полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана, которые в I имеют форму тетрагональной призмы, почти совпадают (12.57 и 12.68 \AA^3 для U1 и U2) и хорошо согласуются со средним значением (12.6(2) \AA^3) для 97 комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ в структурах соединений U(VI), имеющих в базах [16, 17].

В структуре II все атомы урана кристаллографически эквивалентны и находятся в центрах инверсии. Как и в I, линейные ионы уранила в кристаллах II координируют в экваториальной плоскости четыре хлорид-иона (по два атома Cl(1) и Cl(2)), входящих в состав тетрагональных бипирамид $[UO_2Cl_4]^{2-}$. Важной особенностью кристаллов II является то,

что в половине комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ позиции Cl(2) с вероятностью 50% заняты нитрат-ионами (атомы N(2) и O(2)–O(4)) (рис. 3). В отличие от монодентатных хлорид-ионов по отношению к ионам уранила нитрат-ионы играют характерную для них роль бидентатных лигандов B^{01} [18, 19]. Поэтому в результате указанного замещения тетрагональные бипирамиды $[UO_2Cl_4]^{2-}$ превращаются в центро-

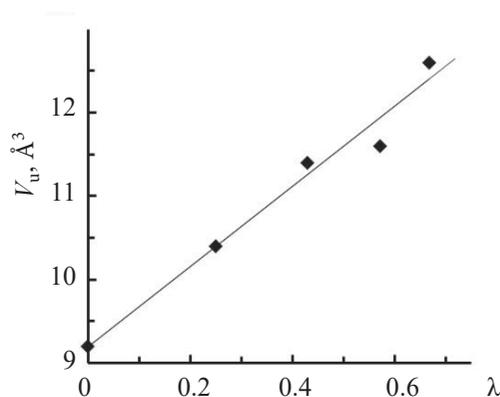


Рис. 4. Зависимость объема ПВД (V_U) атомов U(VI) в комплексах UO_bCl_c от λ , где $\lambda = c/(b + c)$. Учтены данные для КП UO_2Cl_4 , UO_3Cl_4 , UO_4Cl_3 , UO_6Cl_2 и UO_n ($6 \leq n \leq 9$), их значения V_U указаны в тексте. Линии регрессии отвечает уравнение $V_U = 9.2 + 4.8\lambda$, достоверность аппроксимации равна 0.97.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах I и II

$(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I)		$(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (II)	
Волновые числа, cm^{-1} ^a	Отнесение	Волновые числа, cm^{-1} ^a	Отнесение
3030 о.сл.	$\nu(CH_3), \nu(CH_2)$	2992 сл.	$\nu(CH_3), \nu(CH_2)$
2925 о.сл.		2953 о.сл.	
1485 ср.	$\delta(CH_3)$	1503 ср.	$\delta(CH_3)$
1472 ср.		1454 ср.	
1458 ср.	$\delta(CH_2)$	1384 с.	$\nu_{as}(NO_3^-)$
1413 сл.		1283 ср.	$\delta(CH_2)$
1383 сл.		1216 сл.	
1218 сл.	$\nu(CC)$	1185 сл.	
989 сл.		1171 сл.	
976 сл.		1081 сл.	$\nu(CC)$
913 с.		1025 ср.	$\nu(CN)$
889 ср.		922 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
777 ср.		836 сл.	$\delta(NO_3^-)$
724 ср.		816 сл.	$\delta(CH)$
700 ср.		792 сл.	
		759 ср.	
		708 ср.	

^a с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая.

симметричные гексагонально-бипирамидальные комплексы $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$, которые относятся к кристаллохимической группе $AB^{01}M_2^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = NO_3^-$, $M^1 = Cl^-$) и содержат КП UO_6Cl_2 . Длина связей U–Cl в структурах I и II (табл. 2) в пределах 2σ совпадает со средним значением 2.70(5) Å для комплексов уранила. Незначительные различия длины связей U–Cl вызваны особенностями невалентных взаимодействий с участием атомов хлора. Заметим, что по нашим данным II является первым соединением U(VI), в котором в экваториальной плоскости ионов уранила присутствуют ионы NO_3^- и Cl^- в соотношении 2 : 2, так как в известных нитрато-хлоридных комплексах уранила соотношение NO_3^- и Cl^- обычно равно 1 : 3 [20–23]. Все охарактеризованные комплексы $[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-}$ принадлежат к кристаллохимической группе $AB^{01}M_3^1$ и поэтому содержат атомы U(VI) с КП UO_4Cl_3 и КЧ 7, а не КП UO_6Cl_2 и КЧ 8, как в комплексах $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ структуры II.

В структуре II объем ПВД атомов урана (V_U) в комплексах $[UO_2Cl_4]^{2-}$ и $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ равен соответственно 12.66 и 10.37 Å³. Во избежание ошибок, вызванных статистическим размещением некоторых атомов (Cl, N и O) в кристаллах II, при расчете V_U учитывали два предельных варианта структуры. В одном варианте (IIa) считали, что все атомы U образуют комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$, а в другом (IIb) – только комплексы $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$. Для сравнения заметим, что в семи комплексах $[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-}$ [20–23] среднее значение $V_U = 11.4(1)$ Å³. В ряду комплексов с КП UO_2Cl_4 , UO_4Cl_3 и UO_6Cl_2 для атомов U(VI) с КЧ 6, 7 и 8, величина V_U (соответственно ≈ 12.6 , 11.4 и 10.4 Å³) уменьшается с ростом КЧ, приближаясь к величине 9.2(2) Å³ [24], характерной для КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9. Отметим также, что для атомов U(VI) с КЧ 7 известны и КП UO_3Cl_4 , которые реализуются в структуре UO_2Cl_2 [25, 26], в которой V_U составляет 11.6 Å³. В UO_2Cl_2 все атомы Cl являются мостиковыми лигандами M^2 , а дополнительный атом кислорода в координацион-

Таблица 4. Основные параметры межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов^a

Контакты A/Z	$(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I)			$(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]$ (IIa)			$(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2(NO_3)_2Cl_2]$ (IIb)					
	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
H/H	166	2.43–4.33	251.53	37.2	226	2.07–4.64	341.48	43.9	206	2.07–4.64	297.80	37.5
H/C	104	2.70–4.12	61.67	9.1	100	2.75–4.66	76.15	9.8	100	2.75–4.66	71.70	9.0
C/C	24	3.42–4.00	10.19	1.5	–	–	–	–	–	–	–	–
H/N	–	–	–	–	–	–	–	–	24	2.84–3.62	17.37	2.2
C/N	–	–	–	–	–	–	–	–	8	3.49–3.53	0.42	0.1
H/O	40	2.38–4.57	91.33	13.5	36	2.85–3.46	91.45	11.8	148	2.36–4.20	289.16	36.4
C/O	6	3.35–4.00	1.23	0.2	–	–	–	–	16	3.06–3.67	9.34	1.2
H/Cl	112	2.74–4.69	257.81	38.2	124	2.78–4.38	266.34	34.3	56	2.78–4.01	107.60	13.6
C/Cl	10	3.60–4.50	0.98	0.1	8	3.60–3.61	1.71	0.2	–	–	–	–
Cl/Cl	2	4.62	0.04	<0.1	–	–	–	–	–	–	–	–
H/U	10	3.56–3.82	0.82	0.1	8	3.78–3.95	0.15	<0.1	–	–	–	–
сумма	474	2.38–4.69	675.59	100.0	502	2.07–4.66	777.28	100.0	558	2.07–4.66	793.39	100.0

^a k_{AZ} – общее число всех граней с рангом $RT = 0$; d – диапазон соответствующих межтомных 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.

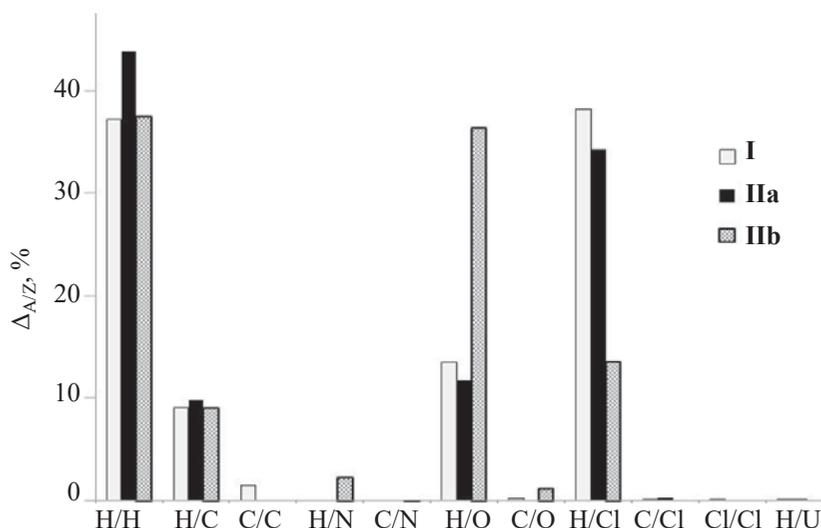


Рис. 5. Гистограмма со значениями парциальных вкладов ($\Delta_{A/Z}$, %) для межмолекулярных контактов в структурах кристаллов **I**, **IIa** и **IIb**.

ной сфере U(VI) появляется за счет катион-катионного взаимодействия между ионами уранила [27].

По аналогии с КП $U^{VI}O_bN_c$ [28] состав упомянутых выше КП можно описать общей формулой UO_bCl_c . Регрессионный анализ показал, что для пяти разных комплексов UO_bCl_c объем ПВД атомов U(VI) линейно увеличивается с ростом параметра $\lambda = c/(b + c)$, который характеризует относительное содержание атомов Cl в координационной сфере (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдается и для гетеролигандных комплексов UO_bN_c [28]. Эти факты дают основание считать, что увеличение объема ПВД атомов U(VI) в гетеролигандных комплексах UO_bX_c является следствием существенного увеличения длины связей U–X (X = N или Cl) по сравнению со связями U–O. В частности, в обсуждаемых соединениях **I** и **II** среднее $d(U-Cl) = 2.68(3)$ Å, а $d(U-O_{эkv})$ равно $2.53(3)$ Å.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в структуре **I** проводили с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ММПВД) [29–31], который учитывает все возможные межатомные контакты A/Z, а не только те, которые принято считать важными. Поскольку в **I** и **II** присутствуют атомы 6 элементов, то в структурах кристаллов теоретически возможен 21 тип контактов, различающихся природой атомов A и Z. Так как ММПВД не пригоден для соединений со статисти-

ческим размещением атомов, то для кристаллов **II** учитывали два уже упомянутых выше предельных варианта структуры, в которых все атомы U образуют химически идентичные комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (вариант **IIa**) или $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ (вариант **IIb**). Согласно полученным данным, в структурах **I**, **IIa** и **IIb** реализуются межмолекулярные взаимодействия соответственно 9, 6 и 7 возможных типов, причем во всех случаях одновременно встречаются только четыре типа контактов: H/N, H/C, H/O и H/Cl (табл. 4, рис. 5). Именно эти взаимодействия, на которые в каждой структуре в сумме приходится более 96% общей площади граней молекулярных ПВД (0S), вносят основной вклад в связывание комплексных групп. Парциальные вклады всех остальных обнаруженных типов невалентных контактов (C/C, H/N, C/N, C/O, C/Cl, Cl/Cl и H/U, табл. 4) в сумме не превышают 4%.

Характеристики межмолекулярных взаимодействий для однотипных по стехиометрическому составу структур $R_2[UO_2Cl_4]$ (**I** и **IIa**, табл. 4, рис. 5) в целом похожи. Имеющиеся различия вызваны изменением мольной доли (δ) атомов в комплексах из-за различающегося состава катионов R^+ : ТМБА (**I**) и ТЭБА (**IIa**). Так, в **IIa** величина δ для атомов водорода увеличена (на $\approx 3.2\%$), а δ для Cl понижена (на $\approx 1.5\%$) по сравнению с **I**, при этом для остальных элементов различие δ не превышает 0.7%. Именно

поэтому парциальный вклад дисперсионных взаимодействий Н/Н в структуре **IIa** значительно выше ($\approx 44\%$), чем в **I** ($\approx 37\%$), тогда как вклад водородных связей Н/Cl в **IIa**, наоборот, заметно понижен ($\approx 34\%$) по сравнению с **I** ($\approx 38\%$).

Еще более отчетливо влияние состава соединений на особенности межмолекулярных взаимодействий проявляется для пары **IIa** и **IIb**, которым отвечают соответственно валовые формулы $C_{26}H_{44}Cl_4N_2O_2U$ и $C_{26}H_{44}Cl_2N_4O_8U$. В **IIb** по сравнению с **IIa** значение δ наиболее значительно (на $\approx 7.1\%$) увеличено для атомов O и понижено (на 2.7%) для атомов H и Cl, тогда как для остальных элементов различие δ не превышает 1.6% . Поэтому неудивительно, что водородные связи Н/О в структуре **IIb** вносят в связывание значительно более высокий парциальный вклад ($\Delta_{H/O} \approx 36\%$), чем в **IIa** ($\approx 12\%$), в то время как вклад водородных связей Н/Cl в **IIb** ($\Delta_{H/Cl} \approx 14\%$), наоборот, существенно понижен по сравнению с **IIa** ($\approx 34\%$). Другими словами, замещение половины ионов Cl^- всех комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ в **IIa** на нитрат-ионы в **IIb**, по существу, приводит к замене большинства водородных связей Н/Cl на водородные связи Н/О (рис. 5). Важнейшим межмолекулярным водородным связям в **I** и **II** (по классификации [32] они являются слабыми по силе) отвечают углы $C-H \cdots X > 130^\circ$ ($X = O$ или Cl). Граням ПВД, которые эквивалентны контактам $H \cdots X$ в таких связях, соответствуют телесные углы $> 10\%$ от 4π ср и межатомные расстояния в диапазонах $2.36-2.88$ ($X = O$) и $2.74-2.94$ Å ($X = Cl$).

Отметим, что присутствующие в структуре **II** урансодержащие комплексы формально можно рассматривать как результат диспропорционирования по схеме $2[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-} \rightarrow [UO_2Cl_4]^{2-} + [UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$. Реальная структура **II** является суперпозицией двух предельных вариантов **IIa** (с комплексами $[UO_2Cl_4]^{2-}$) и **IIb** (с комплексами $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$), характеристики которых указаны в табл. 4 и на рис. 5. Имеющиеся данные позволяют предположить, что сосуществование в кристаллах **II** двух продуктов диспропорционирования нитратно-трихлоридного комплекса вызвано природой внешнесферного катиона – триэтилбензиламмония, который при неизменной геометрии способен образовать систему энергетически выгодных водородных связей как с хлорид-

(структура **IIa**), так и с нитрат-ионами (структура **IIb**), входящими в состав комплексов уранила.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N АААА-А18-118040590105-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morss Eds L.R., Edels tein N.M., Fuger J., Katz J.J.* The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Springer, 2006.
<https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>
2. *Medvedkov Ya.A., Grigor'ev M.S., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 3. P. 338.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030154>
3. *Mihalcea I., Falaise C., Volkringer C., Henry N., Loiseau T.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 44. N 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.040>
4. *Zhang Y., Collison D., Livens F.R., Helliwell M., Eccles H., Tinker N.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00041-3)
5. *Zhang Y., Collison D., Livens F.R., Helliwell M., Heatley F., Powell A.K., Wocadlo S., Eccles H.* // Polyhedron. 2002. Vol. 21, N 1. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00965-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00965-2)
6. *Falaise C., Volkringer C., Hennig C., Loiseau T.* // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21, N 46. P. 16654.
<https://doi.org/10.1002/chem.201502207>
7. *Сережкина Л.Б., Кучумова Н.В., СЕРЕЖКИН В.Н.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 6. С. 31.
8. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2007.
9. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2008.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. *Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, N 12. P. 1871.
13. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
14. *Sharma R.P., Bala R., Sharma R., Vermani B.K., Gill D.S., Venugopalan P.* // J. Coord. Chem. 2005. Vol. 58, N 4. P. 309.
<https://doi.org/10.1080/00958970512331325557>
15. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
16. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2019.
17. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2019.
18. *Serezhkin V.N.* Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds S.V. Krivovichev, P.C Burns, I.G. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
19. *Морозов И.В., Сережкин В.Н., Троянов С.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 429.
20. *Indira A., Sridhar M.A., Qayyas N.N.A., Prasad J.S., Robinson W.T.* // Z. Kristallogr. 1994. Vol. 209, N 11. P. 916.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.11.916>
21. *Cocalia V., Smiglak M., Kelley S.P., Shamshina J.L., Gurau G., Rogers R.D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 2010, N 18. P. 2760.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201000162>
22. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Krivovichev S.V.* // Z. Naturforsch. B. 2011. Vol. 66, N 2. P. 107.
<https://doi.org/10.1515/znb-2011-0206>
23. *Andrews M.B., Cahill C.L.* // Crystengcomm. 2013. Vol. 15, N 16. P. 3082.
<https://doi.org/10.1039/C2CE26561C>
24. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Appl. Solid State Chem. 2018. N 2. P. 2.
<https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
25. *Debets P.C.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1968. Vol. 24, N 3. P. 400.
<https://doi.org/10.1107/S056774086800244X>
26. *Taylor J.C., Wilson P.W.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1973. Vol. 29, N 5. P. 1073.
<https://doi.org/10.1107/S0567740873003882>
27. *Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Radiochemistry. 2014. Vol. 56, N 2. P. 115.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214020015>
28. *Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B.* // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, N 2. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S106636221302001X>
29. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B.* // Crystallogr. Rep. 2012. Vol. 57, N 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>
30. *Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Crystallogr. Rep. 2010. Vol. 55, N 4. P. 554. <https://doi.org/10.1134/S1063774510040048>
31. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2020. Vol. 20. P. 1997.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>
32. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. Vol. 41, N 1. P. 48.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)