

НОВЫЕ МОНОИОДОАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. Л. Б. Серезкина^{а,*}, А. В. Вологжанина^б, Д. С. Митина^а, В. Н. Серезкин^а

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

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022, после доработки 19.07.2022, принята к публикации 26.07.2022

Проведены синтез, ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов двух новых иодоацетатных комплексов уранила: $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II), где *mia* – иодоацетат-ион CH_2ICOO^- , $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ – этиленмочевина, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин. В кристаллах I каждый атом U(VI) уранильной группы координирует две молекулы воды и два бидентатно-циклических аниона *mia*, образуя гексагонально-бипирамидальный комплекс с кристаллохимической формулой $\text{A}(\text{B}^{01})_2(\text{M}^1)_2$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$. Урансо-держажими структурными единицами кристаллов II являются одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ с кристаллохимической формулой $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. С помощью параметров полиэдров Вороного–Дирихле атомов иода выяснено, что в структуре II в связывании соседних комплексов $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ участвуют галогенные связи $\text{U}=\text{O} \cdots \text{I}-\text{C}$.

Ключевые слова: комплексы уранила, иодоацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S003383112206003X, **EDN:** MFNABU

До недавнего времени строение кристаллов редко рассматривали с точки зрения участия атомов галогенов во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, формирующих структуру. Обнаружение существенной роли таких взаимодействий [1–3] обусловило актуальность синтеза и изучения строения галогенсодержащих комплексов. При исследовании комплексообразования в системах $\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2-\text{L}-\text{H}_2\text{O}$, где L – электронейтральный лиганд, нами получены новые иодоацетатные комплексы уранила: $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II), где *mia* – иодоацетат-ион CH_2ICOO^- , $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ – этиленмочевина, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин.

Основной целью настоящей работы явилось изучение строения и роли галогенных связей в образовании супрамолекулярной структуры, а также некоторых свойств иодоацетатных комплексов уранила I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), синтезированный

термическим (350°C) разложением гексагидрата нитрата уранила, продажные реактивы: моноиодуксусную кислоту, N,N'-этиленмочевину (синтез I) и циангуанидин (синтез II) квалификации не ниже ч.д.а. Оксид урана(VI) (0.2 г, 0.7 ммоль) растворяли в водном растворе моноиодуксусной кислоты (0.7804 г (4 ммоль) в 7 мл воды). Затем приливали водный раствор N,N'-этиленмочевины (0.6014 г (7 ммоль) в 5 мл воды) и подвергали полученный раствор медленному испарению на воздухе. Через 5 сут формировались желтые кристаллы состава I. Найдено (%): U 27.9; вычислено для $\{\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (%): U 28.07. Выход около 60%.

Замена этиленмочевины водно-спиртовым (1 : 1 по объему) раствором циангуанидина (0.5880 г (7 ммоль) в 5 мл растворителя) приводила к выделению через 10–12 сут желтых кристаллов состава II. Найдено (%): U 25.74; вычислено для $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\{\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3\}_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (%): U 25.67. Выход около 50%.

ИК спектры соединений записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне $4000-500 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Таблица 1. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II)^a

I		II	
Волновое число, см^{-1}	Отнесение	Волновое число, см^{-1}	Отнесение
3342 с.	$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{H}_2\text{O})$	3417 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{gu}}$
		3363 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{cgu}}, \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{gu}}$
		3193 с.ш.	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{cgu}}$
2984 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$	2955 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
2893 сл.			
1667 о.с.	$\nu(\text{C=O})_{\text{etur}}, \delta(\text{H}_2\text{O})$	2191 ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$
		2146 с.	
1545 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1665 о.с.	$\delta(\text{NH}_2)_{\text{sciss,gu}}, \delta(\text{NH}_2)_{\text{sciss,cgu}}$
1509 ср.	$\delta(\text{NH})$	1636 с.	
1455 с.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sciss}}$	1530 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu_{\text{as}}(\text{NCN})$
1403 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}), \delta(\text{CH}_2)_{\text{wag}}$	1442 о.с.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sciss}}$
1286 ср.	$\nu(\text{C-N})$	1391 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1101 сл.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}$	1253 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{N}\equiv\text{C-N})$
1086 сл.			
939 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	1171 ср.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twist}}$
781 сл.	$\delta(\text{COO})_{(\text{op})}, \delta(\text{N-H})_{(\text{op})\text{ring}}$	1098 сл.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}, \delta(\text{NH}_2)_{\text{rock}}$
689 ср.	$\nu(\text{C-I})$	946 сл.	$\nu(\text{C-C})$
		926 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
		845 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
		691 с.	$\nu(\text{C-I})$

^a о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая; колебания: sciss – ножничные, twist – крутильные, rock – маятниковые, wag – веерные; etur – этиленмочевина, gu – гуанидиний-ион, cgu – циангуанидин.

Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных (табл. 1).

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Quest при 100.0(2) К. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [4]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [5], и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [6] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для неводородных атомов. Один атом углерода в N,N'-этиленмочевине разупорядочен по двум положениям и был уточнен в изотропном приближении. Водородно-связанный ассоциат $2((\text{NH}_2)_3\text{C}) \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ разупорядочен по шести положениям, и его уточнение описа-

но в подробностях в следующем разделе. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели «наездника» с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ для молекул воды и $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{X})$ для остальных групп, где $U_{\text{eq}}(\text{X})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 – в табл. 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [7, 8]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2168936 и 2168937 для I и II соответственно.

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I** и **II**

Параметр	I	II
Химическая формула	[UO ₂ (H ₂ O) ₂ (CH ₂ ICOO) ₂] ₂ ·2(C ₃ H ₆ N ₂ O)	(CN ₃ H ₆) ₂ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ ·(C ₂ N ₄ H ₄)
Формульная масса	848.13	1853.91
Сингония, пространственная группа, Z	Триклинная, P $\bar{1}$, 1	Тригональная, R $\bar{3}c$, 6
a, Å	7.7689(2)	12.8665(3)
b, Å	8.8316(3)	12.8665(3)
c, Å	9.0685(2)	41.8579(10)
α, град	112.693(1)	90
β, град	107.398(2)	90
γ, град	103.977(2)	120
V, Å ³	500.75(3)	6001.1(3)
D _x , г/см ³	2.812	3.078
μ, мм ⁻¹	11.241	12.787
F000	386	4932
T, К	100	
Излучение, λ, Å	MoK α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.19 × 0.16 × 0.03	0.29 × 0.22 × 0.17
θ _{max} , град	30.610	32.669
Область h, k, l	-11 < h < 10 -12 < k < 11 -12 < l < 12	-19 < h < 19 -18 < k < 19 -56 < l < 63
Число отражений: измеренных/независимых (N ₁), R _{int} /c I > 2σ(I) (N ₂)	9854/3030, 0.0515/2988	25907/2452, 0.0908/2042
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²	
Число уточняемых параметров	124	94
Весовая схема	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0323P) ² + 2.0228P], где P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0135P) ² + 109.3207P], где P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Факторы недостоверности:		
wR ₂ по N ₁	0.0765	0.0803
R ₁ по N ₂	0.0311	0.0346
S	1.000	1.038
Остаточная электронная плотность Δρ _{max} /Δρ _{min} , э/Å ³	2.808/-3.172	2.202/-1.749

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры **I** и **II** содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям ионов UO₂²⁺ [9] и mfa [10]. В ИК спектре **I** фиксируются также пики, связанные с колебаниями молекул воды [9] и этиленмочевины [11], а в ИК спектре **II** – катионов CN₃H₆⁺ [12] и молекул циангуанидина [13] (табл. 1). Антисимметричные валентные колебания уранильной группы проявляются при 939 (**I**) и 926 (**II**) см⁻¹. Антисимметричные и симметричные валентные колебания

карбоксильных групп иодоацетат-ионов соответственно проявляются при 1545 и 1403 (**I**) и 1530 и 1391 (**II**) см⁻¹. Полосы при 689 (**I**) и 691 (**II**) см⁻¹ отвечают валентному колебанию ν(C–I) моноиодоацетат-иона. Пик колебания C=O в **I** практически совпадает с таковым для свободной молекулы этиленмочевины [11]. Этот факт указывает на то, что она является внешнесферным лигандом комплекса.

С помощью рентгеноструктурного анализа было выяснено, что независимая часть три-

Таблица 3. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид UO_8

Структура $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I)				
Связь	d, Å	Ω , % ^a	Угол	ω , град
U(1)=O(1) (×2)	1.770(3)	21.90	O(1)U(1)O(1)	180.0
U(1)–O(2)C (×2)	2.466(3)	9.31	O(2)U(1)O(3) (×2)	51.7(1)
U(1)–O(3)C (×2)	2.510(3)	8.74	O(4)U(1)O(3) (×2)	64.3(1)
U(1)–O(4)H (×2)	2.479(3)	10.05	O(4)U(1)O(2) (×2)	64.3(1)
Структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II)				
Связь	d, Å	Ω , % ^a	Угол ^b	ω , град
U(1)=O(1)	1.763(6)	22.07	O(1)U(1)O(2)	180.0
U(1)=O(2)	1.770(7)	21.52	O(4)U(1)O(3)(×3)	52.6(1)
U(1)–O(3) (×3)	2.451(4)	9.56	O(4) ¹ U(1)O(3)(×3)	67.5(1)
U(1)–O(4) (×3)	2.474(4)	9.24		

^a Ω – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

^b Код симметрии: ¹ 1 – y, x – y, z.

клинной элементарной ячейки комплекса $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) содержит молекулу N,N'-этиленмочевины, молекулу воды, иодоацетат-анион и половину уранильной группы (рис. 1, а). Комплекс $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II) кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}c$ и имеет параметры элементарной ячейки, близкие к таковым для ранее структурно охарактеризованных комплексов $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2(\text{L})$ (L = OH^- , NO_3^-) [14]. Независимая часть кристаллической ячейки II (рис. 1, б) содержит один атом урана, расположенный в частной позиции 12(c) с точечной симметрией C_3 , анион CH_2ICOO^- в общем положении, а также водородно-связанный ассоциат $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (рис. 2), разупорядоченный за

счет симметрии по шести положениям. Атомы N(1) и C(3) расположены на поворотной оси второго порядка, а атом N(3) занимает частную позицию 6a с точечной симметрией D_3 , образованную пересечением кристаллографических осей 2 и $\bar{3}$. В ходе уточнения структуры помимо этих трех атомов в разностном синтезе электронной плотности были локализованы три пика остаточной электронной плотности в общих положениях, расположенных на расстояниях ≈ 1.3 Å от атома N(3) и 1.2–1.3 Å от атома C(3). Свободное уточнение заселенностей положений этих атомов привело к значениям, близким к 1/6 для атомов C(4) и N(2A) и 5/6 для атома N(2). Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. При взаимодействии циангуанидина с катионом уранила в присутствии

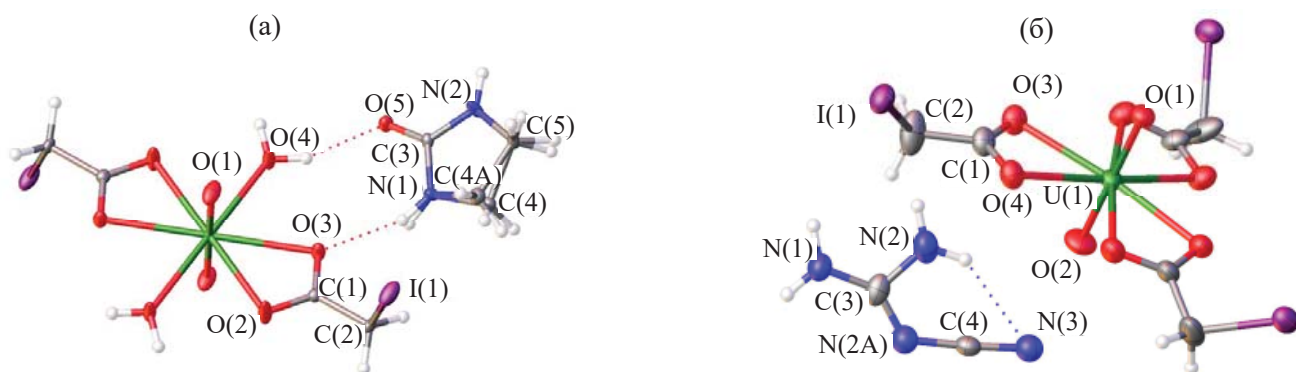


Рис. 1. Молекулярное строение $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (а) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (б) в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений ($p = 50\%$). Подписаны атомы независимой части ячейки.

Таблица 4. Основные геометрические параметры водородных связей в структурах $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (**I**) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (**II**)

D–H···A ^a	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H···A	D···A	
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I)				
N(1)–H(1A)···O(3)	0.88	2.205	2.903(4)	136
N(2)–H(2)···O(2) ^{II}	0.88	2.064	2.866(4)	151
O(4)–H(4D)···O(5)	0.85	2.008	2.814(4)	158
O(4)–H(4C)···O(5) ^{III}	0.85	1.870	2.715(4)	173
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II)				
N(2)–H(2C)···N(3)	0.88	2.290	3.053(10)	145
N(2)–H(2D)···O(3) ^{IV}	0.88	2.154	2.907(11)	143
N(1)–H(1)···O(4) ^V	0.88	2.235	3.109(5)	174

^aКоды симметрии: ^{II} $-1 + x, -1 + y, -1 + z$; ^{III} $-4 - x, -1 - y, -z$; ^{IV} $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ^V $4/3 - y, 5/3 - x, 1/6 + z$.

иооацетата циангуанидин частично распадается с образованием катиона гуанидиния. Катионы гуанидиния и циангуанидин образуют за счет водородных связей ассоциат $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$, в котором циангуанидин, судя по длинам связей, находится в форме $\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$, стабилизированной за счет внутримолекулярной водородной связи N(2)–H(2C)···N(3). Каждый из катионов образует с атомом азота N(3) цианогруппы еще по две водородных связи. За счет комбинации кристаллографических осей 2 и 3 данный ассоциат разупорядочен по шести положениям.

Координационным полиэдром (КП) атомов U(VI) в структурах **I** и **II** является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы. В структуре **I** экваториальная плоскость образована атомами кислорода двух бидентатно-циклических анионов и двух концевых молекул воды (типы координации соответственно B^{01-4} и M^1 согласно номенклатуре [15, 16]). В экваториальной плоскости бипирамиды в случае **II** располагаются атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов CH_2ICOO^- (тип координации B^{01-4}). В итоге в структурах **I** и **II** возникают ураносодержащие комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$, которым соответствуют кристаллохимические формулы $\text{A}(\text{B}^{01})_2(\text{M}^1)_2$ и $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$. Отметим, что подобные гексагонально-бипирамидальные комплексы U(VI) являются наиболее характерным типом структурных единиц в соединениях U(VI) с анионами одноосновных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот [17–19]. Уранильная группировка в кристаллах **I** и

II равноплечна и линейна. Аксиальные связи $\text{U}=\text{O}$ (1.763(3)–1.770(3) Å) в полиэдрах UO_8 короче экваториальных связей $\text{U}-\text{O}$ (2.451(4)–2.510(3) Å), при этом длины связей $\text{U}-\text{O}$ в четырехчленных циклах UO_2C не равны друг другу. Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI) для **I** и **II** составляет 9.50 и 9.33 Å³ соответственно. Данные значения хорошо согласуются со средней величиной 9.3(4) Å³, рассчитанной для атомов U(VI) в координационных полиэдрах UO_n ($n = 5-8$) [20].

Тот факт, что трис(моноиооацетат) уранила кристаллизуется с катионами гуанидиния с образованием целой серии изотипных соединений [14], по-видимому, обусловлен высокой стабильностью водородно-связанных ассоциатов в их структуре. Параметры водородных связей в кристаллах **I** и **II** приведены в табл. 4. В случае **II** каждый из вышеописанных

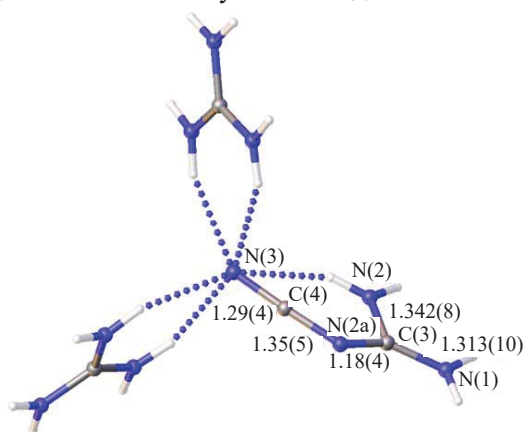


Рис. 2. Ассоциат $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ в структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$, образованный за счет водородных связей (изображены пунктиром). Длины валентных связей (Å) приведены на рисунке.

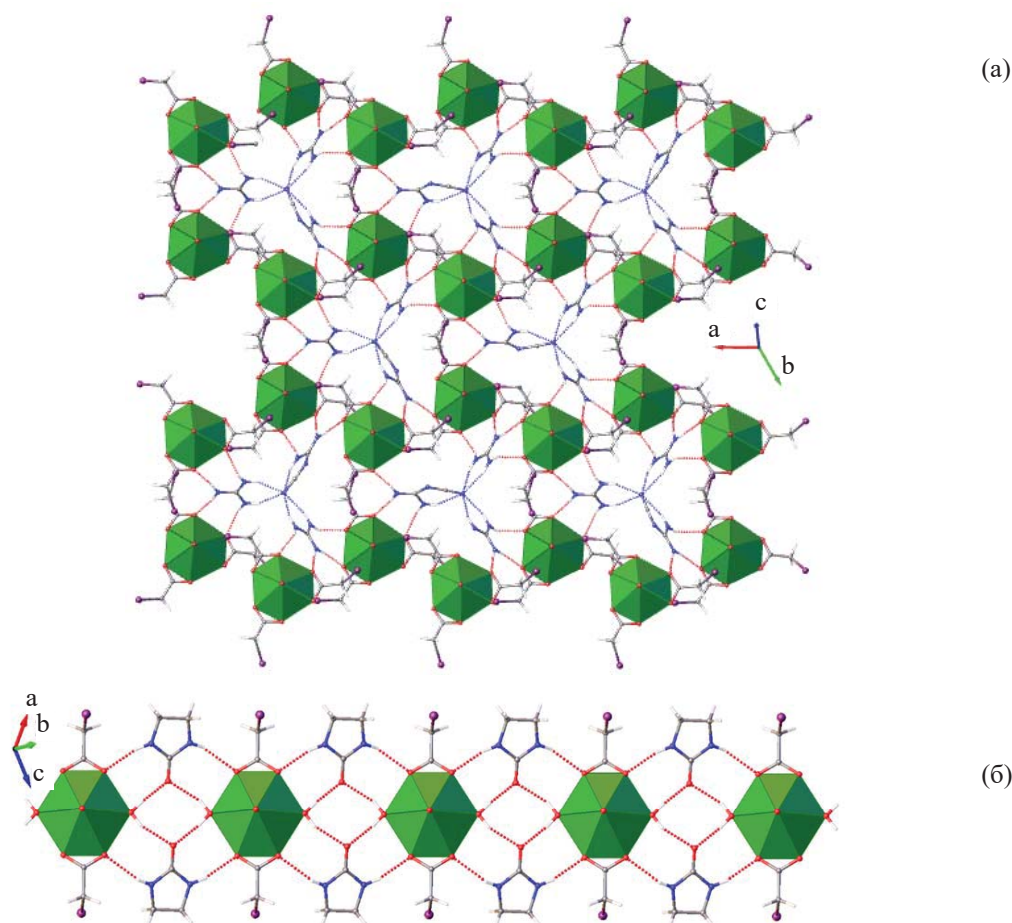


Рис. 3. Водородно-связанные ассоциаты в структурах $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (а) и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (б). Водородные связи показаны пунктиром. Координационные полиэдры UO_8 изображены зеленым.

санных водородных ассоциатов $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ участвует в образовании межмолекулярных взаимодействий $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ с атомами кислорода шести соседних комплексных анионов. В результате в структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ можно выделить псевдогексагональные сдвоенные слои, параллельные (001), которые образованы за счет водородных связей и электростатических взаимодействий (рис. 3, а). Молекулы этиленмочевины в структуре $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ являются мостиковыми между двумя урансодержащими комплексами. С каждым из комплексов они образуют две водородные связи: $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ с участием аминогруппы и иодоацетат-аниона и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ с участием молекулы воды и карбонильной группы. В целом за счет водородных связей в структуре **I** можно выделить бесконечные цепи, параллельные [111] (рис. 3, б).

Из-за статистического размещения некоторых атомов (С, Н, N) в кристаллах **I** и **II** использовать

метод молекулярных ПВД [21, 22] для анализа супрамолекулярной структуры этих соединений невозможно. Поэтому ограничимся только сравнительным анализом кристаллоструктурной роли атомов иода, который опирается на характеристики соответствующих им атомных ПВД. В кристаллах **I** и **II** присутствует по одному кристаллографическому сорту атомов йода, которые занимают общие позиции симметрии C_1 и входят в состав анионов $\text{m}i\text{a}$. В **I** и **II** ПВД атомов иода имеют почти одинаковое число граней (соответственно 31 и 30), близкий объем (27.4 и 31.7 \AA^3), различие которого вызвано разной природой атомов окружения ($\text{C}_3\text{H}_{17}\text{IO}_{10}$ и $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{I}_5\text{O}_4\text{N}_5$). В каждом ПВД ближайшая и самая крупная грань отвечает связи I–С соответственно с $d = 2.155$ или 2.120 \AA и телесным углом $\Omega_{\text{max}} = 16.64$ или 17.00% от полного телесного угла, равного 4π ср. В структуре **I** второй по величине Ω является грань I/H10 с $\Omega = 8.81\%$ и $d(\text{I}-\text{H}10) = 3.218 \text{ \AA}$, превышающим сумму ван-дер-ваальсовых радиу-

сов I и H (3.18 Å [23]), при этом угол C2–I···H10 равен 84.3°. В структуре II вторая по величине грань с $\Omega = 12.65\%$ отвечает контакту $d(I-O1)$, длина которого (3.193 Å) составляет 91.2% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [23], при этом угол C2–I···O1 = 167.3°. С учетом имеющихся критериев [1, 14] этот результат показывает, что в II существенную роль во взаимном связывании комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$ играют галогенные связи U=O···I–C, в которых в роли акцептора галогенной связи выступает один из атомов кислорода иона уранила.

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования Центра изучения строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85, N 8. P. 1711.
<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
- Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 2478.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
- Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83, № 12. С. 1181.
<http://dx.doi.org/RCR4440?locatt=label:RUS>
- SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
- Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, № 12. С. 2036.
- Serezhkin V.N. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds S. Krivovichev, P. Burns, I. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Wiley, 2009. Parts A, B.
- Katon J.E., Carll T.P. // *J. Mol. Struct.* 1971. Vol. 7. P. 391.
- De Farias R.F., Martinez L., Airoidi C. // *Transition Met. Chem.* 2002. Vol. 27. P. 748.
- Drozd M. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. Vol. 136, N 1. P. 20.
- Carter R.O., Dickie R.A., Holubka J.W., Lindsay N.E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28, N 1. P. 48.
- Серезжкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Серезжкин В.Н. // *Журн. неорганической химии.* 2022 // *ЖНХ.* 2022. Т. 67, № 11. С. 1581.
- 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. Part 1. P. 45.
- Порай-Кошиц М.А., Серезжкин В.Н. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39, № 7. С. 1109.
- Серезжкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Серезжкин В.Н. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55, № 5. С. 822.
- Klepov V.V., Peresyukina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. // *Polyhedron.* 2013. Vol. 61. P. 137.
- 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. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 118.
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Appl. Solid State Chem.* 2018. N 2. P. 2–16.
- Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б. // *Кристаллография.* 2012. Т. 57. № 1. С. 39. (Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // *Crystallogr. Rep.* 2012. Vol. 57, N 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>)
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20. P. 1997.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>