

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА И ПЛУТОНИЛА С КАРБАМИДОМ

© 2021 г. Л. Б. Серезкина^{а,*}, М. С. Григорьев^б, Е. Ф. Рогалева^а,
А. М. Федосеев^б, В. Н. Серезкин^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 27.02.2020, после доработки 18.05.2020, принята к публикации 25.05.2020

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов двух оксалатсодержащих комплексов уранила: $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и нового комплекса плутонила $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), где Urea – карбамид. Кристаллы I–III содержат островные комплексы $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{Urea})]^{2-}$ (An = U или Pu), принадлежащие к группе $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1$ (A = UO_2^{2+} или PuO_2^{2+} , $\text{B}^{01} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{M}^1 = \text{Urea}$). Установлена изоструктурность I–III. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле обсуждено влияние природы внешнесферных катионов на особенности межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов.

Ключевые слова: комплексы, оксалаты, уранил, плутонил, рентгеноструктурный анализ, полиэдры Вороного–Дирихле, ИК-спектры

DOI: 10.31857/S0033831121030047

Оксалаты актинидов давно и сравнительно широко используются в разнообразных технологических процессах. В частности, оксалат уранила и его производные применяют для очистки и получения металлического урана и его оксидов, а также при переработке и утилизации ядерного топлива [1]. Оксалат-ионы совместно с некоторыми другими представителями гомологического ряда $[\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}]^{2-}$ дианионов алифатических α, ω -дикарбоновых кислот часто используются в качестве линкеров, связывающих атомы металлов в структурах гибридных металлоорганических каркасов (в том числе и уранорганических [2–12]), которые активно изучаются в последние десятилетия.

Оксалатсодержащие соединения U(VI) чаще всего принадлежат к классу гетеролигандных комплексов, в которых оксалат-ионы сосуществуют с ацидо- или электронейтральными лигандами разной природы [13–18]. Так, более полуве-

ка известна группа оксалаток комплексов состава $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R = Na, K, Rb, Cs, NH_4) [19, 20], однако до настоящего времени установлено строение только калиевого производного [21]. Данная работа предпринята с целью выяснения влияния природы внешнесферных одновалентных катионов и металла-комплексобразователя на строение кристаллов $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R = NH_4 (I) или Rb (II), Urea – карбамид) и $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II синтезировали по ранее описанным [19, 20] методикам.

Новый комплекс $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) получали по следующей методике. Аликвоту 0.1 мл раствора $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ (0.02 ммоль) в трехмольной азотной кислоте упаривали с концентри-

рованной хлорной кислотой. Полученный сухой остаток растворяли в 0.2 мл воды, добавляли 0.1 мл насыщенного при комнатной температуре раствора оксалата аммония (0.04 ммоль) и 0.2 мл одномолярного раствора карбамида (0.2 ммоль). Исходные молярные соотношения реагентов составляли 1 : 2 : 10. Полученный раствор выдерживали при 6°C в течение нескольких часов до появления кристаллов **III**.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Карра Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных по программе SAINT-Plus [22]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на погло-

щение с использованием программы SADABS [23]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [24]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [25]) по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н групп NH_2 размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N})$. Атомы Н молекул воды и катионов аммония локализованы на разностных Фурье-синтезах электронной плотности и уточнены с $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O}, \text{N})$ и ограничением длин связей О–Н и угла Н–О–Н для молекул воды или с наложением условий равенства длин связей Н–Н и углов Н–Н–Н для катионов аммония. Кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Значения основных

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) и $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**)

Параметр	I	II	III
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4		
a , Å	8.8353(3),	8.9061(11),	8.8453(3),
b , Å	6.4682(2),	6.5265(9),	6.3948(2),
c , Å	24.7305(6)	24.470(3)	24.6883(8)
β , град	94.875(1)	96.248(3)	95.381(2)
V , Å ³	1408.20(7)	1413.9(3)	1390.31(8)
D_x , г/см ³	2.642	3.265	2.695
μ , мм ⁻¹	11.599	18.386	4.815
T , К		100(2)	
Излучение, λ , Å		MoK α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.12×0.10×0.08	0.24×0.12×0.10	0.18×0.08×0.04
Тип сканирования		φ и ω	
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.405, 0.457	0.105, 0.261	0.698, 0.831
Область сбора данных по φ , град	4.168, 29.997	4.188, 29.997	4.188, 29.997
Область h, k, l	$-12 \leq h \leq 12$, $-9 \leq k \leq 9$, $-34 \leq l \leq 33$	$-12 \leq h \leq 12$, $-8 \leq k \leq 9$, $-34 \leq l \leq 34$	$-11 \leq h \leq 12$, $-8 \leq k \leq 8$, $-30 \leq l \leq 34$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	12916/4082, 0.0442/3090	15069/4115, 0.0816/3203	11547/4017, 0.0605/2983
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2		
Число уточняемых параметров	229	205	229
Факторы недоверности:			
wR_2 по N_1	0.0467	0.0939	0.0603
R_1 по N_2	0.0259	0.0410	0.0342
S	0.997	0.986	0.966
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, е/Å ³	0.883/–1.064	2.615/–3.812	1.150/–1.780

Таблица 2. Геометрические характеристики полиэдров An в структурах **I**, **II** и **III**

Структура I , пентагональная бипирамида UO ₇				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
U1–O1	1.773(3)	21.32	O1U1O2	178.95(12)
U1–O2	1.773(3)	21.36	O11U1O9	78.22(9)
U1–O3	2.408(3)	10.55	O7U1O9	66.46(9)
U1–O5	2.402(2)	11.13	O11U1O5	79.15(10)
U1–O7	2.342(3)	11.31	O7U1O3	70.16(9)
U1–O9	2.374(3)	11.32	O5U1O3	66.01(9)
U1–O11	2.298(3)	13.02		
Структура II , пентагональная бипирамида UO ₇				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
U1–O1	1.781(6)	21.24	O2U1O1	178.6(2)
U1–O2	1.772(5)	21.37	O3U1O8	78.64(18)
U1–O3	2.324(5)	12.75	O8U1O10	66.61(17)
U1–O4	2.400(5)	11.05	O10U1O6	71.00(17)
U1–O6	2.391(5)	10.77	O3U1O4	77.74(18)
U1–O8	2.356(5)	11.64	O6U1O4	66.05(18)
U1–O10	2.358(5)	11.17		
Структура III , пентагональная бипирамида PuO ₇				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
Pu1–O1	1.737(4)	21.70	O1Pu1O2	179.20(18)
Pu1–O2	1.744(4)	21.64	O11Pu1O9	78.83(13)
Pu1–O3	2.410(4)	10.42	O7Pu1O9	67.30(13)
Pu1–O5	2.399(4)	10.95	O11Pu1O5	76.99(13)
Pu1–O7	2.336(4)	11.23	O5Pu1O3	66.69(13)
Pu1–O9	2.366(4)	11.33	O7Pu1O3	70.20(13)
Pu1–O11	2.303(4)	12.74		

^a 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.

длин связей и валентных углов для полиэдров AnO₇ приведены в табл. 2. Для определения координационных чисел (КЧ) атомов использовали метод пересекающихся сфер [26]. Координаты атомов и величины температурных параметров кристаллических структур **I–III** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 1971566, 1971567 и 1971568 соответственно.

ИК спектры измерены при комнатной температуре в диапазоне 500–4000 см^{–1} на Фурье-спектрометре ФТ-801. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Отнесение полос поглощения выполнено с учетом работ [27–29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные рентгенографические данные свидетельствуют об изоструктурности соединений **I–III** и калиевого аналога [21], кристаллизующихся в пространственной группе *P2₁/c*. Атомы актинида (An = U или Pu) проявляют КЧ 7. Координационными полиэдрами (КП) An являются пентагональные бипирамиды, на главной оси которых находятся атомы кислорода актинильных групп AnO₂²⁺. Диоксокатионы AnO₂²⁺ имеют практически симметричное (расстояния U–O равны 1.772 и 1.773 Å (**I**), 1.781 и 1.772 Å (**II**), а расстояния Pu–O – 1.737 и 1.744 Å) и линейное строение (∠O–An–O ≈ 179°).

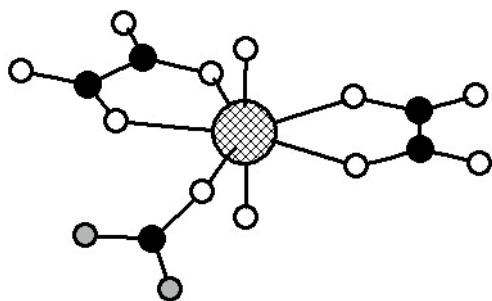


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea}]^{2-}$ в структурах **I–III**. Светлые кружки – атомы кислорода, черные – углерода, серые – азота, штриховкой выделен атом An. Для упрощения атомы H не показаны.

Объемы полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана, имеющих форму пентагональной призмы, в структурах кристаллов равны $9.02 \text{ \AA}^3$ (**I**) и $9.06 \text{ \AA}^3$ (**II**) и приемлемо согласуются со средним значением $9.3(2) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в составе КП UO_n ($n = 5-9$) [30]. Объем ПВД атома плутония в структуре кристаллов **III** равен $8.84 \text{ \AA}^3$ и в пределах 3σ совпадает со средним значением $9.16(12) \text{ \AA}^3$ для атомов Pu(VI) в полиэдрах PuO_n ($n = 6-8$) [31]. Безразмерный второй момент инерции (G_3) для ПВД атомов урана ($G_3 = 0.08365$ и 0.08361 соответственно в **I** и **II**) меньше, чем для ПВД атома Pu (0.08390). Отметим, что указанные изменения, которые в **I–III** сопровождают переход от U к Pu (уменьшение объема ПВД и увеличение G_3), находятся в полном согласии с результатами анализа эффекта актинидного сжатия в изоструктурных соединениях An(VI) [32].

В экваториальной плоскости бипирамид AnO_7 находятся четыре атома кислорода двух оксалат-ионов. Каждый анион реализует тип координации $B^{01}-5$, поскольку связан с атомом актинида бидентатно-циклически с образованием пятичленного металлоцикла (рис. 1). Здесь и далее обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов указаны в соответствии с методом [33, 34]. Пятую позицию в экваториальной плоскости бипирамид занимает атом кислорода молекулы карбамида, выступающей в роли монодентатного лиганда (тип координации M^1). Расстояния An–O в экваториальной плоскости лежат в области $2.30-2.41 \text{ \AA}$ (табл. 2). Основной структурной единицей кристаллов **I–III** являются одноядерные комплексы состава $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea}]^{2-}$

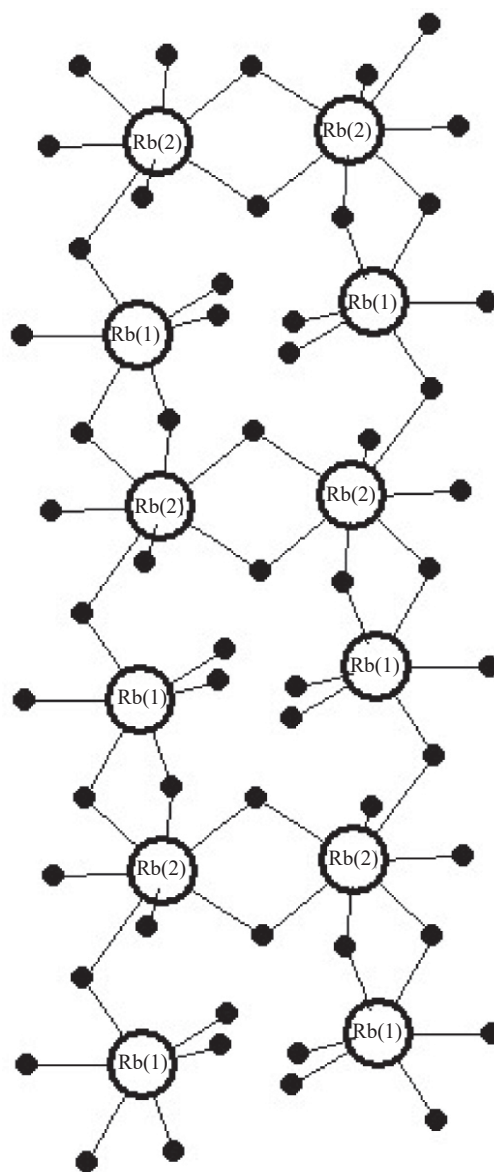


Рис. 2. Фрагмент цепи $\text{Rb(1)O}_{3/2}\text{O}_{3/1} \cdot \text{Rb(2)O}_{5/2}\text{O}_{2/1} = \text{Rb}_2\text{O}_9$ в структуре **II**.

(рис. 1), которым отвечает КХФ $AB^{01}_2M^1$ ($A = \text{AnO}_2^{2+}$, $B^{01} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $M^1 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Как и в изоструктурном $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21], в структуре **II** содержится два разных иона рубидия, которые образуют координационные полиэдры Rb(1)O_6 и Rb(2)O_7 с $d(\text{Rb}-\text{O})$ в диапазоне $2.81-2.99 \text{ \AA}$. Атомы кислорода, координированные рубидием, принадлежат четырем разным комплексам $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea}]^{2-}$. Атом Rb(2) координирует также атом кислорода (O12) внешней молекулы воды. Полиэдры RbO_n в **II**

Таблица 3. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов I–III^a

Контакты <i>A/Z</i>	(NH ₄) ₂ UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·Urea·H ₂ O (I)				Rb ₂ UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·Urea·H ₂ O (II)				(NH ₄) ₂ PuO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·Urea·H ₂ O (III)			
	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %
O/O	38	3.15–4.16	21.58	4.65	55	3.16–4.56	47.50	10.66	34	3.12 – 4.06	21.87	4.73
N/O	10	3.31–3.65	5.67	1.22	14	3.34–3.51	7.86	1.76	10	3.29–3.56	5.27	1.14
C/O	24	3.09–3.93	22.47	4.84	24	3.07–3.98	26.11	5.86	22	3.09–3.65	23.22	5.02
H/O	174	1.96–4.26	318.08	68.51	88	1.98–4.32	156.58	35.15	180	1.90–4.28	314.41	68.03
C/N	8	3.18–3.91	3.12	0.67	10	3.22–3.76	3.25	0.73	8	3.13–3.84	3.22	0.70
H/N	10	3.24–3.95	2.85	0.61	2	3.04	0.25	0.06	12	3.16–4.00	3.18	0.69
C/C	4	3.34–3.77	0.85	0.18	7	3.26–3.68	1.86	0.42	4	3.29–3.71	0.97	0.21
H/C	54	2.70–4.27	22.71	4.89	26	2.68–4.30	15.74	3.53	52	2.68–4.28	22.00	4.76
H/H	74	2.44–4.10	66.94	14.42	6	2.40–3.82	12.32	2.76	70	2.36–4.19	68.00	14.71
Rb/O	–	–	–	–	44	2.81–4.33	146.36	32.86	–	–	–	–
Rb/N	–	–	–	–	4	3.75–3.76	0.60	0.14	–	–	–	–
Rb/C	–	–	–	–	6	3.58–4.50	0.21	0.05	–	–	–	–
Rb/Rb	–	–	–	–	2	4.17	0.074	0.02	–	–	–	–
Rb/H	–	–	–	–	24	3.06–4.50	26.76	6.01	–	–	–	–
Сумма	396	1.96–4.27	464.27	100.00	312	1.98–4.56	445.46	100.00	392	1.90–4.28	462.13	100.00

^a *k_{AZ}* – общее число всех граней с *PI* = 0; *d* – диапазон соответствующих межмолекулярных расстояний *A–Z*; *S_{AZ}* – общая площадь всех граней с *PI* = 0 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.

Таблица 4. Характеристики водородных связей в структуре кристаллов I–III^a

Характеристики водородных связей в структуре I							
$D-H\cdots O$	Расстояния, Å			Углы $D-H\cdots O$, град	$\Omega(D-H)$, %	$\Omega(H\cdots O)$, %	Ранг грани $H\cdots O$
	$D-H$	$H\cdots O$	$D\cdots O$				
O12–H1 $\cdots$ O4	0.828	2.015	2.837	171.7	33.26	22.22	0
N1–H4 $\cdots$ O12	0.862	2.024	2.884	175.1	25.06	19.78	0
N1–H5 $\cdots$ O10	0.866	2.000	2.799	152.8	24.58	22.35	0
N1–H6 $\cdots$ O6	0.859	2.127	2.815	136.7	25.03	17.53	0
N2–H7 $\cdots$ O6	0.860	2.231	3.003	149.3	24.99	16.06	0
N2–H7 $\cdots$ O4	0.860	2.287	2.960	135.3	24.99	16.58	0
N2–H8 $\cdots$ O2	0.859	2.111	2.928	158.8	25.23	21.24	0
N2–H9 $\cdots$ O3	0.858	2.040	2.888	169.4	25.11	18.85	0
N2–H10 $\cdots$ O10	0.869	1.967	2.832	173.7	24.67	20.88	0
N3–H11 $\cdots$ O9	0.880	2.231	2.982	143.1	33.16	20.33	5
N3–H12 $\cdots$ O8	0.880	2.049	2.925	173.7	33.04	20.73	0
N4–H13 $\cdots$ O6	0.880	2.214	2.999	148.4	33.24	15.27	0
N4–H14 $\cdots$ O7	0.879	1.961	2.837	174.7	33.13	20.29	0
Характеристики водородных связей в структуре II							
O12–H2 $\cdots$ O7	0.854	1.982	2.815	164.8	33.18	23.02	5
N1–H3 $\cdots$ O5	0.880	2.198	2.996	150.6	33.49	18.31	5
N1–H4 $\cdots$ O10	0.881	1.981	2.856	172.6	33.34	20.40	9
N2–H5 $\cdots$ O8	0.881	2.220	2.982	144.6	33.18	20.46	5
N2–H6 $\cdots$ O11	0.880	2.078	2.951	171.5	33.00	20.51	11
Характеристики водородных связей в структуре III							
O12–H1 $\cdots$ O4	0.871	1.942	2.809	173.3	31.63	22.90	0
N1–H4 $\cdots$ O12	0.920	1.979	2.946	166.4	24.58	19.54	0
N1–H5 $\cdots$ O10	0.906	1.991	2.770	143.1	25.34	21.85	0
N2–H7 $\cdots$ O6	0.913	2.194	2.984	144.4	25.12	15.98	0
N2–H7 $\cdots$ O4	0.913	2.217	2.954	137.5	25.12	17.67	0
N2–H8 $\cdots$ O2	0.915	2.207	3.019	147.6	25.03	19.74	0
N2–H9 $\cdots$ O3	0.917	1.967	2.877	171.9	24.98	19.62	0
N2–H10 $\cdots$ O10	0.916	1.903	2.816	175.3	24.88	21.51	0
N3–H11 $\cdots$ O9	0.880	2.185	3.294	145.2	33.10	20.70	5
N3–H12 $\cdots$ O8	0.880	2.076	2.952	173.0	32.96	20.09	0
N4–H13 $\cdots$ O6	0.880	2.194	2.990	150.3	33.15	14.69	0
N4–H14 $\cdots$ O7	0.880	1.951	2.828	173.9	33.07	20.20	0

^a Учтены контакты с расстояниями $H\cdots O \leq 2.5$ Å, углами $D-H\cdots O \geq 130^\circ$ и $\Omega(H\cdots O) > 10\%$.

соединены общими ребрами и вершинами в цепи $\text{Rb}(1)\text{O}_{3/2}\text{O}_{3/1}\cdot\text{Rb}(2)\text{O}_{5/2}\text{O}_{2/1} = \text{Rb}_2\text{O}_9$, которые проходят вдоль [100] (рис. 2). Из девяти кристаллографически разных атомов кислорода такой цепи пять принадлежит оксалат-ионам, два – иону уранила и по одному – молекулам воды и карбамида.

В структурах **I** и **III** роль внешнесферных катионов играют ионы аммония, поэтому комплексы $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{Urea}]^{2-}$ связаны в каркас как за счет электростатических взаимодействий с противоионами, так и с помощью водородных связей $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$. Количественно оценить особенности межмолекулярных взаимодействий в обсуждаемых соединениях можно с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ММПВД) [35, 36], который позволяет с единых позиций выявлять и характеризовать как все межмолекулярные, так и внутримолекулярные невалентные контакты. В рамках ММПВД важной характеристикой каждой грани A/Y двух ПВД соседних атомов A и Y является ее ранг, который указывает минимальное число химических связей, соединяющих ядра атомов A и Y в структуре вещества [35, 36]. В зависимости от значения ранга грани (РГ) контакт A/Y относится к одному из трех возможных типов: химические связи (РГ = 1), межмолекулярные взаимодействия (РГ = 0) и внутримолекулярные взаимодействия (РГ > 1).

Если в составе вещества присутствуют атомы p разных элементов, то теоретически могут реализоваться невалентные взаимодействия $p(p+1)/2$ типов. Использование ММПВД возможно только при условии, что установлены координаты всех независимых атомов в структуре кристалла [35, 36]. Структуры **I**, **II** и **III**, для которых соответственно $p = 5$, 6 и 5, отвечают этому требованию. Согласно полученным данным, в структурах **I** и **III** реализуется 9 из 15 возможных типов межмолекулярных контактов (табл. 3). В обоих случаях наибольший вклад в связывание комплексов $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{Urea}]^{2-}$ принадлежит водородным связям (контакты Н/О), на которые приходится около 68% общей площади поверхности молекулярных ПВД (0S в табл. 3). Значительную роль играют также межмолекулярные дисперсионные взаимодействия (контакты Н/Н, О/О и Н/С), суммарный парциальный вклад которых составляет ≈24%.

Таблица 5. Отнесение полос поглощения в ИК спектре **II**

Волновые числа, см^{-1} ^a	Отнесение
3457 с	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3436 с	
3361 с	$\nu(\text{NH})$
1717ср	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1652 с	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1622 с	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Urea}}, \delta(\text{H}_2\text{O})$
1574 с	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \gamma(\text{NH}_2)$
1505 ср	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1384 ср	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}), \nu_{\text{as}}(\text{CN})$
1348 ср	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1307 ср	
1158 ср	$\rho(\text{NH}_2)$
1029 сл	$\nu(\text{CC}), \nu_{\text{s}}(\text{CN})$
951 с	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
796 ср	$\delta(\text{COO})$
765 сл	
669 ср	$\delta(\text{NH})$
609 ср	$\rho(\text{COO})$
575 ср	
541 ср	

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

Для удобства сравнения с **I** или **III** в структуре **II** в качестве межмолекулярных контактов учтены все взаимодействия, в которых принимают участие атомы Rb (5 нижних строк в табл. 3). С их учетом в **II** реализуется 14 из 21 возможного типа межмолекулярных контактов. Как и в аммонийных аналогах, в кристаллах **II** важнейшая роль в связывании урансодержащих комплексов принадлежит водородным связям. Однако по сравнению с **I** или **III** их парциальный вклад ($\Delta_{\text{HO}} \approx 35\%$, табл. 3) понижен почти в два раза из-за появления конкурирующих и сопоставимых по значимости контактов Rb/O, для которых $\Delta_{\text{RbO}} \approx 33\%$. На различие парциальных вкладов межмолекулярных взаимодействий влияет также изменение мольной доли (δ) атомов в рассматриваемых комплексах. При переходе от **I** (или **III**) к **II** величина δ увеличивается для атомов кислорода (на 9.5%), тогда как для водорода δ сильно снижается (на 17.5%). Вследствие этого вклад дисперсионных взаимодействий О/О в **II** по сравнению с **I** или **III** увеличен примерно вдвое (до ≈11%), а для

взаимодействий Н/Н понижен примерно в пять раз (до $\approx 3\%$, табл. 3).

Таким образом, связывание структурных единиц кристаллов **I**, **II** и **III** осуществляется за счет электростатических взаимодействий, системы водородных связей и дисперсионных контактов. Характеристики важнейших водородных связей, которые по классификации [37] являются средними по силе, представлены в табл. 4.

ИК спектры **I–III** похожи. В качестве примера проанализирован ИК спектр **II** (табл. 5). Полученные данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллов: спектр содержит характеристические полосы поглощения ионов UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекул Urea. Колебание $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ проявляется при 951 см^{-1} . В интервалах $1717\text{--}1505$ и $1384\text{--}1307\text{ см}^{-1}$ наблюдаются соответственно антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильных групп оксалат-иона. Понижение частоты колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ до 1622 см^{-1} в спектре комплекса по сравнению с поглощением при 1668 см^{-1} [29] в ИК спектре свободного Urea свидетельствует о координации молекулы карбамида к U(VI) атомом кислорода.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А18-118040590105-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М.: ИздАТ, 2008. 607 с.
2. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.
3. Wang K.-X., Chen J.-S. // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44. P. 531–540.
4. Thuéry P., Harrowfield J. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 8093–8102.
5. Su J., Chen J. // *Lanthanide Metal-Organic Frameworks. Structure and Bonding.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. Vol. 163. P. 265–295.
6. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 11. С. 1061–1086.
7. Kerr A.T., Cahill C.L. // *Crystal Growth Des.* 2011. Vol. 11, N 12. P. 5634–5641.
8. Сережкин В.Н., Артемьева М.Ю., Сережкина Л.Б., Михайлов Ю.Н. // *ЖНХ.* 2005. Т. 50, № 7. С. 1106–1117.
9. Thuery P., Harrowfield J. // *CrystEngComm.* 2016. Vol. 18. P. 3905–3918.
10. Zehnder R.A., Boncella J.M., Cross J.N. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17. P. 5568–5582.
11. Bai Z., Wang Y., Li Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 6358–6360.
12. Xie J., Wang Y., Liu W. et al. // *Angew. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 7500–7504.
13. Артемьева М.А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 2003. Т. 48, № 9. С. 1470–1472.
14. Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Михайлов Ю.Н. // *ЖНХ.* 2013. Т. 58, № 6. С. 754–761.
15. Thuery P., Atoini Y., Harrowfield J. // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. P. 3167–3177.
16. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г. и др. // *ЖНХ.* 2012. Т. 57, № 7. С. 1019–1026.
17. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ротов А.В. и др. // *ЖНХ.* 2016. Т. 61, № 12. С. 1583–1590.
18. Артемьева М.А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 2003. Т. 48, № 9. С. 1473–1475.
19. Марков В.П., Цапкина И.В. // *ЖНХ.* 1959. Т. 4, № 10. С. 2255–2260.
20. Марков В.П., Цапкина И.В. // *ЖНХ.* 1963. Т. 8, № 2. С. 285–289.
21. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Артемьева Е.Ю., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 2002. Т. 47, № 6. С. 936–939.
22. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
23. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
24. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
26. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, № 12. С. 2036–2077.
27. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: Wiley-Interscience, 1986. 4th ed.
28. Bougeard D., Villepin J., Novak A. // *Spectrochim. Acta.*

- A. 1988. Vol. 44, N 12. P. 1281–1286.
29. Barlow G.B., Corish P.J. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1706–1710.
30. СЕРЕЖКИН В.Н., КАРАСЕВ М.О., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 2. С. 97–105.
31. СЕРЕЖКИН В.Н., ПУШКИН Д.В., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 193–203.
32. СЕРЕЖКИН В.Н., САВЧЕНКОВ А.В., СИДОРЕНКО Г.В., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 4. С. 297–307.
33. СЕРЕЖКИН В.Н., МЕДВЕДКОВ Я.А., СЕРЕЖКИНА Л.Б., ПУШКИН Д.В. // ЖФХ. 2015. Т. 89, № 6. С. 978–988.
34. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45–53.
35. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57, № 1. С. 39–49.
36. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2012. Vol. 68, N 3. P. 305–312.
37. Steiner T. // Angew. Chem. 2002. Vol. 41, N 1. P. 48–76.