

# НОВЫЕ МОНОИОДОАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. Л. Б. Сережкина<sup>a,\*</sup>, А. В. Вологжанина<sup>б</sup>, Д. С. Митина<sup>a</sup>, В. Н. Сережкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,  
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

<sup>б</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова 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  $\text{CH}_2\text{ICOO}^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  – этиленмочевина,  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$  – цианганидин. 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  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{mia}$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ . Урансодержащими 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 полизэдов 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, полизэды Вороного–Дирихле.

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

До недавнего времени строение кристаллов редко рассматривали с точки зрения участия атомов галогенов во внутренних 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  $\text{CH}_2\text{ICOO}^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  – этиленмочевина,  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$  – цианганидин.

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 реагенты: моноиодуксусную кислоту, N,N'-этиленмочевину (синтез **I**) и цианганидин (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 цианганидина (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  $\text{cm}^{-1}$ . 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**)<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> о.с. – очень сильная, с. – сильная, сп. – 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  $\text{N},\text{N}'$ -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 недостоверности для кристаллов **I** и **II** приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров  $\text{UO}_8$  – 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	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{COO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$
Формульная масса	848.13	1853.91
Сингония, пространственная группа, $Z$	Триклинная, $\bar{P}1$ , 1	Тригональная, $\bar{R}\bar{3}c$ , 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)
$\alpha$ , град	112.693(1)	90
$\beta$ , град	107.398(2)	90
$\gamma$ , град	103.977(2)	120
$V$ , Å <sup>3</sup>	500.75(3)	6001.1(3)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.812	3.078
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	11.241	12.787
$F000$	386	4932
$T$ , К	100	
Излучение, $\lambda$ , Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073	
Размер образца, мм	0.19 × 0.16 × 0.03	0.29 × 0.22 × 0.17
$\theta_{\max}$ , 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 ( $N_1$ ), $R_{\text{int}}/c$ $I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	9854/3030, 0.0515/2988	25907/2452, 0.0908/2042
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	
Число уточняемых параметров	124	94
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0323P)^2 + 2.0228P]$ , где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0135P)^2 + 109.3207P]$ , 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 $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , э/Å <sup>3</sup>	2.808/−3.172	2.202/−1.749

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры I и II содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  [9] и  $\text{tna}$  [10]. В ИК спектре I фиксируются также пики, связанные с колебаниями молекул воды [9] и этиленмочевины [11], а в ИК спектре II – катионов  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  [12] и молекул циангидрина [13] (табл. 1). Антисимметричные валентные колебания уранильной группы проявляются при 939 (I) и 926 (II) см<sup>−1</sup>. Антисимметричные и симметричные валентные колебания

карбоксильных групп иодоацетат-ионов соответственно проявляются при 1545 и 1403 (I) и 1530 и 1391 (II) см<sup>−1</sup>. Полосы при 689 (I) и 691 (II) см<sup>−1</sup> отвечают валентному колебанию  $\nu(\text{C}-\text{I})$  моногидроацетат-иона. Пик колебания  $\text{C}=\text{O}$  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  $\text{UO}_8$ 

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	$\Omega$ , %*	Угол	$\omega$ , град
$\text{U}(1)=\text{O}(1)$ ( $\times 2$ )	1.770(3)	21.90	$\text{O}(1)\text{U}(1)\text{O}(1)$	180.0
$\text{U}(1)-\text{O}(2)\text{C}$ ( $\times 2$ )	2.466(3)	9.31	$\text{O}(2)\text{U}(1)\text{O}(3)$ ( $\times 2$ )	51.7(1)
$\text{U}(1)-\text{O}(3)\text{C}$ ( $\times 2$ )	2.510(3)	8.74	$\text{O}(4)\text{U}(1)\text{O}(3)$ ( $\times 2$ )	64.3(1)
$\text{U}(1)-\text{O}(4)\text{H}$ ( $\times 2$ )	2.479(3)	10.05	$\text{O}(4)\text{U}(1)\text{O}(2)$ ( $\times 2$ )	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	$\Omega$ , % <sup>a</sup>	Угол <sup>b</sup>	$\omega$ , град
$\text{U}(1)=\text{O}(1)$	1.763(6)	22.07	$\text{O}(1)\text{U}(1)\text{O}(2)$	180.0
$\text{U}(1)=\text{O}(2)$	1.770(7)	21.52	$\text{O}(4)\text{U}(1)\text{O}(3)$ ( $\times 3$ )	52.6(1)
$\text{U}(1)-\text{O}(3)$ ( $\times 3$ )	2.451(4)	9.56	$\text{O}(4)^{\text{I}}\text{U}(1)\text{O}(3)$ ( $\times 3$ )	67.5(1)
$\text{U}(1)-\text{O}(4)$ ( $\times 3$ )	2.474(4)	9.24		

\*  $\Omega$  – телесный угол (в процентах от полного телесного угла  $4\pi$  ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

<sup>a</sup> Код симметрии: <sup>b</sup>  $1 - y, x - y, z$ .

клиновой 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  $\text{N,N}'$ -этиленмочевины, молекулу воды, иodoацетат-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  $\bar{R}\bar{3}c$  и имеет параметры элементарной ячейки, близкие к таким для ранее структурно охарактеризованных комплексов  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) [14]. Независимая часть кристаллической ячейки II (рис. 1, б) содержит один атом урана, расположенный в частной позиции 12(с) с точечной симметрией  $C_3$ , анион  $\text{CH}_2\text{ICOO}^-$  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 6 $\bar{a}$  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  $\approx 1.3$  Å от атома N(3) и 1.2–1.3 Å от атома C(3). Свободное уточнение заселенности 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 циангидрина с катионом уранила в присутствии

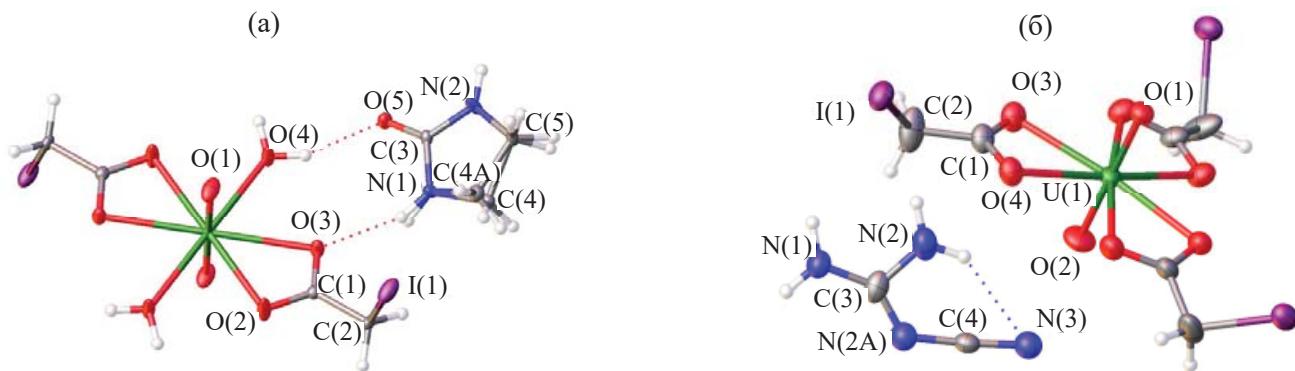


Рис. 1. Молекулярное строение  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$  (а) и  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$  (б) в представлении атомов эллипсоидами 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 $\cdots$ A <sup>a</sup>	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ 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) $\cdots$ O(3)	0.88	2.205	2.903(4)	136
N(2)-H(2) $\cdots$ O(2) <sup>II</sup>	0.88	2.064	2.866(4)	151
O(4)-H(4D) $\cdots$ O(5)	0.85	2.008	2.814(4)	158
O(4)-H(4C) $\cdots$ O(5) <sup>III</sup>	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) $\cdots$ N(3)	0.88	2.290	3.053(10)	145
N(2)-H(2D) $\cdots$ O(3) <sup>IV</sup>	0.88	2.154	2.907(11)	143
N(1)-H(1) $\cdots$ O(4) <sup>V</sup>	0.88	2.235	3.109(5)	174

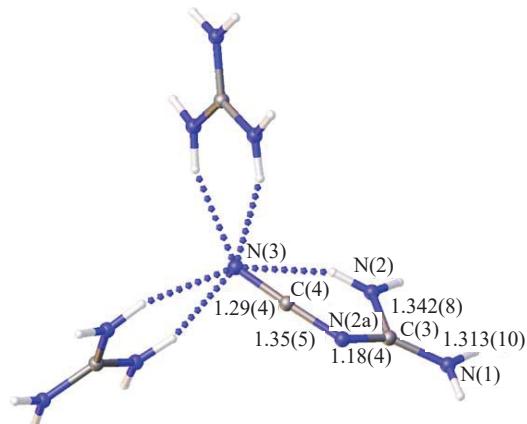
<sup>a</sup>Коды симметрии: <sup>II</sup>  $-1 + x, -1 + y, -1 + z$ ; <sup>III</sup>  $-4 - x, -1 - y, -z$ ; <sup>IV</sup>  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; <sup>V</sup>  $4/3 - y, 5/3 - x, 1/6 + z$ .

иодоацетата циангидин частично распадается с образованием катиона гуанидиния. Катионы гуанидиния и циангидин 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 циангидин, судя по длинам связей, находится в форме  $\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , стабилизированной за счет внутримолекулярной водородной связи  $\text{N}(2)-\text{H}(2\text{C})\cdots\text{N}(3)$ . Каждый из катионов образует с атомом азота  $\text{N}(3)$  цианогруппы еще по две водородные связи. За счет комбинации кристаллографических осей 2 и  $\bar{3}$  данный ассоциат разупорядочен по шести положениям.

Координационным полиэдром (КП) атомов U(VI) в структурах I и II является гексагональная бипирамида  $\text{UO}_8$ , 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  $\text{B}^{01}-4$  и  $\text{M}^1$  согласно номенклатуре [15, 16]). В экваториальной плоскости бипирамиды в случае II располагаются атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов  $\text{CH}_2\text{ICOO}^-$  (тип координации  $\text{B}^{01}-4$ ). В итоге в структурах I и II возникают урансодержащие 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  $\text{UO}_8$  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  $\text{UO}_2\text{C}$  не равны друг другу. Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI) для I и II составляет 9.50 и 9.33 Å<sup>3</sup> соответственно. Данные значения хорошо согласуются со средней величиной 9.3(4) Å<sup>3</sup>, рассчитанной для атомов U(VI) в координационных полиэдрах  $\text{UO}_n$  ( $n = 5–8$ ) [20].

Тот факт, что трис(моноиодоацетат) 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 вышеопи-



**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.

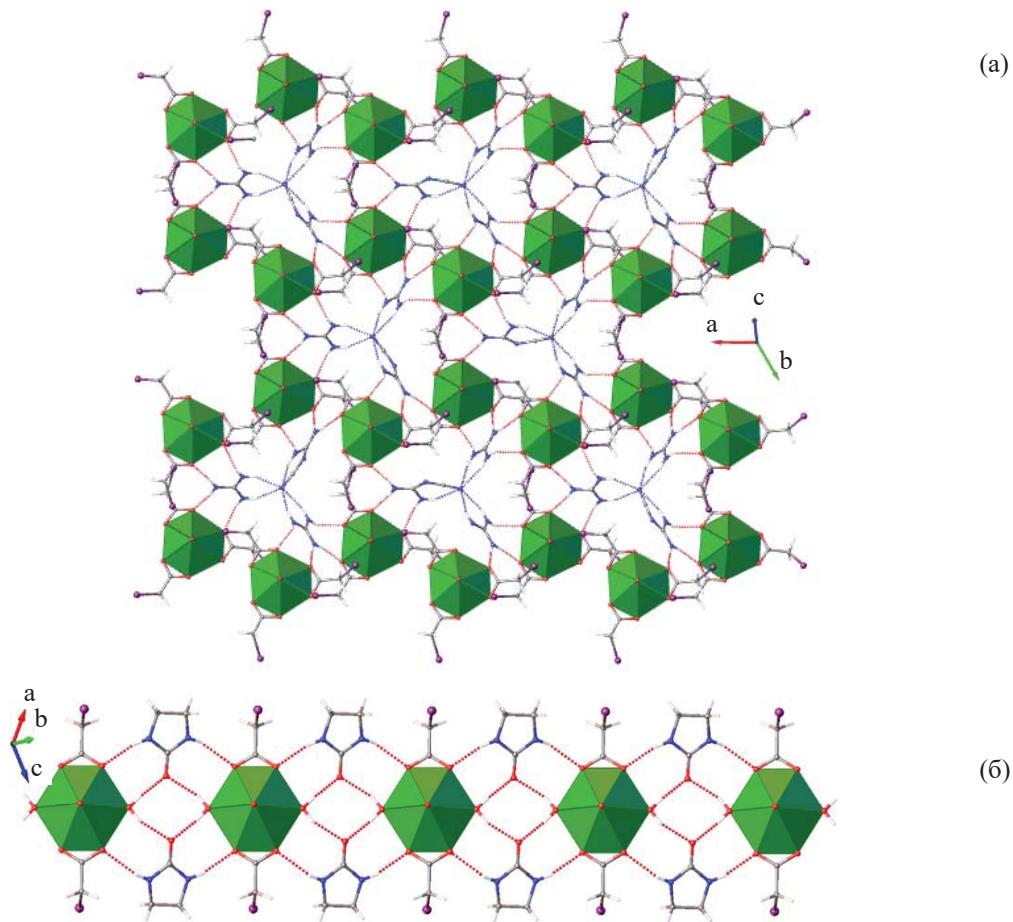


Рис. 3. Водородно-связанные ассоциаты в структурах  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$  (а) и  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$  (б). Водородные связи показаны пунктиром. Координационные полидэры  $\text{UO}_8$  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 (C, H, 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 тia. В I и II ПВД атомов иода имеют почти одинаковое число граней (соответственно 31 и 30), близкий объем (27.4 и 31.7  $\text{\AA}^3$ ), 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-C соответственно с  $d = 2.155$  или  $2.120 \text{ \AA}$  и телесным углом  $\Omega_{\max} = 16.64$  или  $17.00\%$  от полного телесного угла, равного  $4\pi$  ср. В структуре I второй по величине  $\Omega$  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  $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$  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 равнозначные 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  $\Omega$  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

1. 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>
2. 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>
3. Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 12. С. 1181.  
<http://dx.doi.org/RCR4440?locatt=label:RUS>
4. SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
7. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслеев Ю.А. // ЖХХ. 1997. Т. 42, № 12. С. 2036.
8. Serezhkin V.N. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds S. Krivovichev, P. Burns, I. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31.
9. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 2009. Parts A, B.
10. Katon J.E., Carll T.P. // J. Mol. Struct. 1971. Vol. 7. P. 391.
11. De Farias R.F., Martinez L., Airoldi C. // Transition Met. Chem. 2002. Vol. 27. P. 748.
12. Drozd M. // Mater. Sci. Eng. B. 2007. Vol. 136, N 1. P. 20.
13. Carter R.O., Dickie R.A., Holubka J.W., Lindsay N.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28, N 1. P. 48.
14. Сережкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. // Журн. неорган. химии. 2022 // ЖХХ. 2022. Т. 67, № 11. С. 1581.
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. Part 1. P. 45.
16. Порай-Кошиц М.А., Сережкин В.Н. // ЖХХ. 1994. Т. 39, № 7. С. 1109.
17. Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. // Кристаллография. 2010. Т. 55, № 5. С. 822.
18. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. // Polyhedron. 2013. Vol. 61. P. 137.
19. 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.
20. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. N 2. P. 2–16.
21. Сережкин В.Н., Сережкина 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>
22. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. Vol. 20. P. 1997.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>