На правах рукописи

Mung

Клепов Владислав Владимирович

новые ацетатные комплексы уранила – синтез, строение и некоторые свойства

02.00.01 - неорганическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на сонскание ученой степени

кандидата химических наук



Нижний Новгород - 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Самарский государственный университет"

| Научный руководитель: | Сережкина Лариса Борисовна доктор химических наук, профессор |
|------------------------|--|
| Официальные оппоненты: | Фукин Георгий Константинович доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН |
| | Петьков Владимир Ильич кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского |
| Ведущая организация: | ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» |

Защита состоится 12 февраля 2015 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте https://diss.unn.ru.

Автореферат разослан «<u><u></u><u></u><u></u>¹⁶ » декабря 2014 г.</u>

Ученый секретарь диссертационного совета Сулейманов Е.В. д.х.н., профессор

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерес к химии урана в настоящее время обусловлен не только его применением в атомной энергетике и возникающими вследствие этого проблемами переработки и утилизации ядерных отходов, но и его особыми кристаллохимическими и физико-химическими свойствами. Одним из примеров таких свойств является наличие люминесцентных свойств у большинства U(VI), возникающих вследствие особого соединений электронного строения катиона уранила (UO2²⁺). Помимо этого, линейная геометрия катиона уранила и его склонность к координации О-донорных лигандов, наряду с большим количеством установленных на данный момент структур урансодержащих комплексов, позволяет в определенных пределах прогнозировать строение новых соединений урана(VI) и осуществлять их целенаправленный синтез. В последние десятилетия систематически изучаются комплексы уранила с разнообразными по составу и строению карбоксилатными лигандами.

Ацетат уранила (наряду с нитратом) является одним из основных уранилсодержащих реагентов, применяемых в лабораторной практике для синтеза соединений урана. Ацетатные соединения уранила широко применяются в аналитической практике (например, триацетатоуранилаты магния и цинка), технологии переработки урана и других областях. Изучение комплексообразования в системе UO2²⁺-CH₃COO⁻-H₂O позволяет также оценить поведение урана в окружающей среде, поскольку его миграция в природе вызвана, помимо прочего, хорошей растворимостью комплексных форм катиона уранила. Применение солей двухосновного аналога уксусной кислоты - щавелевой кислоты - на промежуточных стадиях получения оксидов прочих соединений привело к всестороннему изучению свойств И оксалатсодержащих комплексов уранила и получению информации о строении более 230 оксалатсодержащих соединений уранила. В то же время, несмотря на использование ацетатных соединений уранила в химических и ядерных технологических процессах, сведения о строении триацетатоуранилатов на момент начала данной работы ограничивались структурными данными 11 соединений, содержащимися в Кембриджском банке структурных данных.

Наблюдающийся в последние десятилетия лавинообразный рост объема кристаллоструктурной информации обусловил появление новых методов кристаллохимического анализа структур соединений. Одним из направлений такого развития является стереоатомная модель строения кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом атома в структуре кристалла является соответствующий ему полиэдр Вороного-Дирихле. Данный подход частности, разработать метод пересекающихся позволил, в сфер, реализованный в комплексе программ TOPOS, с помощью которого можно определить координационные числа атомов без привлечения кристаллохимических раднусов атомов и априорных суждений о характере их связывания. Разработанный в рамках СМСК метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД) позволяет с единых позиций проводить также

анализ внутри- и межмолекулярных невалентных взаимодействий в структурах кристаллических веществ. Метод МПВД был успешно применен для анализа некоторых классов соединений, основными структурными единицами в которых являются одноядерные комплексы. Поскольку указанный метод пока еще не нашел широкого применения для исследования соединений уранила, в рамках данной работы планировалось апробировать его на примере триацетатоуранилатных комплексов.

<u>Целью работы</u> явилось изучение влияния заряда, природы и степени гидратации внешнесферных катионов на строение и некоторые свойства ацетатсодержащих комплексов уранила, для чего был решен ряд задач:

разработка методик синтеза монокристаллов новых соединений;

– проведение рентгеноструктурного, ИК спектроскопического и термографического исследования полученных соединений;

– анализ особенностей структуры кристаллов $[R(H_2O)_n]^{z+}[UO_2(CH_3COO)_3]^{-z}$ в зависимости от заряда, размера и степени гидратации внешнесферных катионов R^{z+} с позиций СМСК;

 оценка кристаллохимической роли ацетат-анионов в структуре кристаллов соединений уранила.

Научная новизна

Выполнено систематическое исследование представительной группы ацетатсодержащих комплексов уранила. Разработаны методики синтеза 9 новых соединений и впервые определена кристаллическая структура 21 соединения U(VI). Измерены и интерпретированы ИК спектры всех впервые полученных соединений.

С помощью новых методов, основанных на использовании атомных и молекулярных полиздров Вороного-Дирихле, проведен кристаллохимический анализ всех структурно изученных к настоящему времени ацетатсодержащих соединений уранила. Выявлены характерные типы координации ацетатанионов в соединениях уранила. На примере атомов урана в структурах триацетатоуранилатов показана применимость правила 14 соседей для данного класса соединений. Установлено, что геометрические характеристики триацетатоуранилатных комплексов в структуре соединений состава R²⁺[UO₂(CH₃COO)₃]₂ nH₂O практически не зависят от природы и заряда внешнесферного катиона (или катионов) R и степени их гидратации. Выяснено, что в структуре кристаллов $[R(H_2O)_n]^{2+}[UO_2(CH_1COO)_3]^{-}$, изменение размера степени гидратации внешнесферных катионов сопровождается или закономерным изменением топологических характеристик катион-кислородных каркасов в структурах соединений. Установлено, что кристаллы некоторых изученных соединений обладают нелинейной оптической активностью.

Практическая ценность работы

Установленные фундаментальные кристаллографические, рентгенографические, ИК спектроскопические и термографические характеристики ацетатных комплексов уранила могут быть включены в соответствующие атласы, справочники и применяться для идентификации соединений. Впервые установленные методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов сведения о структурах 21 соединения депонированы в международный Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы мировым научным сообществом для анализа и обобщения закономерностей между составом, строением и свойствами соединений.

Полученные результаты также могут быть использованы в учебных курсах «Химия комплексных соединений», «Кристаллохимия» и спецкурсах.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

 сведения об условиях образования соединений, содержащих в качестве одного из структурных компонентов комплексы [UO₂(CH₃COO)₃], методики синтеза 9 новых соединений данного класса и результаты их ИК спектроскопического и термографического исследования;

результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов 21 ацетатного соединения уранила;

– данные кристаллохимического анализа триацетатоуранилатных комплексов в структурах новых и ранее изученных соединений, влияние заряда, размера и степени гидратации внешнесферных катионов R^{z+} на топологические характеристики каркасов структуры $R^{z+}[UO_2(CH_3COO)_3]_2$ пH₂O;

 сведения о характерных типах координации ацетат-анионов в структуре кристаллов соединений уранила;

 результаты анализа подрешеток атомов урана в структурах новых и ранее изученных триацетатоуранилатов с позиций СМСК;

 данные о нелинейной оптической активности кристаллов некоторых изученных соединений.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы докладывались на VI и VII Российских конференциях по радиохимии (Москва, 2009, и Димитровград, 2012 г.), Второй Школе-конференции для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 2010 г.), VI и VII национальных кристаллохимических конференциях (Суздаль, 2011 и 2013 г.), XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Мадрид, Испания, 2011 г.), а также на ежегодных научных конференциях аспирантов и сотрудников Самарского государственного университета. По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 7 статей в журналах «Кристаллография», «Журнал неорганической химии», «Раднохимия», «Polyhedron» и тезисы 7 докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (132 наименования) и приложение. Содержание диссертации изложено на 165 страницах машинописного текста (включая приложение), содержит 62 рисунка и 56 таблиц (в том числе 5 рисунков и 25 таблиц в приложении).

Личный вклад соискателя заключается в разработке методик синтеза новых соединений уранила, получении монокристаллов и поликристаллических образцов для изучения оптических свойств, съемке и анализе ИК спектров, дериватограмм, интерпретации результатов РСА и проведении кристаллохимического анализа, анализе и обобщении полученных экспериментальных данных при подготовке статей и тезисов докладов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 02.740.11.0275) и Министерства образования и науки Самарской области (конкурс «Молодой ученый», проект 42Е2.3А).

Автор выражает благодарность сотруднику ИНЭОС РАН к.х.н. Вологожаниной А.В., сотруднику Исследовательского центра Юлих (Германия) к.х.н. Алексееву Е.В. и сотрудникам ИНХ СО РАН к.х.н. Пересыпкиной Е.В. и д.х.н. Вировцу А.В. за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента, а также сотруднику МГУ им. Ломоносова и НИФХИ им. Л.Я. Карпова д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю. за помощь в измерении генерации второй гармоники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности диссертационной работы, поставлена цель и необходимые для ее достижения задачи, сформулированы выносимые на защиту положения.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе рассмотрены координационные способности катиона уранила, его основные геометрические характеристики, а также основные особенности колебательных спектров соединений уранила. Катион уранила в структурах соединений имеет линейное или практически линейное строение и способен координировать в экваториальной плоскости от 3 до 7 донорных атомов. Отмечено, что в колебательных спектрах катиону уранила отвечают три полосы поглощения – v_s , v_{as} и δ – с частотами в диапазонах 790–900, 860–1010 и 140–270 см⁻¹ соответственно.

Систематизированы и обсуждены имеющиеся данные о составе, строении и некоторых физико-химических свойствах известных к началу работы триацетатоуранилатных комплексов уранила с различными внешнесферными катионами. Рассмотрена методика описания строения комплексных соединений с помощью кристаллохимических формул. Показано, что в структурах изученных на данный момент соединений среди пяти возможных типов координации ацетат-анионов и молекул уксусной кислоты (M¹, B², B⁰¹, B¹¹, B²¹) наиболее часто встречающимся является B⁰¹.

Изложены основные принципы стереоатомной модели строения кристаллов и отмечен ряд примеров ее использования для кристаллохимического анализа, в частности, в методе пересекающихся сфер, методе молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле и для подтверждения правила 14-и соседей на примере урансодержащих соединений.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 2 состоит из шести частей. В *первой* и *второй частях* охарактеризованы исходные реагенты, методы синтеза и научное

оборудование, использованное в процессе исследования. Элементный анализ (U, Cs, Rb, Ba, Cr, Pb, Zn и Co) исследуемых образцов проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре БРА-18. Съемку дифрактограмм полученных кристаллических веществ и продуктов их прокаливания проводили с помощью порошковых дифрактометров Bruker D4 Endeavor, Bruker D8 ADVANCE или ДРОН-3. Во всех случаях использовали излучение CuKa. Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Измерения проведены по стандартной методике на автоматических четырехкружных дифрактометрах Bruker-Nonius X8Apex, Bruker APEX II или Agilent Technologies SuperNova (СиКа или МоКа излучение при Т от 100 до 295 К). Позиции всех атомов водорода установлены в структурах I-VIII, X, XI, XIII, XV и XVII. ИК спектры снимали с помощью ИК-Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100. Диапазон съемки составил 400-4000 см⁻¹. Образцы готовились прессованием с Дифференциальный термический растертым KBr. (ДTA) и термогравиметрический (ТГА) анализ проводили на дериватографе ОД-103 «МОМ» системы PAULIK-PAULIK-ERDEY. Вещество (0.08-0.12 г) прокаливали в платиновом тигле до 700-900 °С при скорости нагрева 2.5 или 5 град/мин. В роли образца сравнения для ДТА выступал безводный оксид алюминия Al₂O₃. Все кристаллохимические расчеты выполнены с помощью комплекса программ TOPOS. Измерение генерации второй гармоники проводили с помощью ИАГ:Nd лазера. Съемку интенсивностей излучения на частоте второй гармоники «на отражение» проводили для порошкообразных веществ, в роли образца сравнения использовали α-SiO₂.

В третьей части описаны методики синтеза изученных в работе соединений. Синтез монокристаллов осуществляли путем изотермического (при комнатной температуре) испарения растворов, содержащих исходные реагенты в соотношениях, указанных в табл. 1. Масса ацетата/нитрата уранила (или оксида урана(VI)) в отдельном синтезе составляла от 0.1 до 0.5 г.

В четвертой части приведены результаты исследования полученных соединений методами ИК спектроскопии, ДТА и ТГА. Во всех ИК спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения с частотами в диапазоне 907–936 см⁻¹, отвечающие антинтисимметричному валентному колебанию катиона уранила. Основным колебаниям ацетат-анионов в ИК спектрах полученных соединений соответствуют полосы поглощения с частотами 1527–1550 см⁻¹ и 1456–1468 см⁻¹ (антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксилатных групп соответственно).

Методами ДТА и ТГА изучены соединения I, V, VI, VIII, X и XIII– XVI. Термическое разложение соединений V, VI и VIII происходит в одну стадию и начинается при 290, 280 и 270 °С соответственно. Разложение сопровождается сильным экзоэффектом, вызванным окислением ацетатанионов. Нагревание остальных соединений (за исключением I) ведет к отщеплению ими на первой стадии молекул воды (или ацетата аммония в случае I) с окислением ацетат-анионов на последующих стадиях. В качестве примера приведена схема термического разложения XIV (над стрелками указаны температуры превращений, под стрелками – экспериментальные и вычисленные потери массы соответственно, выраженные в процентах от массы исходной навески):

 $[Cr_{3}O(CH_{3}COO)_{6}(H_{2}O)_{3}][UO_{2}(CH_{3}COO)_{3}] \cdot 3H_{2}O \frac{80 - 120 \text{ °C}}{9.9 (10.0)} \cdot Cr_{3}UO_{3}(CH_{3}COO)_{9}\frac{200 - 250 \text{ °C}}{51.1(52.5)} \cdot UO_{3} + 1.5Cr_{2}O_{3}\frac{760 \text{ °C}}{53.6 (53.2)} \cdot UCrO_{4} + Cr_{2}O_{3}$

Таблица 1. Состав и некоторые условия синтеза ацетатокомплексов уранила

| Исходные реагенты* | Исходное мольное соотноше ние реагентов | Соединение | N⁰ |
|--|---|---|---------|
| NH_4Ac , $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | $NH_4[UO_2Ac_3]$ | Ι |
| KAc, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | K[UO ₂ Ac ₃] | Π |
| RbAc, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | $Rb[UO_2Ac_3]$ | III |
| CsAc, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | $Cs[UO_2Ac_3]$ | IV _ |
| RbAc, BaAc ₂ , $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 2:1:4 | $Rb_{0.5}Ba_{0.25}[UO_2Ac_3]$ | V |
| CsAc, BaAc ₂ , UO ₂ Ac ₂ ·2H ₂ O | 2:1:4 | $Cs_{0.5}Ba_{0.25}[UO_2Ac_3]$ | VI |
| NH_4Ac , $BaAc_2$, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 2:1:4 | $Ba_{0.5}[UO_2Ac_3]$ | VII |
| CsAc, SrAc ₂ , $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 2:1:4 | $Cs_2Sr[UO_2Ac_3]_4$ | VIII |
| $BaAc_2$, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | $Ba_3[UO_2Ac_3]_4(OH)_2 \cdot 7H_2O$ | IX |
| $SrAc_2$, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:2 | $Sr_3[UO_2Ac_3]_6 \cdot 14H_2O$ | X |
| $CoAc_2 \cdot 4H_2O, UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:2 | $[Co(H_2O)_6][UO_2Ac_3]_2$ | XI |
| $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:2 | $[Zn(H_2O)_6][UO_2Ac_3]_2$ | XII |
| $BeAc_2, UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:2 | $[Be(H_2O)_4][UO_2Ac_3]_2$ | XIII |
| $CrAc_3 \cdot H_2O$, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:3 | $\begin{bmatrix} Cr_3OAc_6(H_2O)_3 \\ [UO_2Ac_3] \cdot 3H_2O \end{bmatrix}$ | XIV |
| $PbAc_2 \cdot 3H_2O, UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | $[PbUO_2Ac_4(H_2O)_3]$ | XV |
| $CaAc_2 \cdot H_2O$, $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ | 1:1 | $[CaUO_2Ac_4(H_2O)_{1.5}]$ | XVI |
| $\{C(NH_2)_3\}_2CO_3, UO_3, HAc$ | 1:1:8 | $(C{NH_2}_3)[UO_2Ac_3]$ | XVII |
| NaHCO ₃ , $R(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (R = Mg, | 1:1:3: | $NaR[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O$ | XVIII - |
| Co, Ni, Zn), UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, HAc | 10 | (R = Mg, Co, Ni, Zn) | XXI |

*Ac = CH₃COO⁻. Во всех случаях за исключением синтеза IX в раствор добавляли 3–6 капель ледяной уксусной кислоты.

В *пятой части* приведены основные параметры рентгеноструктурного эксперимента (табл. 2) и описаны кристаллические структуры 21 полученного соединения. Координационные числа (КЧ) всех атомов определяли методом пересекающихся сфер. В I–XXI урансодержащие комплексные группировки имеют одинаковый состав и строение. Координационными полиздрами (КП) атомов урана являются гексагональные бипирамиды UO₂O₆, в аксиальных позициях которых находятся атомы кислорода ионов уранила (рис. 1).

Во всех соединениях диоксокатионы UO₂²⁺ симметричное практически имеют или симметричное строение и являются почти линейными. Шесть атомов кислорода экваториальной плоскости принадлежат трем ацетат-ионам, каждый из которых по отношению к ионам уранила играет роль бидентатноциклического лиганда, а уранилсодержащий комплекс относится к типу AB^{01}_{3} (A = UO_{2}^{2+} , B^{01}_{3} = Ас) комплексов уранила.



 $R[UO_2Ac_3]$ ($R = NH_4^+$, K^+ , Rb^- , Cs^+) (*I-IV*). В изоструктурных *I--III* ионы R^+ окружены атомами кислорода шести ацетатогрупп и образуют КП RO₆. Оба кристаллографических



сорта атомов Cs в структуре IV образуют КП CsO₈ и окружены четырьмя комплексами [UO₂Ac₃].

 $Rb_{0.5}Ba_{0.25}[UO_2Ac_3]$, $Cs_{0.5}Ba_{0.25}[UO_2Ac_3]$, $Ba_{0.5}[UO_2Ac_3]$ и $Cs_2Sr[UO_2Ac_3]_4$ (V–VIII). В структурах V и VI катионы Ba^{2+} заселяют позицию (символ Вайкоффа 12а) на 1/3, а оставшаяся ее часть приходится соответственно на катионы Rb⁺ или Cs⁺. В структуре VII внешнесферный катион Ba^{2+} занимает одну позицию (12b) с вероятностью 2/3, вследствие чего в VII имеются катионные вакансии. В структуре VIII атомы Sr и Cs полностью заселяют кристаллографически разные позиции (12b). КЧ внешнесферных атомов металлов во всех структурах равно 8. Атомы кислорода в полиэдрах RO₈ (R = Ba^{2+} , Sr²⁺, Rb⁺ или Cs⁺) входят в состав восьми разных ацетат-нонов четырех комплексов [UO₂Ac₃]⁻, окружающих каждый атом R.

 $Ba_3[UO_3Ac_3]_4(OH)_2 \cdot TH_2O u Sr_3[UO_2Ac_3]_6 \cdot 14H_2O (IX u X).$ Каждый атом Ва в структуре IX окружен шестью атомами кислорода трех триацетатоуранилатных комплексов и двумя атомами кислорода разупорядоченных гидроксид-анионов и молекул воды. В структуре X имеются два кристаллографических сорта атомов Sr. Координационную сферу атомов Sr2 составляют атомы кислорода 6 молекул воды, образующие октаэдрические комплексы [Sr(H_2O)_6]^{2+}. Атомы Sr1 координируют по 8 атомов кислорода, 4 из которых принадлежат молекулам воды, а оставшиеся 4 – четырем мостиковым ацетат-анионам (тип координации В¹¹) двух триацетатоуранилатных комплексов.

 $[R(H_2O)_6][UO_2Ac_3]_2 (R = Co^{2+}, Zn^{2+}) (XI u XII).$ В структурах XI и XII два кристаллографических сорта катионов R (R = Co²⁺ или Zn²⁺) образуют центросимметричные октаэдрические гексааквакомплексы $[R(H_2O)_6]^{2+}$. Каждый атом водорода молекул воды в структуре XI участвует в образовании водородных связей, соединяющих каждый комплекс $[R(H_2O)_6]^{2+}$ с шестью октаэдрически окружающими его триацетатоуранилатными комплексами.

 $[Be(H_2O)_J][UO_2Ac_3]_2$ (XIII). Атомы бериллия в структуре XIII входят в состав тетраэдрических комплексов $[Be(H_2O)_4]^{2^+}$. Каждый атом водорода молекул воды участвует в образовании водородных связей с атомами кислорода ацетат-анионов шести окружающих его комплексов $[UO_2Ac_3]^-$.

| | | - | | | — | - | | , | | - | | | - | | · - | | - | · | | | | · · · |
|--------------------|--------------------|-------------------------------------|------------|--------------------------------------|---|---|--|---|---|---|---|---|---|--|---|--|---|--|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| ж % | 2.33 | 3.65 | 2.95 | 4.24 | 1.82 | 7.55 | 8.49 | 3.46 | 3.98 | 7.92 | 4.31 | 4.84 | 1.94 | 4.09 | 2.91 | 3.68 | 2.54 | 2.71 | 3.55 | 1.88 | 2.00 | 2.82 |
| ү, град. | 60 | 60 | 60 | 60 | 06 | 60 | 60 | 60 | 120 | 06 | 60 | 60 | 60 | 60 | 86.125(8) | 06 | 90 | 120 | 60 | 60 | 90 | 60 |
| В, град. | 06 | 90 | 60 | 60 | 90 | 06 | 60 | 90 | 90 | 60 | 91.825(2) | 90.805(2) | 06 | 60 | 88.356(10) | 06 | 90 | 60 | 118.407(4) | 118.390(4) | 118.358(2) | 118.314(3) |
| α, град. | 06 | 06 | 60 | 06 | 60 | 06 | 06 | 60 | 60 | 06 | 06 | 06 | 60 | 06 | 67.074(8) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 06 | 60 |
| c, Å | 27.5678(14) | 26.0839(18) | 27.446(6) | 22.088(4) | | 1 | J | 13.4117(12) | 10.6261(12) | 28.578(7) | 15.5214(3) | 15.4548(8) | 23.4127(8) | 25.7448(9) | 11.915(3) | 13.6659(4) | 14.8988(4) | 41.8642(7) | 15.7871(4) | 15.8748(4) | 15.8146(2) | 15.8432(3) |
| b, Å | 1 | 1 | 1 | 13.1189(17) | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 14.6890(3) | 14.7792(7) | 1 | 16.8421(5) | 10.755(3) | 6.8879(2) | 12.6640(4) | 13.5153(3) | 13.9581(2) | 13.9092(2) | 13.93560(13) | 13.9655(2) |
| a,Å | 13.6985(3) | 13.8890(5) | 13.764(3) | 18.176(2) | 17.0367(1) | 17.3289(7) | 17.0515(8) | 13.7410(6) | 23.324(2) | 17.212(3) | 13.0776(2) | 13.3563(6) | 10.3647(3) | 8.3561(3) | 7.1646(18) | 16.6373(5) | 7.9236(3) | 13.5153(3) | 22.1546(6) | 22.5353(7) | 22.3337(3) | 22.3792(6) |
| Z | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 2 | ы | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 7 | 4 | 4 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Пр. гр. | I4 ₁ /a | I41/a | I41/a | Pbca | I43d | I2 ₁ 3 | I43d | 14 | R3 | I42d | P2 ₁ /c | P2 _I /c | I4 ₁ /a | P212121 | P1 | Pnma | Imma | R3c | C2/c | C2/c | C2/c | C2/c |
| Химическая формула | NH4[UO2Ac3] | K[UO ₂ Ac ₃] | Rb[UO2Ac3] | Cs[UO ₂ Ac ₃] | Rb _{0.5} Ba _{0.25} [UO ₂ Ac ₃] | Cs _{0.5} Ba _{0.25} [UO ₂ Ac ₃] | Ba _{0.5} [UO ₂ Ac ₃] | Cs ₂ Sr[UO ₂ Ac ₃] ₄ | Ba ₃ [UO ₂ Ac _{3]4} (OH) ₂ ·7H ₂ O | Sr ₃ [UO ₂ Ac ₃] ₆ ·14H ₂ O | [Co(H ₂ O) ₆][UO ₂ Ac ₃] ₂ | [Zn(H ₂ O) ₆][UO ₂ Ac ₃] ₂ | [Be(H ₂ O) ₄][UO ₂ Ac ₃] ₂ | [Cr ₃ OAc ₆ (H ₂ O) ₃]× [UO ₂ Ac ₃]·3H ₂ O | [PbUO ₂ Ac₄(H ₂ O) ₃] | [CaUO ₂ Ac ₄ (H ₂ O) _{1.5}] | {C(NH ₂) ₃ }[UO ₂ Ac ₃] | NaMg[UO ₂ Ac ₃] ₃ ·6H ₂ O | NaMg[UO ₂ Ac ₃] ₃ ·6H ₂ O | NaCo[UO2Ac3]3.6H2O | NaNi[UO2Ac3]3.6H2O | NaZn[UO2Ac3]3.6H20 |
| Ne | I | II | III | N | > | 17 | IIV | VIII | IX | x | XI | ХШ | XIII | XIV | XV | XVI | IIVX | XVIIIa | XVIIIb | XIX | XX | IXX |

Таблица 2. Основные клисталлографические характеристики попученных соелинений



Рис. 2. Катион [Cr₃OAc₆(H₂O)₃]⁺ в структуре [Cr₃OAc₆(H₂O)₃][UO₂Ac₃]·3H₂O (XIV) (эллипсоиды 50% вероятности).

$[Cr_3OAc_6(H_2O)_3][UO_2Ac_3]\cdot 3H_2O$

(XIV). Атомы Cr(III) в кристаллах XIV входят в состав трехъядерных комплексов [Cr₃OAc₆(H₂O)₃]⁺ (рис. 2). Ион О²⁻ с типом координации M³ связывает атомы хрома в группировку OCr₃, геометрия которой близка к геометрии правильного Каждый треугольника. атом хрома группировки OCr₃ координирует ПО четыре атома кислорода бидентатномостиковых ацетатогрупп (тип координации B²), а также одну молекулу воды, играющую роль концевого лиганда. КЧ каждого атома хрома в структуре равно 6, а их КП являются искаженные октаэдры CrO_{6} В которых атомы кислорода молекул воды И $O-M^3$ находятся в транс-положении.

Хромсодержащему катионному комплексу $[Cr_3OAc_6(H_2O)_3]^+$ отвечает кристаллохимическая формула $A_3M^3B^2_6M^1_3$, где $A = Cr^{3+}$, $M^3 = O^{2-}$, $B^2 = Ac$, $M^1 = H_2O$.

[PbUO₂Ac₄(H₂O)₃] и [CaUO₂Ac₄(H₂O)_{1.5}] (XV и XVI). В структурах XV и XVI присутствуют четыре кристаллографически разных ацетат-иона, три из которых бидентатно-циклически связаны с ионом уранила, образуя комплекс [UO₂Ac₃], а четвертый координирован только атомами свинца или кальция. Каждый атом свинца окружен восемью атомами кислорода, три из которых принадлежат молекулам воды. Поскольку атомы кислорода молекулы воды в структуре XVI разупорядочены по четырем позициям, КЧ атомов кальция может быть равным 7 или 8. Благодаря ацетат-ионам типа B²¹ атомы R связаны в цепи состава [RAc(H₂O)_n]⁺, распространяющиеся параллельно [100] (XV) или [010] (XVI) (рис. 3). В указанных цепях позиция \Box в координационной сфере атомов свинца занята атомами кислорода (O8) ацетатной группы, входящей в состав комплекса [UO₂Ac₃], в то время как атомы кальция координируют по два атома кислорода (O5 и O6), входящих в состав триацетатоуранилатных комплексов.

 ${C(NH_2)_3}{[UO_2Ac_3]}$ (XVII). В структуре XVII из 21 кристаллографически независимого сорта атомов только три (U1, C1 и C2) имеют заселенность позиции равную 1, а остальные 18 разупорядочены по двум позициям, связанным друг с другом центром инверсии. Связь урансодержащего комплекса с внешнесферным катионом гуанидиния осуществляется за счет электростатических взаимодействий и водородных связей. При этом в образовании водородных связей участвуют только два из шести атомов водорода катиона гуанидиния, и оба они связаны с одним и тем же атомом азота. Являясь средними по силе, водородные связи объединяют катионы гуанидиния и триацетатоуранилатные комплексы в зигзагообразные цепи.



Рис. 3. Вид цепей PbAc(H₂O)₃ в структуре XV. Позиция □ в координационной сфере атома свинца занята атомом кислорода (O8) ацетатной группы, входящей в состав комплекса [UO₂Ac₃]. Для упрощения рисунка позиции атомов водорода не указаны.

 $NaR[UO_2Ac_3]_3 \cdot 6H_2O$ ($R = Mg^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). При комнатной температуре соединения с R = Co, Ni, Zn кристаллизуются в моноклинной сингонии, а с Mg – в тригональной. Понижение температуры монокристалла NaMg[UO_2Ac_3]_3 \cdot 6H_2O до 100 К сопровождается фазовым переходом и понижением симметрии до моноклинной. В структурах XVIII–XXI комплексы $[UO_2Ac_3]^-$ объединены в четырехъядерные кластеры состава Na[UO_2Ac_3]_3^{2-} за счет электростатических взаимодействий с катионами натрия. Связывание кластеров и гексааквакомплексов $[R(H_2O)_6]^{2+}$ в каркас осуществляется за счет системы водородных связей и электростатических взаимодействий.

В шестой части представлены результаты изучения нелинейных оптических свойств кристаллов V, VI и XIV методом генерации второй гармоники (ГВГ). Повышение $R_{C,I}$ внешнесферных катионов и понижение симметрии приводит к уменьшению ГВГ от Q = 15.0 (V) до 13.0 (VI) (Q = $I_{2\omega}/I_{2\omega}SiO_2$). Нелинейные оптические свойства слабее всего выражены в XIV (Q = 0.8).

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 3 состоит из четырех частей и посвящена рассмотрению особенностей синтеза и строения полученных соединений, анализу Uподрешеток и выявлению характерных типов координации ацетат-анионов в структуре уранилсодержащих соединений.

В первой части отмечается тот факт, что анионную функцию во всех, за исключением $Ba_{3}[UO_{2}Ac_{3}]_{4}(OH)_{2}\cdot 7H_{2}O$ (IX), полученных соединениях выполняют только комплексы [UO₂Ac₃] или ацетат-анионы. Наличие в структуре IX гидроксид-анионов связано с тем, что в ходе синтеза данного соединения в исходный раствор не добавляли уксусную кислоту. Частичный гидролиз исходных реагентов привел к образованию достаточно высокой для вхождения в состав соединения IX концентрации гидроксид-анионов. Наличие в соединениях [Cr₃OAc₆(H₂O)₃][UO₂Ac₃]·3H₂O (XIV), [PbUO₂Ac₄(H₂O)₃] (XV) и $[CaUO_2Ac_4(H_2O)_{1.5}]$ (XVI) ацетат-анионов, не входящих в состав триацетатоуранилатных комплексов, связано с присутствием в их составе

атомов Cr, Pb и Ca соответственно, склонных к комплексообразованию. В то же время, атомы Co и Zn в кристаллах $[Co(H_2O)_6][UO_2Ac_3]_2$ (XI) и $[Zn(H_2O)_6][UO_2Ac_3]_2$ (XII) образуют устойчивые гексааквакомплексы и в условиях синтеза данных соединений не проявляют склонности к координации ацетат-анионов.

Во второй части рассмотрены особенности кристаллических структур полученных соединений. Во всех полученных соединениях полиэдрами Вороного-Дирихле атомов урана являются гексагональные призмы, объемы которых лежат в диапазоне 8.82–9.62 Å³, что хорошо согласуется со средним значением 9.3(4) Å³, найденным для атомов урана в кислородном окружении.

Спіруктуры соединений с однозарядными внешнесферными капионами. В структуре изотипных R[UO₂Ac₃] (R = NH₄⁺, K⁺, Rb⁺) (I–III) каждый одновалентный катион R связан с тремя соседними комплексами [UO₂Ac₃], а каждый урансодержащий комплекс в свою очередь связан с тремя ионами R. В результате в образующемся каркасе структур I–III имеются каналы квазиквадратного сечения, которые распространяются вдоль направления [001] (рис. 4а). Известны данные о строении кристаллов K[UO₂Ac₃]·0.5H₂O {RACZEA} (далее *I*), которые, подобно I–III, принадлежат к той же самой пространственной группе I4₁/а с близкими параметрами элементарной ячейки (a=14.471, c=26.265Å, Z=16). В структуре кристаллогидрата *I* (рис. 46) молекулы воды располагаются в центрах указанных выше каналов структуры безводного II (рис. 4а). Отметим, что образование каждой связи K–OH₂ в структуре *I* сопровождается разрывом одной связи К–O с ацетат-ионом, существовавшей в структуре II и, как следствие, небольшим изменением взаимной пространственной ориентации трех комплексов [UO₂Ac₃]⁻, связанных одним ионом калия.

Среди полученных соединений единственным, содержащим во внешней сфере органический катион, является (С{NH₂}₃)[UO₂Ac₃] (XVII). Появление центра инверсии в структуре XVII вызвано сокристаллизацией двух хиральных вариантов упаковки, имеющих разную абсолютную конфигурацию, в соотношении I : 1. Вследствие этого, кристаллическая структура XVII представляет собой наложение двух нецентросимметричных компонентов, из которых можно рассматривать по отдельности. Поскольку каждый структура XVII состоит из островных группировок С{NH₂}₃⁺ и [UO₂Ac₃]⁻, основными силами, объединяющими их в каркас, являются электростатические и межмолекулярные взаимодействия. Для анализа межмолекулярных контактов в структуре XVII были рассчитаны характеристики молекулярных ПВД. Вследствие того, что оба компонента структуры XVII имеют разную абсолютную конфигурацию, но одинаковые параметры межмолекулярных контактов, рассмотрены данные только для одного из них. Основной вклад в межмолекулярные взаимодействия в структуре XVII вносят контакты с участием атомов водорода (97%), большая часть которых приходится на водородные связи (контакты H/O и H/N), суммарный парциальный вклад которых в общую площадь поверхности МПВД равен 59%. Оставшиеся контакты приходятся на дисперсионные взаимодействия (контакты H/H, H/C, O/O и C/O), суммарный вклад которых равен 41%. На основании полученных данных можно заключить, что определяющую роль во взаимной упаковке островных группировок в структуре XVII играют водородные связи.



Рис. 4. Фрагменты структуры К[UO₂Ac₃] (II) (а) и К[UO₂Ac₃] 0.5H₂O {RACZEA} (б). Для упрощения рисунка позиции атомов водорода не указаны.

Структуры соединений с двухзарядными внешнесферными катионами. Поскольку в состав координационной сферы атомов Са в структуре $[CaUO_2Ac_4(H_2O)_{1.5}]$ (XVI) входят молекулы воды, разупорядоченные по нескольким взаимоисключающим позициям, КЧ атомов кальция может быть равным 7 или 8. При этом, несмотря на разные КЧ, ПВД атомов Са отвечают схожие значения $R_{CД}$, равные 1.48 и 1.45 Å соответственно, которые, в пределах погрешности, совпадают со средним 1.47(1) Å, найденным для ПВД атомов кальция в окружении атомов кислорода. Достижение схожих значений $R_{CД}$ атомов кальция осуществляется за счет изменения длин связей атомов кальция с атомами кислорода молекул воды. Так, в составе КП СаO₇ длины связи Са-Ow равны 2.35(1) Å, а в составе CaO₈ – 2.57(1) и 2.54(2) Å. При этом длины связей атомов кальция с остальными атомами кислорода лежат в диапазоне 2.37–2.54 Å.

Объем ПВД атомов Pb(II), рассчитанный при учете всех атомов, содержащихся в структуре XV, равен 15.8 Å³ и в пределах 2 σ совпадает со средним значением 17(1)Å³ для КП PbO₈. При этом параметр D_A, который характеризует смещение атома металла из центра тяжести соответствующего ему ПВД, для атомов U(VI) и Pb(II) в структуре XV равен соответственно 0.01 и 0.17 Å. Большое значение D_A для атомов Pb(II) обусловлено наличием у них неподеленной электронной пары и приемлемо согласуется с известной средней величиной D_A (0.3(2) Å) для полиэдров Pb^{II}O_n при n = 3–12.

Несмотря на то, что координаты атомов водорода разупорядоченных молекул воды в структуре XVI определить не удалось, анализ параметров граней ПВД атомов кислорода молекул воды позволил определить акцепторные атомы кислорода. Согласно полученным данным, при любом из вариантов размещения атомов кислорода молекул воды реализуются как минимум две водородные связи с атомами кислорода триацетатоуранилатного комплекса соседней цепи, благодаря чему в XVI происходит связывание цепей $[CaUO_2Ac_4(H_2O)_{1.5}]$ в каркас аналогично тому, как это происходит в структуре XV.

Структуры соединений, содержащих во внешней сфере одновременно одно- и двухзарядные катионы. Основным отличием структуры Cs₂Sr[UO₂Ac₃]₄ (VIII) от структур Rb_{0.5}Ba_{0.25}[UO₂Ac₃] (V) и Cs_{0.5}Ba_{0.25}[UO₂Ac₃] (VI), несмотря на аналогичный стехнометрический состав, является то, что атомы стронция и цезия в ней полностью заселяют кристаллографически разные позиции. Вызвано это, по-видимому, намного большей разницей радиусов пары катионов Cs⁺ и Sr²⁺ по сравнению с парами Cs⁺ и Ba²⁺ или Rb⁺ и Ba²⁺ (табл. 3). Наиболее близкими ионными радиусами среди представленных катионов с разными зарядами обладают катионы Rb⁺ и Ba²⁺, что позволяет им занимать одну позицию в структуре V. При этом занимаемой ими позиции соответствует R_{CД} (радиус сферы, объем которой равен объему ПВД атома) 1.71 Å, что очень близко к полусумме средних значений R_{CД} (1.708 Å) атомов Rb и Ba в кислородном окружении. В структуре VI происходит незначительное увеличение R_{CД} внешнесферных катионов до 1.76 Å, что равно среднему между литературными значениями R_{CЛ} атомов Cs и Ba.

| таолица 5. ионные радиусы и КСД | некоторых | Kaluonue | | |
|--|-----------|----------|------------------|------------------|
| Катион | Rb⁺ | Cs^+ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
| Радиус катиона при КЧ 8 | 1.75 | 1.88 | 1.40 | 1.56 |
| R _{сл} атомов в кислородном окружении | 1.775(5) | 1.88(1) | 1.55(1) | 1.64(1) |

Таблица 3. Ионные радиусы и R_{CЛ} некоторых катионов

Структуры соединений с комплексными внешнесферными катионами. Наличне позиций всех атомов (включая H) кристаллических структур [Co(H₂O)₆][UO₂Ac₃]₂ (XI) и [Be(H₂O)₄][UO₂Ac₃]₂ (XIII) позволило провести анализ межмолекулярных контактов в этих структурах с помощью метода МПВД. В обоих случаях основной вклад в связывание комплексов вносят водородные связи (контакты H/O) и дисперсионные взаимодействия с участием атомов водорода (контакты H/H и H/C), суммарный парциальный вклад которых в общую площадь поверхности МПВД составляет 97 и 96% для XI и XIII соответственно. Следствием различия гидратного состава и структуры аквакатионов [R(H₂O)_n]²⁺ (октаэдры в XI и тетраэдры в XIII) является небольшое повышение доли безводородных контактов O/O и C/O в XIII (суммарный парциальный вклад \approx 3 и 4% соответственно для XI и XIII), а также появление в XIII очень слабых ($\Delta_{H/Be} < 0.1\%$) взаимодействий типа H/R, которые отсутствуют в структуре XI.

В третьей части рассмотрено влияние заряда и размера внешнесферного катиона на строение соединений состава $[R(H_2O)_n][UO_2Ac_3]_z$. Несмотря на одинаковый стехнометрический состав и одинаковое строение урансодержащих комплексов, структуры $R[UO_2Ac_3]$ ($R = Na^+$ (2), K^+ (II), NH_4^+ (I), Rb^+ (III), Cs^+ (IV), табл. 4) имеют ряд различий. В структурах 2 и I–III каждый ацетатанион триацетатоуранилатных комплексов помимо связей с ионом уранила образует также ионные связи с двумя атомами R (рис. 5), с учетом которых ацетатанионы приобретают тип координации B^{21} . Несмотря на схожее

окружение, КП атомов К и Rb в структурах II и III значительно искажены по сравнению с КП атомов Na в структуре 2, что находит отражение в изменениях значений параметра D_A их ПВД. При переходе от 2 к II понижается симметрия кристаллов (пр. гр. соответственно P2₁3 и I4₁/a), а также значительно (от 0.06 (2) до 0.29 Å (II)) повышается параметр D_A ПВД внешнесферного катиона. Дальнейшее повышение радиуса внешнесферного катиона не изменяет симметрию структуры, однако приводит к увеличению длин связей Rb–O на ~0.2 Å по сравнению с длинами связей K–O, что наряду с сохранением длин невалентных контактов приводит к уменьшению искажения КП атомов Rb и понижению значения параметра D_A их ПВД (0.15 Å).

| Таблица | 4. | Некоторые | характеристики | внешнесферных | катионов | В |
|-----------------|------|-------------|------------------|-----------------|----------|---|
| структурах с од | цно- | и/или двухв | алентными катион | нами во внешней | сфере* | |

| | N G | | Сай | кч | (\mathbf{R}) | | D.(R) | $R_{cr}(R)$ | | |
|------|--|--------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|-------|-------------|------|--|
| N⁰ | Соединение | Пр. гр. | симме | | | q | | λ ** | | |
| | | | _U · | R | O_{lig} | O _{yl} | | Л | | |
| 2 | $Na[UO_2Ac_3]$ | P2 ₁ 3 | \overline{C}_3 | C3 | 6 | 0 | 3 | 0.06 | 1.51 | |
| II | $K[UO_2Ac_3]$ | I4 ₁ /a | C ₁ | C ₁ | 6 | 0 | 3 | 0.29 | 1.75 | |
| Ι | $NH_4[UO_2Ac_3]$ | $I4_1/a$ | C ₁ | C ₁ | 6 | 0 | 3 | 0.17 | 1.79 | |
| III | $Rb[UO_2Ac_3]$ | I4 ₁ /a | C ₁ | C1 | 6 | 0 | 3 | 0.15 | 1.79 | |
| IV | IV Cs[UO ₂ Ac ₃] | Dhao | C ₁ | C ₁ | 6 | 2 | 4 | 0.12 | 1.88 | |
| | | rbca | C ₁ | C_1 | 6 | 2 | 4 | 0.07 | | |
| V | $Rb_{0.5}Ba_{0.25}[UO_2Ac_3]$ | I43d_ | | S_4 | 8 | 0 | 4 | 0 | 1.71 | |
| VI | $Cs_{0.5}Ba_{0.25}[UO_2Ac_3]$ | I2 ₁ 3 | $2 \times C_3$ | C ₂ | 8 | 0 | 4 | 0.01 | 1.76 | |
| VII | $Ba_{0.5}[UO_2Ac_3]$ | I43d | C ₃ | S ₄ | 8 | 0 | 4 | 0 | 1.69 | |
| XIII | $[Be(H_2O)_4][UO_2Ac_3]_2$ | I4 ₁ /a | C ₂ | S ₄ | 4 | 0 | 6 | 0 | 2.90 | |
| VI | | D2 /a | C ₁ | Ci | 6 | 0 | 6 | 0 | 2.40 | |
| | | rzi/C | Cı | Ci | 6 | 0 | 6 | 0 | 5.48 | |
| | $\left[7_{n}(H \cap) \right] \left[H \cap A_{n} \right]$ | D2 /a | C_1 | Ci | 6 | 0 | 6 | 0 | 2.50 | |
| лп | π_{1} | F21/C | C_1 | Ci | 6 | 0 | 6 | 0 | 3.39 | |
| 2 | | D2 /a | C ₁ | C _i _ | 6 | 0 | 6 | 0 | 7.55 | |
| 5 | [131(1120)6][002A03]2 | F21/C | C | Ci | 6 | 0 | 6 | 0 | 3.33 | |

*q — число комплексов [UO₂Ac₃], связанных с одним внешнесферным катионом, D_A(R) — смещение центрального атома из центра тяжести его ПВД. Арабскими цифрами обозначены соединения из CSD.

**в случаях, когда роль внешнесферного катиона играют аквакомплексы [R(H₂O)_n]²⁺, R_{CД} рассчитаны, исходя из объема их молекулярных ПВД.

В то же время в структуре с $R = Cs^+$ (IV) за счет увеличения радиуса внешнесферного катиона происходит увеличение его КЧ до 8, вследствие чего число связанных с ионом Cs триацетатоуранилатных комплексов возрастает до 4, а симметрия кристаллов понижается до ромбической (табл. 4). При этом с двумя комплексами [UO₂Ac₃]⁻ каждый катион Cs⁺ связан так же, как и в случаях катионов Na⁺, K⁺ и Rb⁺ в структурах 2, II и III, с третьим – помимо связей с атомами кислорода ацетат-анионов, также посредством атома кислорода

катиона уранила, а с четвертым – только за счет атома кислорода катиона уранила (рис. 6). Образование атомами цезия связей с атомами кислорода катионов уранила можно рассматривать как частный случай катион-катионного взаимодействия. Повышение КЧ атомов Cs в структуре IV приводит также к уменьшению параметра D_A их ПВД (0.12 и 0.07 Å для Cs1 и Cs2 соответственно), что свидетельствует о дальнейшем уменьшении искажения КП внешнесферных катионов в ряду K-Rb-Cs.



Рис. 5. Координационное окружение атомов Na (а) и U (б) в структуре Na[UO₂Ac₃] {NAUACE} (для упрощения рисунка атомы водорода не изображены).

Рис. 6. Координационное окружение атомов Сs в структуре Cs[UO₂Ac₃] (IV) (для упрощения рисунка атомы водорода не изображены).

В структуре Ва[UO₂Ac₃]₂ (VII) (пр. гр. 143d) атомы Ва на 2/3 заселяют 12кратную позицию с сайт-симметрией S4, тогда как атомы U полностью занимают одну 16-кратную позицию с сайт-симметрией С3. В связи с этим формулу VII можно представить в виде R'₃[UO₂Ac₃]₄, в соответствии с которой три внешнесферных катиона R' должны иметь суммарный заряд +4. Учитывая данные для VII, можно было ожидать существование соединений, в которых роль трех катионов R' играют один катион Ba²⁺ и два одновалентных катиона R⁺, суммарный заряд которых равен 4, а катионные вакансии отсутствуют. Реальным примером такого соединения является V, в котором $3R' = 2Rb^+ +$ Ba²⁺. Кристаллы V и VII изоструктурны и различаются лишь способом заселения позиций 3R': (2Ba²⁺ + П) в VII и (2Rb⁺ + Ba²⁺) в V. Аналогичная ситуация наблюдается в структуре VI, в которой $3R' = 2Cs^+ + Ba^{2+}$, однако VI, в отличие от V и VII, кристаллизуется в пр. гр. I2,3, которая является подгруппой группы 143d. Следствием этого является понижение сайт-симметрии внешнесферных катионов в VI от S₄ с кратностью 8 (в пр. гр. 143d) до C₂ с кратностью 16 (в пр. гр. I2,3), и разделение позиций атомов U на две с сайтсимметрией C_3 и кратностью 8 каждая. В структурах V–VII каждый катион R' окружен четырьмя разными комплексами [UO₂Ac₃], в результате КЧ внешнесферных катионов равно 8. Как и в структурах 2, II–IV, с учетом ионных связей типом координации ацетат-анионов является B^{21} .

В структурах [Co(H₂O)₆][UO₂Ac₃]₂ (XI), [Zn(H₂O)₆][UO₂Ac₃]₂ (XII) и ранее изученного [Ni(H₂O)₆][UO₂Ac₃]₂ (*3*) атомы водорода, входящие в состав молекул воды октаэдрических комплексов [R(H₂O)₆]²⁺ (R = Co²⁺, Zn²⁺ или Ni²⁺), участвуют в образовании водородных связей с атомами кислорода ацетатанионов. Поскольку на каждый гексааквакомплекс, содержащий 12 атомов водорода, приходится два комплекса [UO₂Ac₃]⁻, в сумме имеющие 12 карбоксилатных атомов кислорода, каждый атом водорода и каждый карбоксилатный атом кислорода участвует в образовании водородных связей (рис. 7а). С учетом водородных связей ацетат-анионы в структурах XI, XII и 3 имеют тип координации В²¹.

В отличие от соединений XI, XII и 3, в которых внешнесферные катионы 3d-металлов координируют по молекул волы. 6 структуре в [Be(H₂O)₄][UO₂Ac₃]₂ (XIII) атомы Ве тетраэдрически окружены четырьмя атомами кислорода молекул воды. Следствием этого является «дефицит» атомов водорода, участвующих в образовании водородных связей, так как на 12 карбоксилатных атомов кислорода приходится только 8 атомов водорода (рис. 7б). С учетом водородных связей 2/3 всех ацетат-анионов в структуре XIII имеют тип координации B²¹, а оставшаяся часть – B⁰¹. Однако так же, как и в случаях соединений с 3d-металлами, каждый комплекс $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ октаэдрически окружен шестью триацетатоуранилатными комплексами.



Рис. 7. Водородные связи в структурах [Co(H₂O)₆][UO₂Ac₃]₂ (XI) (**a**) и [Be(H₂O)₄][UO₂Ac₃]₂ (XIII) (**б**). Для упрощения рисунка из шести октаэдрически окружающих каждый атом Со или Ве комплексов [UO₂Ac₃]⁻ изображены только четыре, а атомы водорода ацетат-анионов не указаны.

Для того, чтобы установить влияние природы и валентного состояния внешнесферных катионов на особенности связывания катионов R^{z+} или $[R(H_2O)_n]^{z+}$ и комплексов $[UO_2Ac_3]^-$ в структурах II–VII и XI–XIII, нами проведен топологический анализ катион-кислородных каркасов, включающих атомы R, U, O и, в случаях, где главную роль в связывании структурных

группировок играют водородные связи (структуры XI–XIII и 3), атомы Н. В качестве основной характеристики использовали совокупности значений C_p^N , указывающие число атомов R или U (*M*), связанных с базисным атомом U цепями состава U–(О–*M*–)_N или U–(О···H–О–*M*–)_N в N-ой координационной сфере (КС). Результаты расчетов, проведенных с помощью комплекса программ TOPOS, представлены в виде графиков зависимости C_p^N от N до N = 7 включительно на рис. 8 и 9.



Рис. 8. График зависимости C_p^N от N в структурах R[UO₂Ac₃] (R = Na (2), K (II), Rb (III), Cs (IV),). Поскольку в структуре IV имеется два кристаллографических сорта атомов U, для упрощения рисунка приведены их средние значения C_p^N .



IV, 3a исключением структуры в которой каждый триацетатоуранилатный комплекс связан с четырьмя атомами Cs, значение Cp атомов U во всех соединениях с однозарядными внешнесферными катионами равно трем. Тем не менее, даже в структурах 2 и II, в которых атомы R и комплексы [UO2Ac3] имеют схожее локальное окружение (каждый атом R триацетатоуранилатными комплексами, а каждый окружен тремя триацетатоуранилатный комплекс, в свою очередь, тремя атомами R), наблюдаются различия с 4-ой координационной сферы (рис. 8). Повышение КЧ до 8 и наличие связей атомов Cs с атомами кислорода катиона уранила ведет к повышению значения С_р первой КС атомов U в структуре IV до четырех. Следствием этого является резкое (по сравнению со структурами 2, II или III) возрастание значений C_p^N в структуре IV (рис. 8). Одним из основных отличий

структур 2 и II–IV от структур XI–XIII и 3 является повышение в последних отношений суммарных кратностей позиций атомов U и R, которое является следствием повышения заряда внешнесферного катиона (или усредненного суммарного катиона $3R' = (2Rb^+ + Ba^{2+})$ (V), $(2Cs^+ + Ba^{2+})$ (VI) и $(2Ba^{2+} + \Box)$ (VII)). Так, в элементарных ячейках V-VII на 16 позиций атомов U приходится 12 позиций атомов R', а отношение их числа равно 4/3. Аналогично, в структурах XI, XII и 3 с повышением заряда внешнесферного катиона происходит повышение отношения суммарных кратностей позиций атомов U и R до двух. Следствием этого является ступенчатый характер графиков C_n^N(N) структур указанных соединений (рис. 9), который становится более выраженным с ростом заряда внешнесферного катиона. Так, на графиках C_p^N(N) структур 3 и XI–XIII, начиная с пятой-ой КС, появляются минимумы, соответствующие числу внешнесферных катионов R в нечетных КС. Следует также отметить, что в структурах 3 и XI-XIII, независимо от гидратного состава, любой внешнесферный катион связан с шестью комплексами [UO₂Ac₃], каждый из которых связан с 3 катионами [R(H₂O)_n]²⁺. При этом, несмотря на схожесть локального окружения, состав уже второй КС атомов U структуры XIII отличается от состава второй КС атомов U в остальных структурах. Из этого следует, что изменение гидратного состава (и связанное с ним изменение размеров аквакатиона) хоть и не влияет на локальное окружение комплексных группировок в структурах 3 и XI-XIII, тем не менее, оказывает сильное влияние на топологию реализующихся упаковок.

Таким образом, В целом в структурах кристаллов $[R(H_2O)_n]^{z^+}[UO_2(CH_3COO)_3]_z$ взаимная упаковка катионов $[R(H_2O)_n]^{z^+}$ и анионов [UO2(CH3COO)3] зависит от заряда катионов, их размера, степени гидратации и природы сил, связывающих внешнесферные катионы и комплексы [UO2(CH3COO)3]. При этом за счет связей R···O-С или R-O-H···O-С тип координации ацетат-анионов изменяется от $B^{01} ext{ } ext{ } B^{21}$.



Рис. 10. Распределение ПВД Uподрешеток по числу граней N_f.

В четвертой части описан кристаллохимический Uанализ подрешеток структур триацетатоуранилатов. Число граней ПВД атомов урана в U-подрешетках (N_f) изученных принимает соединений значения 11-16 и 18 (рис. 10). Наиболее часто встречающимися являются ПВД с 14 гранями (45%, 21 кристаллографический сорт атомов урана из 47). Из них 14 (30% от общего числа) относятся комбинаторнок топологическому типу 4⁶6⁸, отвечающему ПВД в виде федоровского кубооктаэдра. Повышенная частота реализации ПВД с 14-ю гранями в подрешетке из атомов урана хорошо согласуется с моделью структуры кристалла как редчайшего покрытия пространства «мягкими» (способными

легко деформироваться или взаимопроникать) сферами фиксированного объема.

В *пятой части* представлены результаты анализа кристаллохимической роли ацетат-анионов в соединениях уранила. В рассматриваемой выборке (169 кристаллографически разных ацетат-анионов в структурах 64 соединений) реализуются 4 из 5 возможных типов координации ацетат-анионов: B^2 , B^{01} , B^{11} и B^{21} . Преобладающим типом координации является B^{01} (табл. 5), к которому относятся 131 кристаллографический сорт ацетат-анионов (77.5%). Вторым и третьим по распространенности являются типы координации B^{11} и B^2 , на которые приходится 16 и 15 кристаллографических сортов ацетат-анионов соответственно. Наиболее редким является тип координации B^{21} (7 кристаллографических сортов ацетат-анионы наиболее полно реализуют свои координационные возможности.

Таблица 5. Типы координации ацетат-анионов атомами U(VI) и их геометрические характеристики

| Тип координации | N | КЧ(О) | d(C-O), Å | ₫(C–O), Å | φ(OCO) | φ (OCO) | % |
|--------------------|-----|-------|-----------|-----------|-------------|---------|------|
| B^2 | 15 | 2 | 1.18-1.37 | 1.26(4) | 112.2-124.9 | 122(4) | 8.9 |
| B ⁰¹ | 131 | 2 | 1.22-1.37 | 1.26(2) | 105.2-129.5 | 119(2) | 77.5 |
| | | 2 | 1.23-1.28 | 1.25(2) | | | |
| B ¹¹ | 16 | 3 | 1.23-1.31 | 1.27(2) | 117.2-121.9 | 119(1) | 9.5 |
| | | 2, 3 | 1.23-1.31 | 1.26(2) | | | |
| B ²¹ | 7 | 3 | 1.23-1.30 | 1.27(2) | 117.5-122.3 | 119(1) | 4.1 |
| Bce | 169 | 2,3 | 1.18-1.37 | 1.26(2) | 105.2-129.5 | 119(3) | 100 |

В целом, в рассмотренной выборке из 169 кристаллографических сортов ацетат-анионов расстояния d(C-O) (1.26(2) Å) не зависят от типа координации и полноты реализации атомами кислорода ацетат-анионов своих координационных возможностей. Отметим, что в пределах σ установленное значение d(C-O) совпадает со средним значением d(C-O) = 1.25(3) Å для 1609 кристаллографически разных связей в оксалат-анионах. Следует отметить, что в ацетат-анионах с типом координации В² угол $\phi(OCO)$ (в среднем 122(4)°) увеличен по сравнению с $\phi(OCO) = 119(2)^{\circ}$ для ацетат-анионов с остальными типами координации.

Для сравнения был проведен кристаллохимический анализ всех соединений, содержащих одновременно катионы $AnO_2^{z^+}$ (An = Np, Pu, Am; z = 1, 2) и ацетат-анионы. Согласно полученным данным, наиболее характерным для ацетат-анионов типом координации в структуре трансурановых соединений является B^{01} , а вторым по распространенности оказался тип координации B^{21} .

выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, ИК спектроскопии и термографии охарактеризованы 21 ацетатсодержащее соединение уранила, 9 из которых получены впервые. Установлено, что

независимо от природы, заряда внешнесферных катионов R, а также степени их гидратации и соотношения $UO_2^{2^+}$: CH₃COO⁻ в структурах изученных кристаллов образуются одноядерные комплексы [UO₂(CH₃COO)₃]⁻ с гексагонально-бипирамидальной координацией атомов U(VI). Методом генерации второй гармоники установлено наличие нелинейных оптических свойств кристаллов Rb_{0.5}Ba_{0.25}[UO₂(CH₃COO)₃], Cs_{0.5}Ba_{0.25}[UO₂(CH₃COO)₃] и [Cr₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃][UO₂(CH₃COO)₃]·3H₂O.

2. Показано, что характеристики атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле позволяют объективно выявлять и характеризовать совокупность валентных и невалентных взаимодействий, обеспечивающих образование комплексов [UO₂(CH₃COO)₃]⁻ и их взаимное связывание в структурах кристаллов с катионами R⁺, [R(H₂O)_n]²⁺ и внешнесферными ацидоили электронейтральными лигандами.

3. Выяснено, что с повышением размера и заряда внешнесферного катиона в структурах $[R(H_2O)_n][UO_2(CH_3COO)_3]_2$ происходит увеличение числа связанных с внешнесферным катионом триацетатоуранилатных комплексов. Анализ координационных последовательностей катион-кислородных каркасов позволил выявить топологические различия в соединениях схожего стехиометрического состава и имеющих одинаковое локальное окружение катионов R^+ и атомов урана в их структурах. Установлено, что степень гидратации внешнесферного катиона в кристаллах $[R(H_2O)_n][UO_2(CH_3COO)_3]_2$ не влияет на взаимную упаковку комплексов на локальном уровне, однако вызывает изменение топологических характеристик возникающих катион-кислородных каркасов.

4. Установлено, что в структурах кристаллов уранилсодержащих соединений ацетат-анионы могут проявлять четыре типа координации (B², B⁰¹, B¹¹ и B²¹), причем наиболее характерным из них является бидентатноциклический B⁰¹. Показано, что геометрические характеристики карбоксилатных групп ацетат-анионов практически не зависят от их типа координации.

5. Определены характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов урана в U-подрешетках во всех известных на данный момент структурах соединений, содержащих триацетатоуранилатные комплексы. Установлено, что наиболее распространенными являются полиэдры с 14-ю гранями, среди которых чаще всего встречаются федоровские кубооктаэдры, что согласуется с правилом 14 соседей, вытекающим из стереоатомной модели строения кристаллов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Сережкина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Клепов В.В. Синтез и строение (Rb_{0.50}Ba_{0.25})[UO₂(CH₃COO)₃]. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 251–253.
- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. Кристаллическая структура R[UO₂(CH₃COO)₃] (R = NH₄⁺, K⁺ или Cs⁺). // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 822–828.

- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. Кристаллическая структура PbUO₂(CH₃COO)₄(H₂O)₃. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 138–141.
- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. Синтез и рентгеноструктурное исследование (Cs_{0.50}Ba_{0.25})[UO₂(CH₃COO)₃] и Ba_{0.5}[UO₂(CH₃COO)₃]. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 290–293.
- Клепов В.В., Пересыпкина Е.В., Сережкина Л.Б., Вировец А.В., Сережкин В.Н. Синтез и строение [Cr₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃][UO₂(CH₃COO)₃]·3H₂O. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1426–1432.
- Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез, строение и некоторые свойства [Ве(H₂O)₄][UO₂(CH₃COO)₃]₂. // Радиохимия. 2012. V. 54. № 6. С. 500–504.
- Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of [M(H₂O)₆][UO₂(CH₃COO)₃]₂ (M = Mg²⁺, Co²⁺ and Zn²⁺). // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 137–142.
- Сережкина Л.Б., Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сережкин В.Н. Синтез и строение новых кубических триацетатоуранилатов. // Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009». Москва. 12–16 октября 2009 г. С. 115.
- Клепов В.В. Новые кубические ацетатные комплексы уранила. // Тезисы докладов XXXVI Самарской областной студенческой научной конференции. Часть 1. Самара, 13–23 апреля 2010 г. С. 200.
- 10. Клепов В.В., Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В. Синтез, строение и некоторые свойства [PbUO₂(CH₃COO)₄(H₂O)₃]. // Вторая Школаконференция для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам». Черноголовка, 28 июня – 1 июля 2010 г. С. 61.
- Клепов В.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез и строение [Cr₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃UO₂(CH₃COO)₃]·3H₂O. // Тезисы VI национальной кристаллохимической конференции. Суздаль, 1–4 июня 2011 г. С. 118–119.
- Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Serezhkin V.N. Synthesis, crystal structure and properties of [Be(H₂O)₄][UO₂(CH₃COO)₃]₂. // XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. Madrid (Spain), 22–30 August, 2011. Acta Cryst. P. C605.
- 13. Клепов В.В., Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Новые ацетатные комплексы уранила и стронция. // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012». Димитровград, 15–19 октября 2012 г. С. 47.
- 14. Карасев М.О., Клепов В.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Сережкина Л.Б. Новые ацетатсодержащие комплексы уранила. // Тезисы VII национальной кристаллохимической конференции. Суздаль, 17–21 июня 2013 г. С. 109.

V1-2-

Подписано в печать 05.12.2014 Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman». Печать оперативная. Объем 1.5 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 2574. 443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1. Отпечатано на УОП СамГУ