

*На правах рукописи*



**Савченков Антон Владимирович**

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КРОТОНАТ-, БУТИРАТ-  
И ВАЛЕРАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Научный руководитель: **Сереекин Виктор Николаевич**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Григорьев Михаил Семенович**  
доктор химических наук, заведующий  
лабораторией анализа радиоактивных материалов  
Института физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН

**Петьков Владимир Ильич**  
кандидат химических наук, доцент кафедры  
химии твердого тела Нижегородского  
государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

Ведущая организация: **Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова**

Защита диссертации состоится 22 мая 2014 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 библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
д.х.н., профессор



Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Структура и свойства карбоксилатных комплексов уранила, в частности, ацетатных, давно являются предметом экспериментальных и теоретических исследований, так как, с одной стороны, уксусная кислота и ее производные используются в некоторых технологиях переработки урансодержащих веществ и материалов, а, с другой стороны – карбоксилатные функциональные группы в гуматах и сидерофорах координируются ураном в природных условиях. На основе соединений U(VI) синтезированы уранил-органические каркасы (UOF), в которых металлические центры связаны полифункциональными органическими лигандами. Структурные особенности этих материалов, такие, как наличие внутренних центров связывания, гибкость и большие пустоты в сочетании с разнообразными электрофизическими свойствами, делают их привлекательными для использования во многих областях, например, катализ, разделение и хранение газов. Установлено, что для создания UOF могут быть использованы и более простые алифатические кислоты. Например, получен нанотрубчатый материал, представляющий собой уранил-органическую сетку с формиат-ионами, а используя уранил-, оксалат- и пероксид-ионы из водных растворов были получены наносферы, обладающие топологией фуллерена.

На сегодняшний день изучено строение около ста ацетатсодержащих соединений U(VI), в то время как комплексы уранила с ионами других монокарбоновых алифатических кислот изучены в такой малой степени, что результаты этих исследований невозможно использовать для обобщений и сравнительного анализа. Так, в литературе описано строение только одного кротонатного и одного *изо*-бутиратного комплексов уранила, при этом ни один *n*-бутиратный, *n*-валератный или *изо*-валератный комплекс уранила до сих пор не был структурно изучен.

**Цель работы** – комплексное изучение новых координационных соединений уранила, содержащих кротонат-, бутират- или валерат-ионы в качестве лигандов, в соответствии с чем было запланировано решение следующих **задач**:

- разработка методик синтеза кротонат-, бутират- и валератсодержащих комплексов уранила;
- определение строения полученных соединений уранила методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов;
- изучение ИК спектров полученных комплексов и их поведения при нагревании;
- проведение кристаллохимического анализа стехиометрически одноптипных соединений уранила, содержащих формиат-, ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- или валерат-ионы, для выявления влияния природы карбоксилатного лиганда на особенности реализующихся структур кристаллов.

**Научная новизна.** Впервые проведен синтез 12 новых соединений уранила, содержащих кротонат-, бутират-, валерат- или *изо*-валерат-ионы,

методом РСА монокристаллов определена их кристаллическая структура. Для полученных соединений установлены ИК спектроскопические и термографические характеристики.

Методом генерации второй оптической гармоники подтверждена нецентросимметричность кристаллов некоторых кротонат-, бутират- и валератсодержащих соединений уранила. Впервые определена растворимость в воде ряда К-содержащих соединений уранила с анионами монокарбоновых кислот. С помощью метода газовой хроматографии установлен состав углеводородов, образующихся в результате протекания фотохимических превращений в водных растворах некоторых комплексов.

С позиций стереоатомной модели строения кристаллов проведен кристаллохимический анализ соединений уранила, содержащих формиат-, ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- и валерат-ионы, охарактеризовано влияние природы карбоксилатного лиганда на строение стехиометрически однотипных комплексных соединений.

**Практическая значимость.** Сведения о структуре кристаллов всех синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) и могут использоваться при анализе взаимосвязей между составом, строением и свойствами координационных соединений U(VI). Полученные результаты предоставляют возможность количественной оценки влияния состава и строения карбоксилатного лиганда на физико-химические свойства стехиометрически однотипных координационных соединений уранила с анионами гомологического ряда одноосновных карбоновых кислот.

Изученные комплексы могут быть использованы как прекурсоры для синтеза уранил-органических сеток и других урансодержащих материалов. Учитывая, что соединения уранила с органическими кислотами применяются в качестве активаторов при полимеризации олефинов, не исключено, что некоторые полученные соединения могут оказаться перспективными компонентами эффективных активаторов.

На защиту выносятся:

- сведения о методиках синтеза 12 новых соединений уранила;
- данные о структуре кристаллов, ИК спектроскопические и термографические характеристики синтезированных соединений;
- результаты кристаллохимического анализа соединений уранила, содержащих формиат-, ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- и валерат-ионы.

**Апробация работы и публикации.** Результаты диссертационного исследования докладывались на VI и VII Национальных кристаллохимических конференциях (Суздаль, 2011 и 2013 гг.), XXII Конгрессе международного союза кристаллографии (Мадрид, 2011 г.), VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012» (Дмитровград, 2012 г.), а также на ежегодных научных конференциях Самарского государственного университета. По теме диссертации опубликовано 8 работ, среди них 4 статьи в ведущих российских и иностранных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ («Журнал неорганической химии», «Кристаллография», «Радиохимия», «Acta

Crystallographica Section C») и 4 тезиса докладов на международных и национальных конференциях.

**Личный вклад соискателя** заключается в разработке методик синтеза и получении монокристаллов всех изученных соединений, проведении ИК спектроскопического и термического анализов, участии в интерпретации результатов РСА, изучении кристаллохимических особенностей соединений, участии в подготовке публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованных источников (130 наименований) и приложение. Содержание диссертации изложено на 143 страницах машинописного текста (включая приложение), содержит 47 рисунков и 35 таблиц (в том числе 5 таблиц в приложении).

**Благодарности.** Автор благодарит сотрудников ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва) к.х.н. Вологжанину А.В. и д.х.н. Корлюкова А.А. и сотрудников ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) к.х.н. Пересыпкину Е.В. и к.х.н. Вировца А.В. за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента, а также сотрудника МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва) д.ф.-м.н. Стефановича С.Ю. за измерение нелинейной оптической активности соединений и сотрудника СамГУ (г. Самара) к.т.н. Арутюнова Ю.И. за газохроматографическое исследование. Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 02.740.11.0275), а также отмечена стипендией Президента Российской Федерации и премией конкурса Министерства образования и науки Самарской области «Молодой ученый».

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость темы, сформулированы основные цели и задачи работы, указаны выносимые на защиту положения.

### **Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

В главе обсуждаются основные аспекты координационной химии иона уранила, проводится анализ кристаллохимической роли кротонат-, бутират- и валерат-ионов в структурах кристаллов, описываются колебательные спектры карбоксилат-ионов, фотохимические и оптические свойства соединений уранила с анионами монокарбоновых кислот. Также приводятся методы описания и кристаллохимического анализа структур соединений в рамках стереоатомной модели строения кристаллических веществ. В конце главы приводится описание двух известных до начала данного исследования структур соединений уранила с кротонат- и бутират-ионами.

### **Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В начале главы описываются исходные вещества, методы синтеза и анализа. Синтез кристаллических веществ проводили методом изотермического испарения водных или водно-ацетоновых растворов при комнатной температуре.

ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 в области 500–4000 см<sup>-1</sup>, образцы готовили методом прессования таблеток с KBr. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ проводили на дериватографе OD-103 (МОМ, Венгрия). Скорость нагрева составляла 2.5 или 5 град/мин. Съемку порошкограмм осуществляли на дифрактометрах Bruker D8 Advance и ДРОН-3 при  $\lambda\text{CuK}\alpha$  излучении. Исследование нелинейной оптической активности проводили методом генерации второй гармоники с использованием импульсного Nd:YAG лазера. Структуры соединений устанавливали методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Экспериментальные наборы отражений получены на дифрактометрах Bruker APEX II DUO и SuperNova (Agilent Technologies) при температуре от 100 до 150 К. Кристаллохимический анализ проводили в рамках стереоатомной модели строения кристаллических веществ. Все расчеты осуществляли на основе характеристик атомных и молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле с использованием комплекса программ TOPOS.

В результате данной работы были впервые получены и охарактеризованы 12 соединений уранила с кротонат-, бутират-, валерат- и *изо*-валерат-ионами, кристаллографические данные которых приведены в табл. 1.

Все полученные соединения можно разбить на две группы. К первой группе относятся соединения V и IX, состоящие из нейтральных комплексов  $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где *L* – карбоксилат-ион. Ко второй группе относятся остальные 10 соединений, содержащих анионные комплексы  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ .

#### ***Соединения с нейтральными комплексами $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$***

К данной группе относятся  $\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (V) и  $\text{UO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (IX). Обе структуры являются островными и состоят из нейтральных комплексных группировок  $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где *L* – бутират- или валерат-ионы (кристаллохимическая группа комплексов уранила  $AB^{01}_2M^1_2$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = L^-$ ,  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$ ), которые соединены между собой посредством межмолекулярных взаимодействий, включая водородные связи.

В V содержатся два кристаллографических сорта атомов урана. Атом U(1) находится в центре инверсии, что обуславливает линейность и равноплечность иона уранила  $\text{U}(1)\text{O}_2^{2+}$ . Атом U(2) имеет сайт-симметрию  $C_1$ , однако расстояния и угол в ионе уранила  $\text{U}(2)\text{O}_2^{2+}$  отличаются от таковых для U(1) незначительно.

В структуре кристаллов IX содержится один сорт атомов урана. Группа  $\text{UO}_2^{2+}$  разупорядочена по двум равновероятным позициям. При этом атом урана находится в позиции с симметрией  $C_{2h}$ , вследствие чего ион уранила в обоих вариантах является равноплечным и линейным.

Таблица 1. Кристаллографические данные структур 12 изученных соединений \*

№	Состав соединения	Пр. гр., <i>Z</i>	Параметры ячейки	<i>R</i>	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$ , $\text{см}^{-1}$
I	$\text{KUO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3$	$P2_13, 4$	$a = 12.1529(4) \text{ \AA}$	0.0361	935, 917
II	$\text{RbUO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3$	$P2_13, 4$	$a = 12.471(3) \text{ \AA}$	0.0276	933, 916
III	$\alpha\text{-NH}_4\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3$	$P2_13, 4$	$a = 12.452(1) \text{ \AA}$	0.0326	934, 917
IV	$\beta\text{-NH}_4\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3$	$P\bar{1}, 4$	$a = 9.3667(4) \text{ \AA}$ $b = 12.4940(3) \text{ \AA}$ $c = 14.9835(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.159(2)^\circ$ $\beta = 90.847(3)^\circ$ $\gamma = 91.100(3)^\circ$	0.0505	934, 917
V	$\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$P2_1/c, 6$	$a = 9.8124(7) \text{ \AA}$ $b = 19.239(1) \text{ \AA}$ $c = 12.925(1) \text{ \AA}$ $\beta = 122.423(1)^\circ$	0.0268	940, 929
VI	$\text{NaUO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	$P2_1, 8$	$a = 13.567(2) \text{ \AA}$ $b = 20.070(2) \text{ \AA}$ $c = 13.614(2) \text{ \AA}$ $\beta = 106.839(2)^\circ$	0.0493	928
VII	$\text{KUO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3$	$P2_12_12_1,$ 16	$a = 17.1325(9) \text{ \AA}$ $b = 19.697(1) \text{ \AA}$ $c = 21.969(1) \text{ \AA}$	0.0563	927
VIII	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3)_2$	$P\bar{a}3, 4$	$a = 15.6935(6) \text{ \AA}$	0.0173	931
IX	$\text{UO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$C2/m, 2$	$a = 7.782(4) \text{ \AA}$ $b = 10.802(5) \text{ \AA}$ $c = 9.512(5) \text{ \AA}$ $\beta = 104.885(9)^\circ$	0.0251	951, 942
X	$\text{KUO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_3$	$C222_1,$ 16	$a = 17.294(3) \text{ \AA}$ $b = 23.405(4) \text{ \AA}$ $c = 20.862(3) \text{ \AA}$	0.0655	927
XI	$\text{RbUO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_3$	$C222_1,$ 16	$a = 17.3433(4) \text{ \AA}$ $b = 23.5652(5) \text{ \AA}$ $c = 21.2386(6) \text{ \AA}$	0.0761	926
XII	$\text{Na}_4(\text{UO}_2)_4(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_{11}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_1, 2$	$a = 13.697(2) \text{ \AA}$ $b = 20.285(3) \text{ \AA}$ $c = 15.991(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103.760(3)^\circ$	0.0650	928

\* В последней колонке приведены частоты антисимметричных валентных колебаний ионов уранила, обнаруженные в ИК спектрах.

Каждый ион уранила в обоих соединениях координирует в экваториальной плоскости по 6 атомов кислорода, четыре из которых принадлежат двум карбоксилат-ионам, а два – молекулам воды, находящимся в транс-положении по отношению друг к другу (рис. 1). Координационные полиэдры (КП) атомов урана в V и IX имеют форму гексагональной бипирамиды с атомами кислорода иона уранила в аксиальных позициях. Полиэдры Вороного–Дирихле атомов урана, дуальные координационным полиэдрам, имеют форму гексагональной призмы. Бутират- и валерат-ионы обладают бидентатно-циклическим типом координации  $B^{01}$ , а молекулы воды –  $M^1$ .

Термический анализ соединений V и IX показал, что при нагревании они разлагаются в две стадии: при 80–120°C отщепляются две молекулы воды, а в области 180–280°C разлагаются безводные комплексы. Конечным продуктом разложения является  $U_3O_8$ .

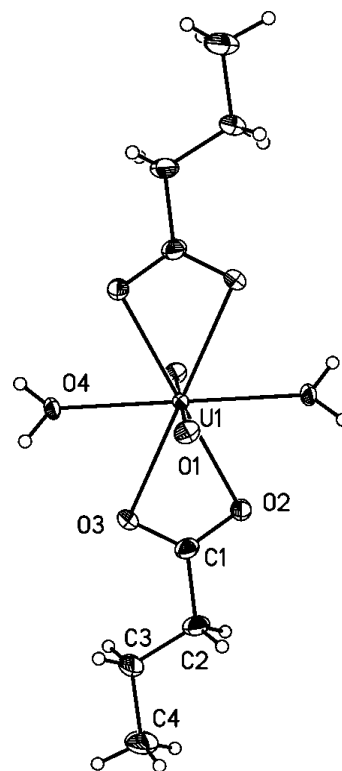


Рис. 1. Вид комплекса  $UO_2(n-C_3H_7COO)_2(H_2O)_2$  (V).

### Соединения с анионными комплексами $[UO_2L_3]^-$

Основу структур всех кристаллов данной группы представляют одноядерные группировки  $[UO_2L_3]^-$ , где  $L$  – кротонат-, бутират-, валерат- или *изо*-валерат-ионы (кристаллохимическая группа комплексов уранила  $AB^{01}_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = L^-$ ). Во всех случаях ионы уранила в экваториальной плоскости координируют по шесть атомов кислорода

(рис. 2), принадлежащих трем карбоксилат-ионам, имеющим бидентатно-циклический тип координации  $B^{01}$ . Координационными полиэдрами атомов U являются гексагональные бипирамиды. Соединения данной группы можно разбить еще на два типа по признаку отсутствия или наличия в их составе молекул воды.

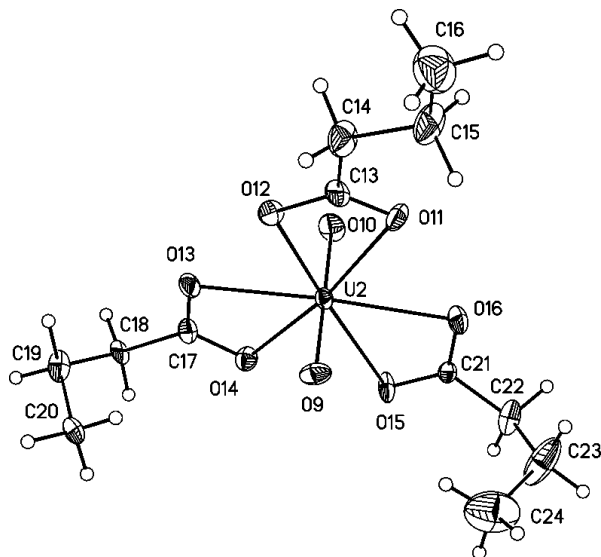


Рис. 2. Вид одного из независимых анионов в структуре  $NaUO_2(n-C_3H_7COO)_3 \cdot 0.25H_2O$  в тепловых эллипсоидах (приведены с вероятностью 50%).

К первому типу относятся  $KUO_2(C_3H_5COO)_3$  (I),  $RbUO_2(C_3H_5COO)_3$  (II),  $\alpha-NH_4UO_2(C_3H_5COO)_3$  (III),  $\beta-NH_4UO_2(C_3H_5COO)_3$  (IV),  $KUO_2(n-C_3H_7COO)_3$  (VII),  $KUO_2(n-C_4H_9COO)_3$  (X) и  $RbUO_2(n-C_4H_9COO)_3$  (XI). Все они, кроме IV, имеют каркасное строение за счет электростатических взаимодействий комплексов



$[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$  с внешнесферными катионами  $\text{K}^+$  или  $\text{Rb}^+$ , а в случае III также за счет образования водородных связей. Кристаллы IV имеют слоистое строение.

Соединения I, II и III являются изоструктурными. В них содержится по одному сорту атомов U и K, Rb или N, имеющих сайт-симметрию  $\text{C}_3$ . Атомы кислорода ионов уранила также располагаются на оси третьего порядка, поэтому ион  $\text{UO}_2^{2+}$  в трех структурах имеет линейное строение, являясь одновременно практически равноплечным. В IV содержится по два кристаллографических сорта атомов U и N, занимающих асимметричные позиции. Ионы уранила в IV практически равноплечны и отклоняются от линейного строения примерно на  $2^\circ$ .

Основное различие двух модификаций  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3$  заключается в разном способе связывания комплексов  $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]^-$  с ионами аммония за счет образования водородных связей. Так, в  $\alpha$ -модификации указанные комплексы связаны в трехмерный каркас, а в  $\beta$ -модификации водородные связи приводят к образованию слоистой структуры.

В структуре VII содержится по четыре кристаллографических сорта атомов U и K. Среднее расстояние  $\text{U}=\text{O}$  составляет  $1.75 \text{ \AA}$ , а отклонение иона уранила от линейного не превышает  $4^\circ$ . Соединения X и XI являются изоструктурными. В структуре кристаллов содержится по 3 сорта атомов U и K или Rb. Ионы  $\text{U}(1)\text{O}_2^{2+}$  и  $\text{U}(2)\text{O}_2^{2+}$  равноплечны (через атомы урана проходят оси  $\text{C}_2$ ). Сайт-симметрия ионов  $\text{U}(3)\text{O}_2^{2+}$  понижена до  $\text{C}_1$ .

Ко второму типу относятся  $\text{NaUO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (VI),  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3)_2$  (VIII) и  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_4(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_{11}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (XII), в состав которых входят молекулы воды. Трикарбоксилатоуранилатные комплексы в этих структурах связаны помимо электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами также за счет водородных связей с участием молекул воды. При этом VI и VIII имеют каркасное строение, а XII – слоистое.

В VI содержится по четыре кристаллографических сорта атомов U и Na. Особенность данной структуры заключается в том, что три сорта атомов Na с КЧ 6 имеют октаэдрическую, а один (Na3) с КЧ 5 – квадратно-пирамидальную координацию. Именно атом Na3 координирует молекулу воды.

В VIII содержится один сорт атомов урана, а через линейный ион уранила проходит ось  $\text{C}_3$ . Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  занимают позицию с сайт-симметрией  $\text{C}_3$  и окружены шестью кристаллографически эквивалентными молекулами воды, атомы кислорода которых образуют октаэдры  $\text{MgO}_6$ . Таким образом, структура состоит из анионных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]^-$  и катионов  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , которые связаны в каркас за счет электростатических взаимодействий и водородных связей.

В структуре XII содержится по 4 сорта атомов U и Na. Все атомы U находятся в общих позициях. Три из четырех ионов уранила координированы тремя хелатными бидентатными *изо*-валерат-ионами по типу  $\text{B}^{01}$ . В случае четвертого атома U один из *изо*-валерат-ионов замещен нитрат-ионом, который также реализует бидентатно-циклический тип координации. Основными урансодержащими структурными единицами являются одноядерные группировки  $[\text{UO}_2(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_3]^-$  и  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2]^-$ , которые связаны

за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами  $\text{Na}^+$  и водородных связей в двойные слои. Соседние слои объединены между собой за счет водородных связей. Атомы  $\text{Na}(1)$  имеют октаэдрическую координацию и окружены шестью атомами кислорода, принадлежащими шести *изо*-валерат ионам. Остальные атомы  $\text{Na}$  реализуют КЧ = 5, а их КП имеют форму квадратных пирамид. При этом в случае атомов  $\text{Na}(2)$  и  $\text{Na}(3)$  три атома кислорода принадлежат трем *изо*-валерат ионам, один – нитрат иону и еще один – молекуле воды. В полиэдрах  $\text{Na}(4)\text{O}_5$  четыре атома  $\text{O}$  принадлежат четырем *изо*-валерат ионам и один – молекуле воды.

При нагревании все соединения данной группы, кроме III и IV, разлагаются с образованием оранжево-желтых диуранатов соответствующих металлов. Конечным продуктом разложения комплексов III и IV является  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

В конце главы описываются результаты исследования нелинейных оптических свойств, которые оценивались по способности к генерации второй гармоники пятью соединениями с нецентросимметричными структурами: кротонатуранилаты калия (I) и рубидия (II), бутиратуранилат калия (VII) и валературанилаты калия (X) и рубидия (XI). Для сравнения способность к генерации второй гармоники была проверена также и для гексагидрата нитрата уранила, строение которого давно изучено. Полученные данные свидетельствуют о том, что нелинейная оптическая активность  $Q$  всех изученных в ходе данного исследования соединений превышает таковую для кварца или сопоставима с ней (в случае XI). Способность к генерации второй гармоники у гексагидрата нитрата уранила существенно хуже, чем у карбоксилатных комплексов. Следует также отметить, что значения  $Q$  для кротонатсодержащих комплексов приблизительно в два раза больше таковых для бутират- и валератсодержащих соединений. По-видимому, это связано с наличием в кротонат-ионе сопряжения между двойной связью  $\text{C}=\text{C}$  и карбоксильной группой.

### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В главе приводятся результаты кристаллохимического анализа соединений уранила с анионами гомологического ряда монокарбоновых кислот. Рассмотрено влияние объема углеводородного радикала на строение соединений, их растворимость в воде и фотохимические свойства. Также обсуждаются факторы, влияющие на симметрию кристаллов известных на сегодняшний день комплексов  $A[\text{UO}_2L_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

#### *Комплексы уранила с анионами монокарбоновых кислот*

С целью выявления влияния размера лиганда на особенности реализующейся структуры комплексов уранила с монокарбоновыми кислотами был проведен кристаллохимический анализ всех изученных соединений состава  $\text{UO}_2L_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $L$  – формиат-, ацетат-, кротонат-, *n*-бутират-, *изо*-бутират- или *n*-валерат-ион (табл. 2). Отметим, что в формиате и ацетате атомы урана имеют КЧ 7 и координируют только одну молекулу воды, тогда как в соединениях, содержащих карбоксилат-ионы с более длинными углеводородными

радикалами, КЧ урана равно 8 и в координационной сфере атомов урана содержится две молекулы воды. Как видно из табл. 2, размерность урансодержащих комплексных группировок уменьшается по мере увеличения размера карбоксилат-иона. Так, у  $[\text{UO}_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})]$  структура каркасная, у  $[\text{UO}_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  – цепочечная, а у остальных – молекулярная. Указанное различие связано с изменением типа координации карбоксилат-иона от бидентатно-мостикового ( $B^2$ ) в формиатах, к смешанному ( $B^2$  и  $B^{01}$ ) в ацетате и только бидентатно-циклическому ( $B^{01}$ ) в остальных комплексах.

Таблица 2. Некоторые характеристики соединений  $\text{UO}_2L_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $L$  – формиат-, ацетат-, кротонат-, *n*-бутират-, *изо*-бутират- или *n*-валерат-ион

Соединение	Кристалло-химическая формула	Размерность	КЧ <sub>U</sub>	Ref. Code *
$[\text{UO}_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})]$	$AB^2_2M^1$	3D	7	{URFORD}
$[\text{UO}_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$AB^2_2M^1$	1D	7	{AFOGAE}
$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$AB^{01}B^2M^1$	1D	7	{URANAC10}
$[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$AB^{01}_2M^1_2$	0D	8	{BAWRIA}
$[\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$AB^{01}_2M^1_2$	0D	8	Данная работа
$[\text{UO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$AB^{01}_2M^1_2$	0D	8	{LUHGOK}
$[\text{UO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$AB^{01}_2M^1_2$	0D	8	Данная работа

\* Здесь и далее в фигурных скобках приводится код соединения в КБСД.

Сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле возможен только для структур  $[\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{UO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , т.к. для них определены координаты всех атомов (включая атомы Н). Полученные данные (рис. 3) показывают, что комплексы  $[\text{UO}_2L_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в рассматриваемых кристаллах связаны в основном дисперсионными взаимодействиями Н/Н и водородными связями Н/О, суммарный парциальный вклад которых во всех случаях превышает 80%. Для дигидратов бутирата и валерата уранила разница парциальных вкладов одноименных невалентных контактов составляет менее 3%, и поэтому отвечающие им кривые на рис. 3 практически совпадают.

В то же время в структуре дигидрата кротоната уранила значительно меньшую роль играют дисперсионные взаимодействия Н/Н, что вызвано наличием кратной связи С=С и, как следствие, меньшим количеством атомов Н, приходящихся на один атом U в составе соединения (14, 18 и 22 соответственно для кротонатного, бутиратного и валератного комплексов). За счет этого в структуре кротоната уранила на 3–9% увеличены парциальные вклады всех

остальных типов взаимодействий, а также появляются межмолекулярные контакты C/O и C/C, отсутствующие в бутиратном и валератном комплексах. Дисперсионные взаимодействия O/O наблюдаются только в кристаллах бутирата и кротоната уранила и отсутствуют в валерате.

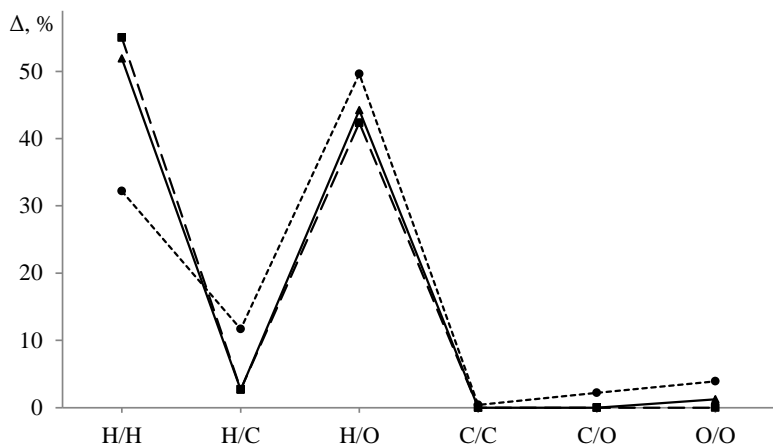


Рис. 3. Парциальные вклады ( $\Delta$ ) межмолекулярных контактов в структурах  $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{UO}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (точечная, сплошная и пунктирная линии соответственно).

В целом полученные результаты показывают, что при увеличении объема ацидолиганда в соединениях  $\text{UO}_2L_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $L$  – формиат-, ацетат-, кротонат-,  $n$ -бутират-, *изо*-бутират- или  $n$ -валерат-ион, размерность структурной группировки снижается от каркасной до молекулярной, преимущественными становятся бидентатно-циклический ( $B^{01}$ ) тип координации карбоксилат-иона  $L$  и КЧ атомов U, равное 8. При этом характер межмолекулярных взаимодействий, определяющих взаимную упаковку комплексов  $[\text{UO}_2L_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , при переходе от  $n$ -бутирата к  $n$ -валерату уранила практически не изменяется.

### ***Натрийсодержащие соединения уранила с анионами монокарбоновых кислот***

Кроме изученных в данной работе  $\text{Na}[\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_3]_3[\text{UO}_2(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_2(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  к комплексам типа  $\text{Na}[\text{UO}_2L_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , имеющим кристаллохимическую формулу  $AB^{01}_3$ , относится  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  {NAUACE02}. Роль лигандов  $L$  в указанных соединениях играют ацетат-,  $n$ -бутират-, *изо*-валерат- и нитрат-ионы.

Во всех трех соединениях КЧ атома U равно 8, все лиганды  $L$  реализуют бидентатно-циклический тип координации  $B^{01}$ . Принимая во внимание только атомы U, Na и связанные с U атомы O экваториальных лигандов  $L$ , в трех указанных соединениях можно выделить однотипный фрагмент состава  $\text{NaUO}_6$ , являющийся каркасом структуры данных кристаллов. Следовательно, все особенности строения указанных фрагментов связаны с различными размерами карбоксилатных лигандов, объемы которых увеличиваются при переходе от ацетат- к  $n$ -бутират- и *изо*-валерат-ионам.

Основное различие структуры фрагментов  $\text{NaUO}_6$  заключается в разной кристаллохимической роли атомов Na. Так, в ацетате атомы Na связаны со всеми шестью атомами O фрагмента  $\text{NaUO}_6$  (рис. 4а) и образуют координационные полиэдры в виде октаэдра. Такое же связывание характерно для атомов Na(1), Na(2) и Na(4) в бутирате и атома Na(1) в валерате. Все атомы Na с КЧ = 6 связаны с ближайшими атомами U двумя мостиками Na–O–U и среднее расстояние

Na...U для них равно 3.9(1) Å. В то же время все остальные атомы натрия в бутиратном и *изо*-валератном комплексах связаны только с четырьмя атомами O фрагмента NaUO<sub>6</sub> (рис. 4б). Такие атомы Na увеличивают свое КЧ до 5 за счет координации атомов кислорода молекул воды. Указанные молекулы воды, не входящие в состав фрагментов NaUO<sub>6</sub>, располагаются в области между атомом Na и ближайшим атомом U, образуя при этом водородные связи Na—O—H...O—U (рис. 4б), из-за чего одно из трех расстояний Na...U резко увеличивается (в среднем до 6.5 Å) по сравнению с двумя другими, длина которых определяется мостиками Na—O—U.

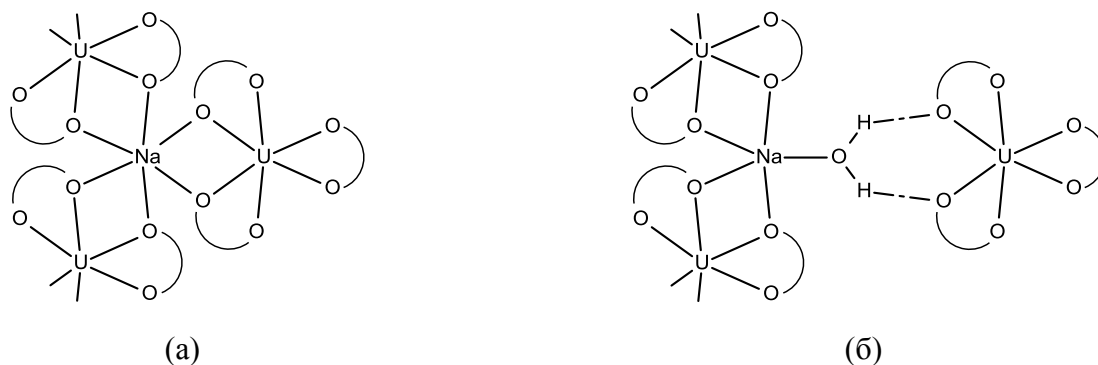


Рис. 4. Схематическое изображение окружения атомов Na и U во фрагментах NaUO<sub>6</sub> структур кристаллов Na[UO<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O при координационном числе атома Na, равном 6 (а) и 5 (б). Дугами связаны атомы кислорода, входящие в состав одного бидентатного лиганда L.

Из сравнения рис. 4а и 4б видно, что уменьшение КЧ атома Na и появление дополнительной молекулы воды приводит к разрыву мостиковых связей Na—O—U с одним из атомов U. В результате в структурах Na[UO<sub>2</sub>L<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O при замене ацетат-иона на *n*-бутират- или *изо*-валерат-ионы происходит частичная деполимеризация фрагмента NaUO<sub>6</sub>. Усиление деполимеризации при увеличении объема карбоксилатного лиганда отчетливо заметно при рассмотрении координационных последовательностей  $C_P^N$  для атомов металла R, где R = Na или U,  $C_P$  – количество атомов R, которые связаны с базисным цепями R—(O—R—)<sub>N</sub>, а N – номер координационной сферы. В частности,  $C_P^1$  для атома Na во фрагменте структуры на рис. 4а равно 3, а на рис. 4б равно 2. Из рис. 5 видно, что наибольшие  $C_P^N$  характерны для ацетатного соединения, обладающего кубической симметрией и содержащего в структуре кристаллов атомы Na только с КЧ = 6. Появление одного атома Na с КЧ = 5 в моноклинном бутирате приводит к частичной деполимеризации фрагмента NaUO<sub>6</sub> и, как следствие, значительному понижению  $C_P^N$ . Еще сильнее значения  $C_P^N$  понижаются в структуре *изо*-валерата, т.к. в ней уже 3 из 4 сортов атомов Na реализуют КЧ = 5 и деполимеризация усиливается. Вследствие этого в валерате фрагмент NaUO<sub>6</sub> является уже двумерным, тогда как в ацетатном и бутиратном комплексах уранила он трехмерный.

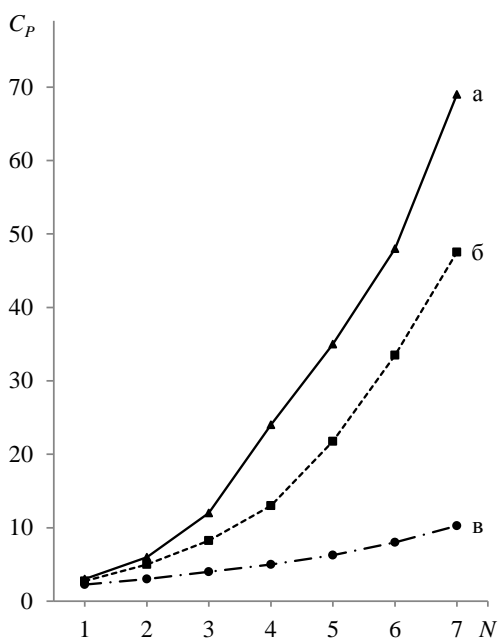


Рис. 5. Координационные последовательности  $C_p^N$  атомов U в структурах  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (а),  $\text{NaUO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (б) и  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_4(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_{11}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (в). В случаях (б) и (в) приведены средние значения для четырех сортов атомов U.

Таким образом, в кристаллах  $\text{Na}[\text{UO}_2L_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при увеличении объема карбоксилатных лигандов увеличивается число кристаллографических сортов атомов металлов (U и Na) и значительно понижаются КЧ их дальних координационных сфер в связи с деполимеризацией фрагментов  $\text{NaUO}_6$  в структурах соединений. Одновременно атомы Na в бутиратном и *изо*-валератном комплексах вынуждены понижать КЧ до 5 и

образовывать связи с атомами O небольших по объему молекул воды, поскольку координировать 6 атомов O шести карбоксильных групп (как в кубическом ацетатном комплексе) становится невозможно из-за стерических затруднений. Возможно, по этой же причине один из четырех атомов U в валератном соединении координирован нитрат-ионом вместо *изо*-валерат-иона.

### ***Калийсодержащие соединения уранила с анионами монокарбоновых кислот***

К комплексным соединениям типа  $\text{K}[\text{UO}_2L_3]$ , где  $L$  – анион монокарбоновой кислоты, кроме  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{COO})_3]$ ,  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]$  и  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_3]$ , изученных в настоящей работе, относятся  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  {725603} и  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$  {848826}. Таким образом, в роли лигандов в указанных пяти соединениях выступают ацетат-, пропионат-, *n*-бутират- и *n*-валерат-ионы, являющиеся последовательными членами одного гомологического ряда, а также кротонат-ионы, имеющие двойную связь  $\text{C}=\text{C}$ . Лиганды во всех перечисленных соединениях имеют бидентатно-циклический тип координации, а сами структуры принадлежат к кристаллохимической группе  $AB^{01}_3$  комплексов уранила. Если из состава обсуждаемых  $\text{K}[\text{UO}_2L_3]$  одновременно исключить все концевые атомы, которые не принимают участия в образовании трехмерного катион-кислородного каркаса, то получим пять фрагментов одинакового состава  $\text{KUO}_6$ , в которых по сравнению с исходными соединениями отсутствуют атомы O ионов уранила и углеводородные радикалы карбоксилат-ионов. В таких каркасах  $\text{KUO}_6$  каждый атом урана (калия) связан с тремя атомами калия (урана) через двойные мостиковые связи  $-\text{O}-$  (подобно Na-содержащему комплексу на рис. 4а). Пустоты рассматриваемых каркасов заполнены углеводородными цепочками различной длины (рис. б). Следовательно, все различия строения указанных каркасов обусловлены только влиянием углеводородных радикалов, входящих в состав карбоксилат-ионов.

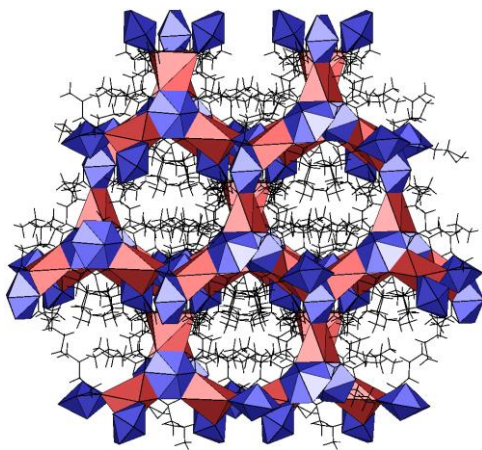


Рис. 6. Каркас  $KUO_6$  в структуре соединения  $KUO_2(C_4H_9COO)_3$  в виде координационных полиэдров. Пустоты каркаса заполнены углеводородными радикалами карбоксилат-ионов.

Для сравнения пяти каркасов  $KUO_6$  рассмотрим соответствующие им координационные последовательности  $C_P^N$  для атомов металла  $R$ , где  $R = K$  или  $U$ ,  $C_P$  – количество атомов  $R$ , связанных с базисным цепями  $R-(O-R)_N$ ,  $N$  – номер координационной сферы. Условимся, что центральными являются атомы  $U$ , тогда все нечетные координационные сферы будут состоять только из атомов  $K$ , а четные – из атомов  $U$ . Поскольку каждый атом  $R$  каркаса связан через кислородные мостики с тремя другими атомами металла (рис. 4а), то в каждой следующей координационной сфере количество атомов  $R$  должно увеличиваться в два раза и координационные последовательности теоретически должны образовывать ряд 3, 6, 12, 24, 48, 96, 192 и т.д. Однако такому «лавинообразному» увеличению  $C_P$  с ростом  $N$  препятствуют стерические затруднения, в результате

которых в какой-то момент появляются атомы  $R$ , общие для двух соседних цепей, что приводит к «сшиванию» этих цепей и образованию циклов (рис. 7).

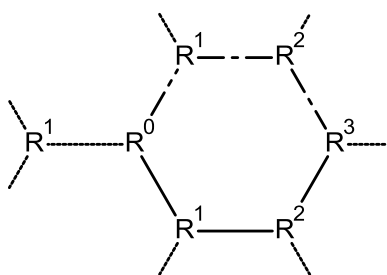


Рис. 7. Три цепочки  $R-(O-R)_N$  распространяются от центрального атома  $R^0$ . Две из них соединяются в третьей координационной сфере за счет общего атома  $R^3$ , образуя 6-членный цикл. Надстрочные индексы обозначают номер координационной сферы.

Как видно из рис. 8, в структуре  $K[UO_2L_3]$ , содержащей ацетат-ионы, уменьшение значений  $C_P^N$  в сравнении с максимальными теоретически возможными начинается только с четвертой координационной сферы, в результате чего образуются 8-членные циклы. В кубических структурах, содержащих пропионат- и кротонат-ионы, «сшивание» цепей начинается только в пятой координационной сфере, и поэтому образуются не менее чем 10-членные металлоциклы. Для атомов  $U(1)$  в  $KUO_2(C_3H_7COO)_3$  и  $KUO_2(C_4H_9COO)_3$  «сшивание» цепей начинается с четвертой координационной сферы, как и в случае ацетата. В то же время для атомов  $U(2)$ ,  $U(3)$  и  $U(4)$  в этих структурах «сшивание» цепей начинается уже с третьей координационной сферы, и поэтому кроме восьмичленных в них присутствуют и 6-членные циклы (показаны на рис. 7). Из сравнения координационных последовательностей видно, что каркасы пяти рассматриваемых структур одинаковы только в первых двух, но различны в дальних координационных сферах.

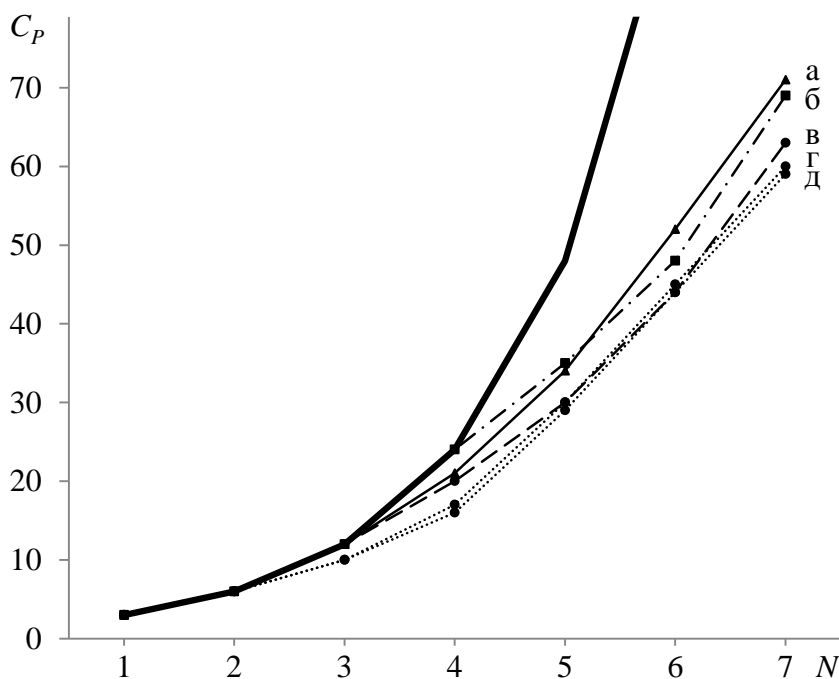


Рис. 8. Координационные последовательности атомов U в структурах  $KUO_2(CH_3COO)_3$  (а),  $KUO_2(C_2H_5COO)_3$  и  $KUO_2(C_3H_5COO)_3$  (б) и атомов U(1) (в) в структурах  $KUO_2(C_3H_7COO)_3$  и  $KUO_2(C_4H_9COO)_3$ , а также U(2) (г), U(3) (г) и U(4) (д) в структуре  $KUO_2(C_3H_7COO)_3$  и U(2) (д) и U(3) (г) в структуре  $KUO_2(C_4H_9COO)_3$ . Жирная сплошная линия соответствует максимальным теоретически возможным значениям  $C_p$ .

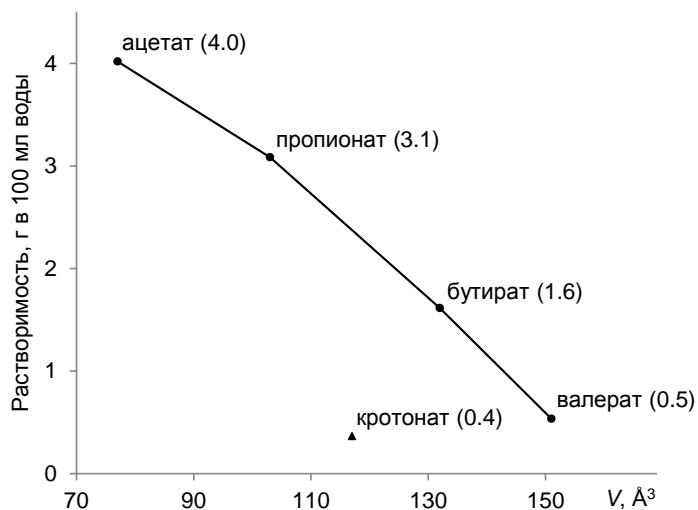
Такое различие в дальних координационных сферах позволяет каркасам  $KUO_6$  размещать разные по объему углеводородные группы. Поскольку пустоты в рассматриваемых каркасах являются трехмерными, то можно оценить объем пустот, приходящийся на одну формульную единицу  $KUO_6$ . Для ацетатного, пропионатного, кротонатного, бутиратного и валератного комплексов такие объемы составляют около 160, 230, 300, 310 и 370  $\text{\AA}^3$  соответственно. Из сопоставления этих величин видно, что каркасы бутиратной и валератной структур предоставляют больше места для более объемных лигандов за счет формирования меньших 6-ти членных циклов в более ранних координационных сферах.

Таким образом, при формально однотипном строении первых координационных сфер атомов K и U в структурах рассмотренных  $K[UO_2L_3]$  переход от ацетат-, пропионат- и кротонатсодержащих комплексов к бутират- и валератсодержащим аналогам сопровождается понижением симметрии кристаллов, увеличением числа кристаллографически разных сортов атомов (K, U и др.), искажением подрешетки из атомов урана и реализацией упаковки из ионов  $K^+$  и  $[UO_2L_3]^-$  с более низкими КЧ для дальних координационных сфер из-за образования не только десяти- и восьми-, но и шестичленных металлоциклов. Указанные и некоторые другие особенности бутиратного и валератного комплексов являются следствием образования в каркасе из атомов K, U и O пустот, увеличенных по сравнению с остальными соединениями и пригодных для размещения более крупных углеводородных радикалов. Рассмотренные каркасы  $KUO_6$  в структурах  $K[UO_2L_3]$  могут служить новым примером трехмерной топологической изомерии в координационных соединениях U(VI).



### ***Растворимость в воде и фотохимические превращения $K[UO_2L_3]$***

Для установления взаимосвязи между составом, строением и свойствами в ряду К-содержащих координационных соединений уранила с ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- и валерат-ионами была изучена их растворимость в воде при 25°C. Как видно из рис. 9, растворимость соединений-гомологов закономерно уменьшается при переходе от ацетатного комплекса к



валератному, что, по-видимому, связано с увеличением объема гидрофобного углеводородного лиганда. Самое низкое значение растворимости среди изученных соединений отвечает кротонатному комплексу, наличие двойных связей  $C=C$  в котором снижает его растворимость в воде.

Рис. 9. Растворимость комплексных соединений  $KUO_2L_3$  в воде в зависимости от объема аниона  $L$ .

Следует отметить, что перемешивание для насыщения растворов проводили в темноте, так как было обнаружено, что на свету водные растворы рассматриваемых комплексов подвергаются фотохимическим превращениям. Визуально это сопровождается изменением цвета нерастворенной твердой фазы с характерного для соединений уранила желтого на фиолетовый. Согласно литературным данным, в результате таких превращений происходит разложение комплексных соединений с образованием  $U_3O_8 \cdot 2H_2O$ ,  $CO_2$  и газообразных продуктов гомологического ряда метана. Для подтверждения этого факта для соединений  $KUO_2(C_3H_7COO)_3$  и  $KUO_2(C_4H_9COO)_3$  после протекания фотохимических превращений в герметичной емкости была изучена газовая среда при помощи газового хроматографа «Цвет 500». Результаты исследования показали, что в случае  $KUO_2(C_3H_7COO)_3$  фотохимическое разложение происходит в основном с образованием пропана (77%). Также на хроматограмме присутствуют пики, отвечающие метану (< 1%), этану (16%), бутану (2%) и пентану (5%). В случае  $KUO_2(C_4H_9COO)_3$  в газовой фазе основным компонентом является бутан (89%), одновременно с которым содержатся метан (<1%), этан (2%) и пропан (9%) (рис. 10).

Полученные данные показывают, что в водном растворе в результате фотохимического разложения комплексов типа  $K[UO_2L_3]$ , где  $L$  – анион предельной монокарбоновой кислоты  $C_nH_{2n+1}COO^-$ , преимущественно выделяется углеводород  $C_nH_{2n+2}$  гомологического ряда метана.

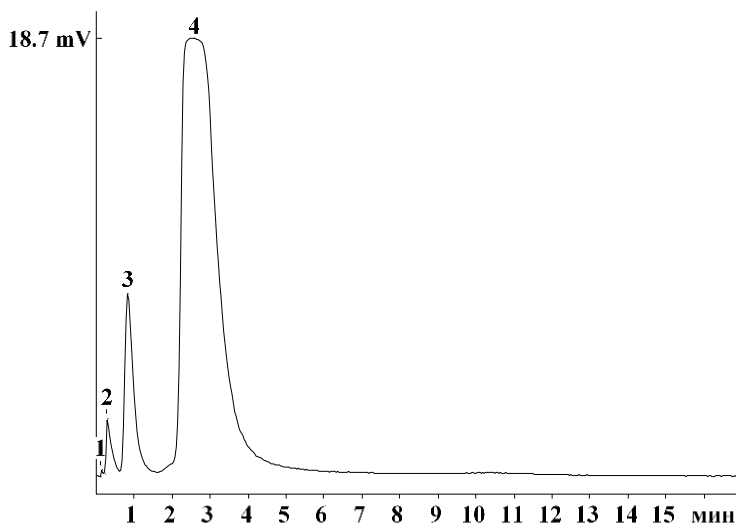


Рис. 10. Хроматограмма газовой фазы после протекания фотохимических превращений в водном растворе  $\text{KUO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_3$  на свету в герметичном сосуде. Пики 1–4 отвечают, соответственно, метану, этану, пропану и бутану.

### ***Влияние природы карбоксилатного лиганда на некоторые характеристики соединений уранила состава $A[\text{UO}_2\text{L}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$***

В результате данной работы количество структурно изученных соединений уранила с анионами алифатических монокарбоновых кислот, содержащих более трех атомов углерода, увеличилось от 2 до 14. Как известно, благодаря небольшой полярности связей C–H алкильные группы обладают положительным индуктивным эффектом  $+I$ , причем этот эффект увеличивается при переходе от группы  $-\text{CH}_3$  (в ацетат-ионе) к  $-\text{C}_4\text{H}_9$  (в валерат-ионе). Следовательно, в этом направлении должна увеличиваться электронная плотность на карбоксильной группе, что в свою очередь должно приводить к укорочению длин связей  $\text{U}-\text{O}_L$  в трикарбоксилатных комплексах уранила. Для проверки предполагаемой закономерности были установлены средние значения  $R_{\text{СД}}(\text{U})$ , длин связей  $\text{U}=\text{O}$ ,  $\text{U}-\text{O}_L$ ,  $\text{C}-\text{O}$  и углов  $\angle\text{OCO}$  в структурах ряда комплексов уранила с ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- или валерат-анионами. Полученные данные показали, что указанные параметры в пределах погрешностей совпадают и не зависят от природы карбоксилат-иона. Так, средние значения  $R_{\text{СД}}$  лежат в диапазоне от 1.305 до 1.307 Å, средняя длина связей  $d(\text{U}=\text{O})$  составляет 1.75–1.76 Å,  $d(\text{U}-\text{O}_L)$  2.46–2.47 Å,  $d(\text{C}-\text{O})$  1.26–1.27 Å, а среднее значение угла  $\angle\text{OCO}$  равно 118–120°.

С учетом уже имеющихся в КБСД сведений об ацетатных и пропионатных комплексах уранила, на рис. 11 представлена зависимость симметрии кристаллов 14 соединений состава  $A[\text{UO}_2\text{L}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $A$  – катионы щелочных металлов, а  $L$  – ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- или валерат-анионы, от объема полиэдров Вороного–Дирихле атомов  $A$  ( $V_A$ ) и лигандов  $L$  ( $V_L$ ). При построении рис. 11 для всех соединений использовались средние значения  $V_A$  (которые в соответствии с литературными данными для атомов Na, K, Rb и Cs составляют 15.3, 20.9, 23.6 и 27.8 Å<sup>3</sup> соответственно) и  $V_L$ , рассчитанные нами по известным структурным данным для соединений, указанных в КБСД, как объемы соответствующих молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (для ацетат-, пропионат-, кротонат-, бутират- и валерат-ионов составляют около 77, 103, 117, 132 и 151 Å<sup>3</sup> соответственно).

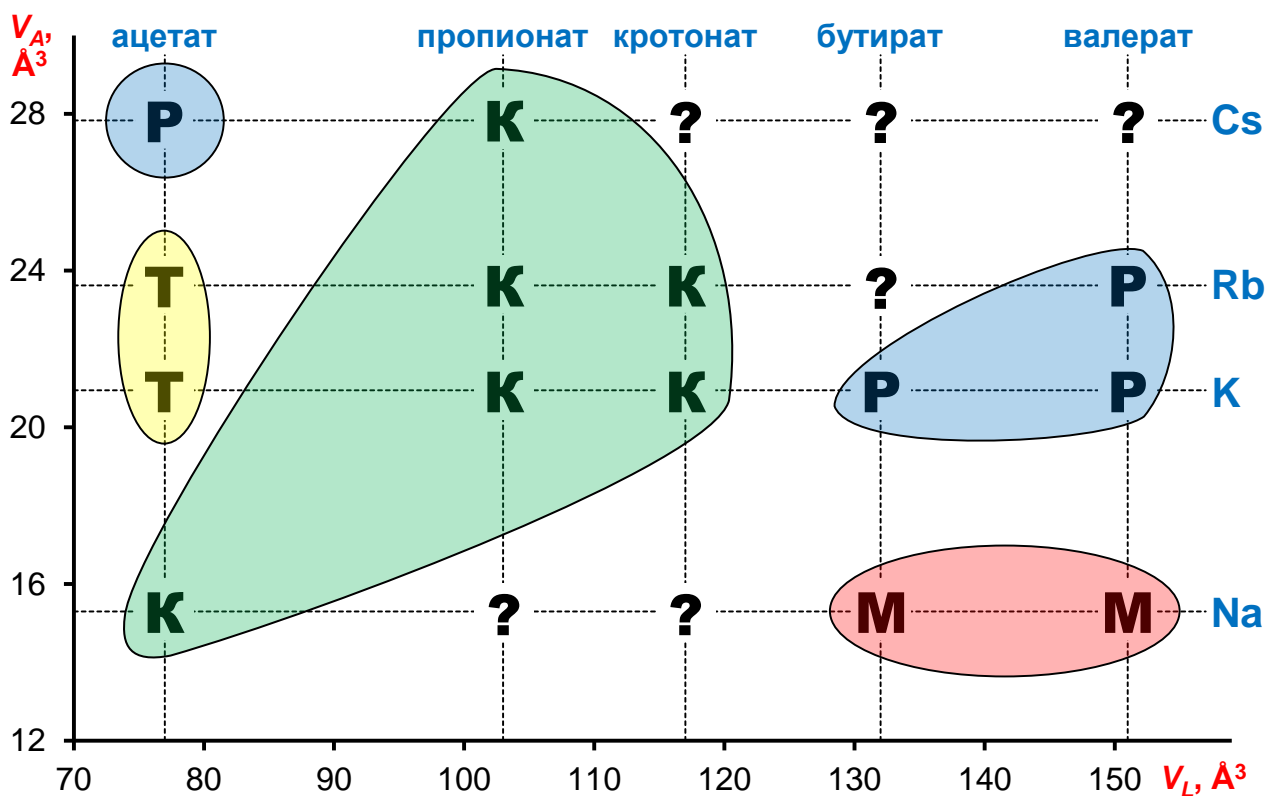


Рис. 11. Зависимость симметрии кристаллов  $A[\text{UO}_2\text{L}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от объема полиэдров Вороного–Дирихле атомов  $A$  ( $V_A$ ) и лигандов  $L$  ( $V_L$ ). Кристаллы, относящиеся к моноклинной, ромбической, тетрагональной и кубической симметрии, отмечены соответственно символами М, Р, Т и К. Знаками вопроса отмечены соединения, для которых отсутствуют структурные данные.

Интересно, что 6 из 14 соединений на рис. 11 имеют кубическую симметрию, которая нехарактерна для U-содержащих органических соединений. Так, из почти 3400 соединений урана, содержащихся в КБСД, к кубической сингонии относятся менее 1%. Напомним, что катион-кислородные каркасы структур соединений, приведенных на рис. 11, описываются общей формулой  $\text{AUO}_6$ . В каркасах  $\text{AUO}_6$  имеются пустоты, которые должны увеличиваться при увеличении размера атома  $A$  ( $V_A$ ) за счет удлинения связей  $A\text{--O}$ . При оптимальном соотношении размеров пустот в каркасах и объемов карбоксилатных лигандов  $L$  ( $V_L$ ), которые размещаются в этих пустотах, образуются однотипные в трех измерениях высокосимметричные кубические структуры кристаллов (самая большая область на рис. 11). Одновременное увеличение размеров атомов  $A$  (при переходе от Na к K, Rb и Cs) и лигандов  $L$  (при переходе от ацетатов к пропионатам и кротонатам) способствует сохранению оптимальной геометрии структуры и системы реализующихся невалентных взаимодействий. Если же размер атома  $A$  увеличивается при фиксированной природе лиганда  $L$  (например,  $L$  – ацетат), то получается, что в каркасах с увеличенными пустотами должны располагаться слишком маленькие по объему лиганды. Поэтому в этом случае размеры пустот уменьшаются за счет искажения каркасов (изменения размеров циклов). Это приводит, с одной

стороны, к сближению соседних углеводородных цепей для установления невалентных взаимодействий между ними, а, с другой стороны, сопровождается понижением симметрии от кубической до тетрагональной или ромбической, как в случае ацетатсодержащих соединений (рис. 11). Если, наоборот, объемы лигандов увеличиваются при фиксированном  $A$ , то лиганды не могут разместиться в имевшихся маленьких пустотах каркасов. Поэтому для их размещения структуры либо искажаются (за счет изменения размеров циклов), либо происходит частичная деполимеризация каркасов вследствие гидратации Na-содержащих соединений, в результате чего симметрия кристаллов понижается до ромбической или моноклинной (рис. 11).

Из вышесказанного следует, что увеличение размеров атомов  $A$  в каркасах  $AUO_6$  не обязательно приводит к реальному увеличению объема пустот в структурах каркасов. Реальные размеры пустот определяются объемами карбоксилатных лигандов, а каркас вынужден подстраиваться под необходимый размер пустот. При этом при благоприятном соотношении объемов  $V_A$  и  $V_L$  каркас (в конечном итоге и структура кристаллов соединения в целом) остается кубическим, а при неблагоприятном – вынужден искажаться или деполимеризоваться.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны методики синтеза 12 кротонат-, бутират-, валерат- и *изо*-валератсодержащих соединений U(VI). Установлены их кристаллографические, ИК спектроскопические и термографические характеристики.

2. Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов 12 новых соединений уранила. Установлено, что в структурах кристаллов образуются либо нейтральные  $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , либо анионные  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$  комплексы. Во всех случаях координационным полиэдром атомов урана является гексагональная бипирамида, а карбоксилат-ионы  $L$  имеют бидентатно-циклический тип координации. Выяснено, что при нагревании до  $850^\circ\text{C}$  полученные соединения разлагаются с образованием  $\text{U}_3\text{O}_8$  либо диуранатов соответствующих металлов.

3. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структурах кристаллов  $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ . Обнаружено, что комплексы связаны между собой в основном дисперсионными взаимодействиями Н/Н и водородными связями Н/О.

4. Выяснено, что в комплексах  $A[\text{UO}_2\text{L}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $A$  – Na или K, а  $L$  – карбоксилат-ионы, при увеличении объема карбоксилатных лигандов увеличивается число кристаллографических сортов атомов металлов. Для размещения объемных лигандов структуры кристаллов либо искажаются (при  $A = \text{K}$ ), либо вследствие гидратации (при  $A = \text{Na}$ ) происходит частичная деполимеризация каркасов  $A\text{UO}_6$ .

5. Установлено, что в соединениях  $\text{K}[\text{UO}_2\text{L}_3]$  при переходе от ацетатного комплекса к валератному значительно усиливается парциальный вклад дисперсионных взаимодействий Н/Н в основном за счет уменьшения роли водородных связей Н/О. Выявлено, что каркасы  $\text{KUO}_6$  в структурах  $\text{K}[\text{UO}_2\text{L}_3]$  могут служить новым примером трехмерной топологической изомерии в координационных соединениях U(VI).

6. На примере комплексов  $\text{K}[\text{UO}_2\text{L}_3]$  показано, что увеличение объема карбоксилат-иона приводит к снижению растворимости соединений в воде. Комплексы с непередельными кротонат-ионами обладают наименьшей из изученных соединений растворимостью. Методами газовой хроматографии выяснено, что в водных растворах  $\text{K}[\text{UO}_2\text{L}_3]$ , где  $L$  – бутират- или валерат-ионы, на свету происходят фотохимические превращения с образованием в газовой фазе углеводородов гомологического ряда метана, преимущественно пропана в случае бутиратного комплекса и бутана в случае валератного.

7. Установлено, что некоторые синтезированные соединения обладают способностью к генерации второй оптической гармонике, что подтверждает нецентросимметричность структур их кристаллов, выявленную при рентгеноструктурном исследовании.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Пушкин Д.В., Вологжанина А.В., Сережкина Л.Б., Савченков А.В., Корлюков А.А., Сережкин В.Н. Синтез, кристаллическая структура и ИК-спектроскопическое исследование  $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]$ . // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1013–1018.
2. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. The first uranyl complexes with valerate ions. // Acta Cryst. 2013. V. C69. P. 721–726.
3. Савченков А.В., Вологжанина А.В., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Рентгеноструктурное исследование  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_4(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_{11}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 5. С. 389–393.
4. Савченков А.В., Вологжанина А.В., Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Рентгеноструктурное и ИК спектроскопическое исследование  $\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{UO}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3]_2$ . // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 235–241.
5. Савченков А.В., Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Синтез и строение бутиратных комплексов уранила. // Тезисы VI национальной кристаллохимической конференции. Суздаль, 1–4 июня 2011. С. 117–118.
6. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Synthesis and structure of uranyl complexes with *n*-butyrate and *n*-valerate ions. // XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. Book of Abstracts (Madrid, 2011). Acta Cryst. 2011. V. A67. P. C605–C606.
7. Савченков А.В., Пушкин Д.В., Вологжанина А.В., Сережкин В.Н. Синтез и структура  $\text{K}[\text{UO}_2L_3]$ , где *L* – *n*-бутират- или *n*-валерат-ион. // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012». г. Димитровград, 15–19 октября 2012 г. С. 83.
8. Савченков А.В., Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Новые карбоксилатные комплексы уранила. // Программа и тезисы VII национальной кристаллохимической конференции. Суздаль, 17–21 июня 2013. С. 147.