

УДК 548.31

СТРУКТУРА И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС(МОНОИОДАЦЕТАТО)УРАНИЛАТА НАТРИЯ

© 2024 г. В. Н. Сережкин^а, М. С. Григорьев^б, Д. С. Митина^а,
В. Ю. Лосев^а, Л. Б. Сережкина^{а,*}

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 11.02.2024, после доработки 01.04.2024, принята к публикации 08.04.2024

Проведены синтез, рентгеноструктурное и ИК спектроскопическое исследование кристаллов $\text{NaUO}_2(\text{mia})_3$ (I), где mia – моноиодацетат-ион CH_2ICOO^- . Уранилсодержащим комплексам $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ в структуре отвечает кристаллохимическая формула $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. С помощью координатных последовательностей проведен анализ особенностей 3D каркаса, реализующегося в структуре кристаллов I и содержащего по 8 кристаллографически неэквивалентных атомов U и Na. Проведены полуэмпирический расчет и сопоставление рассчитанных и экспериментальных частот колебаний в ИК спектре I.

Ключевые слова: уранил, иодацетаты, комплексы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирхле, ИК спектры.

DOI: 10.31857/S0033831124030021

На примере комплексов уранила с иодсодержащими анионами некоторых ароматических [1, 2] или алифатических [3, 4] карбоновых кислот было установлено, что галогенные связи $\text{U}=\text{O}\cdots\text{I}-\text{C}$ играют важную роль в организации супрамолекулярной структуры соединений U(VI). Однако при этом не обсуждалось влияние замещения атомов водорода карбоксилат-ионов атомами иода на симметрию и свойства образующихся кристаллов. Как известно, первым карбоксилатсодержащим соединением уранила, для которого была установлена структура кристаллов, явился триацетатуранилат натрия [5]. Именно поэтому основной целью данной работы явилось исследование строения и некоторых свойств впервые полученного $\text{NaUO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3$ (I), в каждом ацетат-ионе которого один атом водорода метильной группы замещен атомом иода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. К 10 мл водного раствора моноиодуксусной кислоты (0.781 г, 4.2 ммоль) добавляли оксид урана(VI) (0.200 г, 0.7 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 5 мл водного раствора гидроксида натрия (0.056 г, 1.4 ммоль). Полученный раствор (pH 2) оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной

температуре. Через 6–8 дней выделялись желтые пластинчатые кристаллы. Для определения содержания урана в полученных кристаллах использовали гравиметрический анализ [6], основанный на осаждении из водного раствора пероксида уранила с его дальнейшим прокаливанием при 800°C, весовая форма U_3O_8 .

Найдено, %: U 28.2.

Для $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ вычислено, %: U 28.1. Выход около 67%.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Apex II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [7]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [8]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [9]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [10] по F^2 по всем данным. Атомы U, I и Na уточняли анизотропно, O и C – изотропно. Один из атомов I разупорядочен по двум позициям. Атомы H введены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов координационных полиэдров (КП) части атомов U и Na указаны в табл. 2 и 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [11]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2332197.

ИК спектры записаны на ИК Фурье спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы **I** относятся к пространственной группе $P2_1$ моноклинной сингонии, в которой любые

атомы могут располагаться только по общим двукратным позициям $2(a)$ с точечной симметрией C_1 . В структуре содержится восемь кристаллографически независимых атомов U(VI). По данным метода пересекающихся сфер [11], все они имеют КЧ 8 и образуют КП UO_8 в виде гексагональных бипирамид (рис. 1). На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода практически линейных и равноплечных ионов UO_2^{2+} , для которых $d(U=O)$ лежат в области 1.744–1.798 Å (в среднем 1.77(2) Å). В качестве примера в табл. 2 указаны характеристики КП атомов U1 и U2. В экваториальной плоскости всех бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических моноиодацетат-ионов CH_2ICOO^- (mia). По отношению к атомам U(VI) все 24 кристаллографически неэквивалентных аниона mia имеют одинаковый тип координации $B^{01}-4$, поэтому одноядерным урансодержащим комплексам $[UO_2(mia)_3]^-$ соответствует кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = U$, $B^{01} = mia$ [12]. Экваториальные связи U–O

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $Na[UO_2(CH_2ICOO)_3]$

Параметр	Значение
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $P2_1$, 16
a , Å	13.581(2)
b , Å	17.853(3)
c , Å	28.009(5)
β , град	101.437(6)
V , Å ³	6656.3(19)
D_x , г/см ³	3.384
μ , мм ⁻¹	15.369
$F(000)$	5888
T , К	100(2)
Излучение, λ , Å	MoK_{α} , 0.71073
Размер образца, мм	$0.08 \times 0.06 \times 0.06$
θ_{max} , град	27.499
Область h, k, l	$-17 < h < 17$ $-23 < k < 22$ $-36 < l < 35$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	85159/29034 0.1114/18610
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	819
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$
Факторы недостоверности:	
wR_2 по N_1	0.1224
R_1 по N_2	0.0630
S	0.973
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	2.707/–2.015

Таблица 2. Основные длины связей d и валентные углы ω полиэдров UO_8 в структуре $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \% *$	Угол	$\omega, \text{град}$
Гексагональная бипирамида U1O_8				
U1–O1	1.753(17)	21.98	O1 U1 O2	179.4(10)
U1–O2	1.779(17)	21.69	O22 U1 O21	53.0(6)
U1–O18	2.45(2)	9.65	O18 U1 O19	67.3(7)
U1–O22	2.459(19)	9.46	O21 U1 O20	67.0(6)
U1–O21	2.46(2)	9.45	O19 U1 O20	52.9(7)
U1–O19	2.47(2)	9.32	O18 U1 O17	53.6(6)
U1–O20	2.470(19)	9.38	O22 U1 O17	66.3(7)
U1–O17	2.49(2)	9.08		
Гексагональная бипирамида U2O_8				
U2–O3	1.764(19)	22.00	O4 U2 O3	179.3(9)
U2–O4	1.777(19)	21.83	O27 U2 O28	53.0(6)
U2–O23	2.467(19)	9.64	O23 U2 O24	52.7(6)
U2–O25	2.471(17)	9.63	O25 U2 O24	68.4(6)
U2–O27	2.476(18)	9.49	O25 U2 O26	52.3(6)
U2–O28	2.496(18)	9.32	O27 U2 O26	66.7(6)
U2–O24	2.50(2)	9.20	O23 U2 O28	68.1(6)
U2–O26	2.509(19)	8.90		

*Здесь и далее Ω — телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

Таблица 3. Основные характеристики связей в полиэдрах NaO_6 и NaO_5I в структуре $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$	Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$
Na1			Na2		
Na1–O22	2.31(2)	18.26	Na2–O37	2.28(2)	18.52
Na1–O25	2.38(2)	16.36	Na2–O21	2.30(2)	17.85
Na1–O17	2.39(2)	17.56	Na2–O20	2.33(2)	18.33
Na1–O48	2.42(2)	16.33	Na2–O30	2.35(2)	18.75
Na1–O24	2.54(2)	14.18	Na2–O36	2.78(3)	11.84
Na1–O49	2.65(2)	14.89	Na2–I7	3.196(11)	9.08

в полиэдрах UO_8 лежат в диапазоне 2.437–2.558 $\text{\AA}$, среднее – 2.48(3) $\text{\AA}$ (табл. 2). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана(VI) в **I** находится в диапазоне 9.34–9.61 $\text{\AA}^3$ (в среднем 9.5(1) $\text{\AA}^3$) и в пределах 2σ согласуется со средней величиной 9.2(2) $\text{\AA}^3$ для атомов U(VI) в КП UO_n ($n = 5–8$) [13].

Из двух показанных атомов иода верхний (I3) входит в состав иона mia , который координирован к атомам U и Na только двумя атомами кислорода и реализует бидентатный тип координации $\text{B}^{21}–4$. Ион mia , который содержит нижний атом (I7), проявляет по отношению к атомам U и Na тридентатный тип координации $\text{T}^{12}–45$ (IO_2), где в соответствии с [14] в круглых скобках указана природа всех

донорных атомов лиганда, а число 45 указывает, что при координации возникают 4- и 5-членный циклы.

Восемь кристаллографически неэквивалентных ионов натрия в **I** имеют КЧ 6 и образуют искаженные октаэдры NaO_6 или NaO_5I (в случае Na2 и Na7), все атомы кислорода которых входят в состав ионов mia и координированы катионами уранила (рис. 1). В качестве примера в табл. 3 указаны характеристики КП атомов Na1 и Na2. Поскольку связи Na–I (3.20–3.23 $\text{\AA}$) существенно длиннее, чем связи Na–O (2.26–2.78 $\text{\AA}$), то объем ПВД шести атомов Na, координированных только атомами O, изменяется от 13.5 до 16.0 $\text{\AA}^3$ (среднее 14.7(9) $\text{\AA}^3$) и значительно меньше, чем в случае двух КП NaO_5I (17.7–18.1 $\text{\AA}^3$).

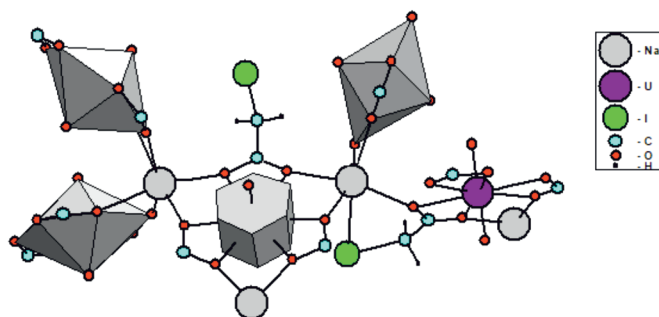


Рис. 1. Фрагмент 3D структуры **I**, включающий пять ионов уранила, три иона Na^+ и 15 анионов mia . Для центрального атома U(VI) показан ПВД, имеющий форму гексагональной призмы, а для остальных изображены эквивалентные КП UO_8 в виде гексагональной бипирамиды. Для двух ионов mia комплексов $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ показаны все атомы, включая атомы иода и группы CH_2 , а для остальных для упрощения рисунка указаны только атомы карбоксильных групп OCO . Любой комплекс $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ за счет атомов кислорода трех ионов mia связывает три иона Na^+ (например, комплекс, для которого изображен ПВД атома урана). Каждый ион Na^+ образует искаженный октаэдр NaO_6 (показан слева) или NaO_5I (справа). Атомы кислорода октаэдров NaO_6 принадлежат шести разным ионам mia . В октаэдрах NaO_5I атомы кислорода принадлежат пяти разным ионам mia , один из которых образует также дополнительную связь $\text{Na}-\text{I}$ (табл. 3).

Отметим, что по данным трех независимых определений структуры кристаллов $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (**II**) [5, 15, 16], зарегистрированных в базе [17] с кодами **NAUACE**, **NAUACE01** и **NAUACE02**, они содержат только по одному независимому атому U и Na , которые образуют КП UO_8 и NaO_6 соответственно в виде гексагональной бипирамиды и октаэдра. Объемы ПВД атомов U и Na в **II** в среднем равны 9.32(9) и 14.4(3) $\text{\AA}^3$, что хорошо согласуется с аналогичными данными для **I**.

В структуре **I**, как и в **II**, каждый комплекс $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ связан с тремя ионами Na^+ , тогда как каждый ион натрия связан с тремя соседними урансодержащими комплексами (рис. 1). В итоге возникает 3D каркас, специфику которого можно охарактеризовать координационными последовательностями $\{C_p^N\}$ [18], указывающими число (C_p) атомов металла A , которые связаны с базисным атомом всеми мостиковыми лигандами первой ($N=1$), второй ($N=2$) и последующих координационных сфер. Согласно полученным данным, для пяти первых координационных сфер в более простой структуре **II**, которая содержит всего один кристаллографический сорт атомов U , $\{C_p^5 = 6, 24, 48, 86, 138\}$. В то же время в 3D каркасе структуры **I**, имеющем восемь кристаллографически разных атомов U , реализуется три разных топологических типа атомов с разными наборами $\{C_p^5\}$. Так, для атомов U1 и U5 $\{C_p^5 = 6,$

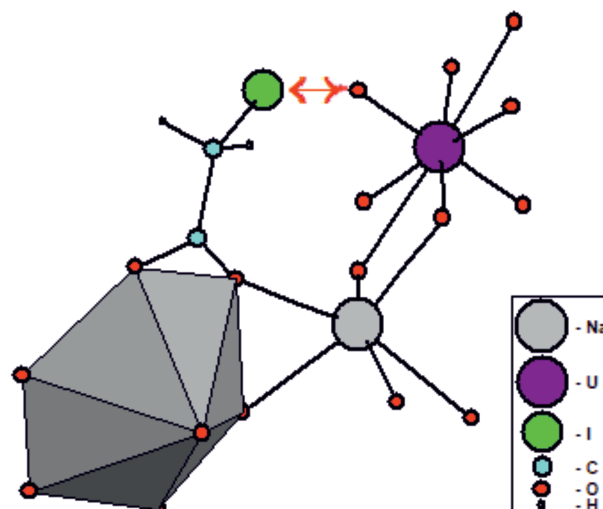


Рис. 2. Фрагмент структуры **I**, демонстрирующий внутримолекулярный контакт $\text{I}\cdots\text{O}$, которому соответствует грань ПВД седьмого ранга, проходящая через центр показанной двусторонней стрелки перпендикулярно оси ее распространения. Ранг грани (РГ) указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань.

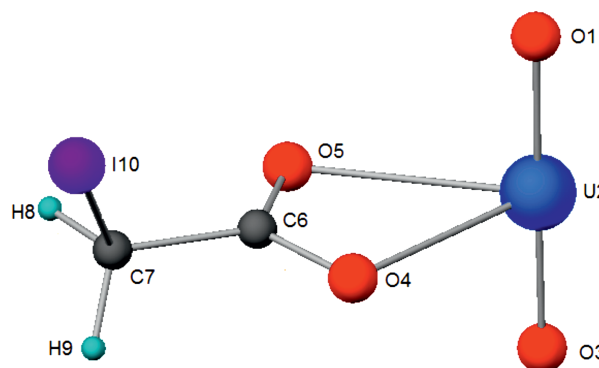


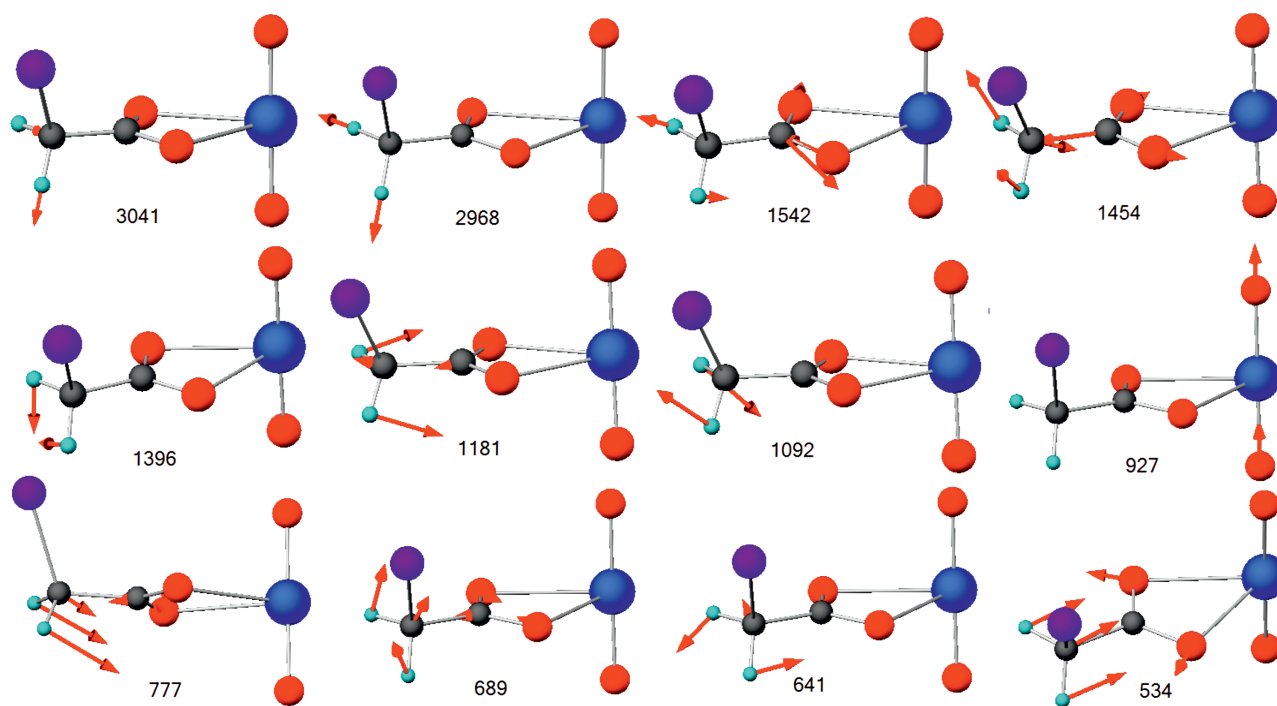
Рис. 3. Нумерация атомов в группировке, выбранной для расчета ИК спектра.

20, 44, 80, 132}, для U2 и U8 $\{C_p^5 = 6, 16, 44, 76, 128\}$, а для U3 , U4 , U6 и U7 $\{C_p^5 = 6, 17, 45, 78, 127\}$.

Если обсуждаемый каркас характеризовать с помощью наборов $\{C_p^5\}$ для атомов Na , то оказывается, что для каркасной кубической структуры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, которая имеет один кристаллографический сорт атомов Na , набор $\{C_p^5\}$ совпадает с установленным для атомов U . В то же время для моноклинной структуры **I**, содержащей восемь кристаллографически разных атомов Na , ситуация существенно отличается. Атомы Na , подобно атомам U , также разбиваются на три топологически неэквивалентные совокупности, каждой из которых отвечает уникальный набор $\{C_p^5\}$. Так, для Na1 , Na3 , Na4 и Na6 $\{C_p^5 = 6, 19, 45, 81, 131\}$, для Na2 и Na7

Таблица 4. Рассчитанные частоты ν_p , интенсивности $(D/\text{\AA})^2$, распределение потенциальной энергии колебаний (РПЭ, %), экспериментальные частоты ν_s и их отнесение

ν_s, cm^{-1}	ν_p, cm^{-1}	$(D/\text{\AA})^2$	РПЭ (нумерация атомов указана на рис. 5)	Отнесение
526 сл.	534.1	0.10	(O4–C6–O5) 43%, (C7–C6) 29%	$\delta(\text{CO}_2)_{\text{sciss}}$
620 сл.	641.1	0.26	(C6–C7–H9) 37%, (C6–C7–H8) 37%	$\delta(\text{C–HC})_{\text{rock}}$
688 с.	689.4	0.2	(C7–I10) 62%, (O4–C6–O5) 10%	$\nu(\text{C–I}), \delta(\text{CO}_2)_{\text{sciss}}$
781 сл.	777.3	0.01	(C7–C6) 30%, (O5–C6) 19%, (C7–I10) 15%	$\nu(\text{C–C}), \nu(\text{C–O})$
925 с.	927.4	0.28	(O3–U2) 50%, (O1–U2) 49%	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
1092 сл.	1092.2	0.03	(H8–C7–I10) 41%, (H9–C7–I10) 39%	$\delta(\text{CHI})_{\text{twist}}, \delta(\text{CHI})_{\text{rock}}$
1171 ср.	1181.4	0.09	(H8–C7–H9) 22%, (C6–C7–H9) 17%, (C6–C7–H8) 14%, (O5–C6) 13%	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twist}}, \delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}$
1400 ср.	1396.1	0.41	(H8–C7–H9) 55%, (H8–C7–I10) 13%, (H9–C7–I10) 13%	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sciss}}, \delta(\text{I–C–H})$
1445 с.	1454.9	1.33	(O4–C6–O5) 42%, (C7–C6) 34%	$\nu_s(\text{COO}), \nu_s(\text{C–C}),$ $\delta(\text{CO}_2)_{\text{sciss}}$
1545 с.	1542.7	1.01	(O4–C6) 59%, (O5–C6) 35%	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
2974 сл.	2968.4	0.2	(C7–H9) 50%, (C7–H8) 49%	$\nu_s(\text{C–H})$
3043 сл.	3041.5	0.33	(C7–H8) 50%, (C7–H9) 49%	$\nu_{\text{as}}(\text{C–H})$

**Рис. 4.** Векторы смещения атомов для рассчитанных колебаний. Приведенные числа указывают значения частот ν_p .

$\{C_p^5 = 6, 18, 46, 82, 128\}$, а для Na5 и Na8 $\{C_p^5 = 6, 16, 48, 76, 136\}$. Как видно, все обнаруженные наборы $\{C_p^5\}$ для атомов U и Na в реализующемся каркасе структуры I различаются. Это является следствием ряда причин, важнейшей из которых является специфика кристаллоструктурной роли атомов металла.

Так, если химически идентичные, но кристаллографически разные атомы играют одинаковую роль в организации 3D каркаса, то они могут оказаться топологически эквивалентными в структуре вещества, что проявляется в совпадении их наборов $\{C_p^5\}$. Наглядным примером такого рода могут служить

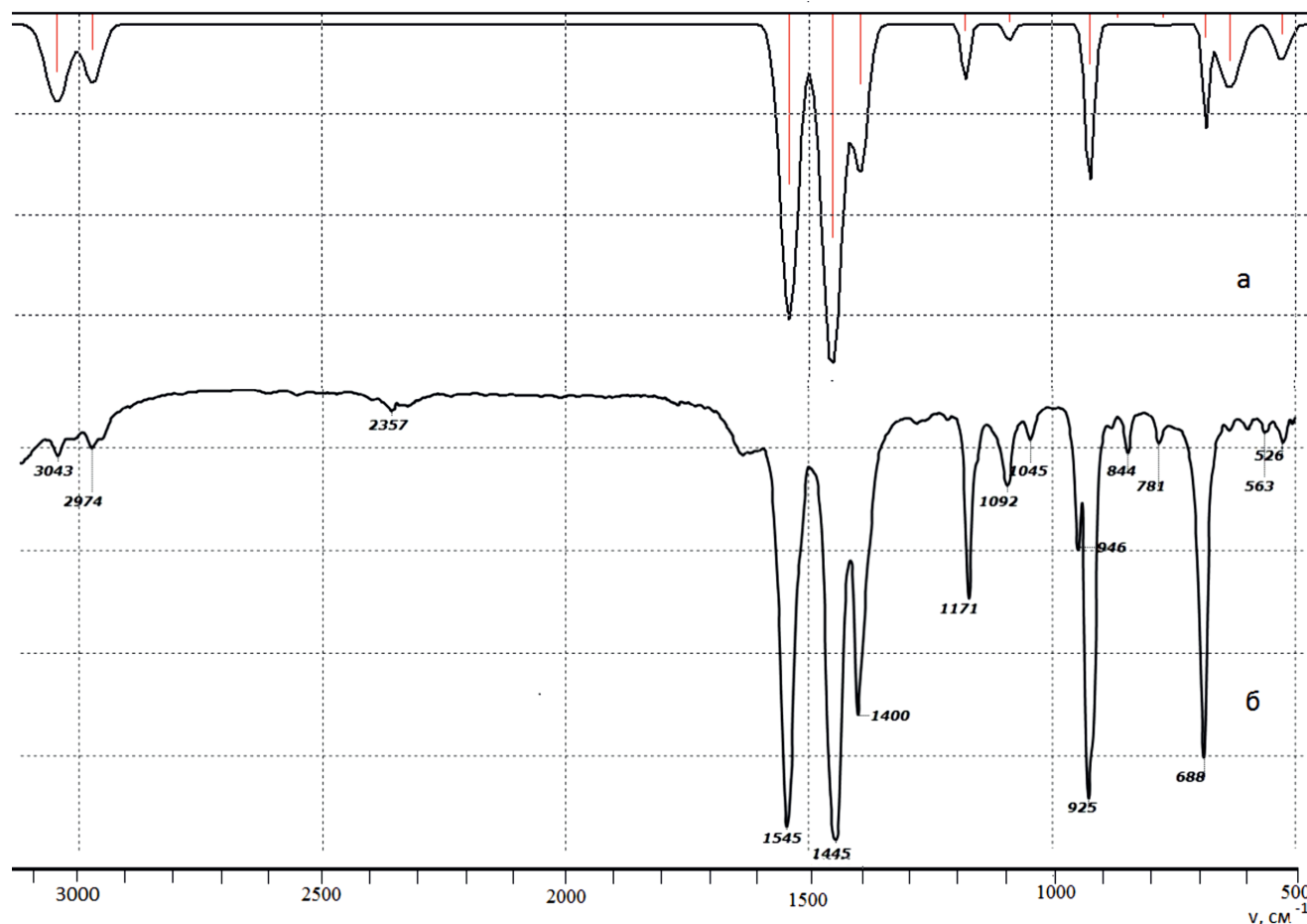


Рис. 5. Теоретический (а) и экспериментальный (б) ИК-спектры $\text{NaUO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3$. Отрезки красного цвета отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

атомы Na2 и Na7, которые имеют одинаковый состав и форму КП – NaO_3I , и, как следствие, одинаковые наборы $\{C_p^5\}$.

Другим примером могут служить атомы U1 и U5, для которых наборы $\{C_p^5\}$ идентичны. Детальный анализ, проведенный с помощью молекулярных ПВД, показал, что ионы UO_2^{2+} , в составе которых присутствуют именно U1 или U5, принимают участие в образовании относительно прочных галогенных связей $\text{C} \cdots \text{I} \cdots \text{O} = \text{U}$. В таких связях $d(\text{I} \cdots \text{O}) \approx 3.14\text{--}3.44 \text{ \AA}$ составляет от 89.7 до 98.3% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [19], а телесный угол Ω , под которым грань O/I «видна» из ядра атома I или O, лежит в диапазоне 14–10% от полного телесного угла, равного 4π ср. При этом угол $\text{C} \cdots \text{I} \cdots \text{O}$ находится в диапазоне $150^\circ\text{--}152^\circ$, а общая грань ПВД атомов, образующих контакт $\text{I} \cdots \text{O}$, является гранью седьмого ранга (рис. 2 [20]). Отметим, что в I, как и в ряде других соединений U(VI) с ароматическими [1, 2] или алифатическими иодсодержащими карбоксилат-ионами [3, 4], в галогенных связях $\text{Y} \cdots \text{I} \cdots \text{C}$ в роли акцептора Y выступает один из двух атомов кислорода иона уранила.

Одним из следствий образования связей $\text{U}=\text{O} \cdots \text{I} \cdots \text{C}$ является потенциальная неравноплечность иона уранила. Однако различие длин связей $\text{U}=\text{O}$ в ионах уранила, участвующих в галогенных связях, невелико и поэтому в пределах 3σ они обычно совпадают. Так, в I для атомов U1 или U5 различие длин связей $\text{U}=\text{O} \leq 0.030 \text{ \AA}$, а 2σ для них равно $0.034 \text{ \AA}$ (табл. 2).

Для интерпретации частот колебаний в ИК спектре I с помощью программы IR-spectr-3.1 [21], созданной авторами с использованием алгоритмов, описанных в [22], осуществлен полуэмпирический расчет колебательного спектра. Для построения колебательной модели были выбраны ион уранила и моноиодацетатная группа одного из фрагментов $\text{UO}_2(\text{mia})_3^-$, включающего атомы U4 и I12. Нумерация всех атомов в группировке, выбранной для расчета ИК спектра, приведена на рис. 3.

В табл. 4 приведены рассчитанные частоты ν_p , интенсивности $(D/\text{\AA})^2$, распределение потенциальной энергии колебаний (РПЭ, %), экспериментальные частоты ν_e и их отнесение.

На рис. 4 показаны формы колебаний иодацетатной и уранильной групп для каждой рассчитанной частоты.

На основании рассчитанных частот и интенсивностей была построена теоретическая спектральная кривая. При ее построении полуширины полос поглощения определялись из экспериментального спектра поглощения. Сопоставление теоретической и экспериментальной спектральных кривых приведено на рис. 5.

Наблюдаемое хорошее согласие теоретического ИК спектра с экспериментальным позволяет провести отнесение полос поглощения экспериментального спектра (табл. 4). Как следует из расчета, при 3043 и 2974 см^{-1} проявляются высоко характеристические антисимметричные и симметричные валентные колебания связей С–Н моноиодацетатной группы. Согласно полученным данным, сильная полоса поглощения в экспериментальном спектре с пиком 1545 см^{-1} относится к антисимметричному валентному колебанию –СОО карбоксильной группы. Интенсивная полоса в области 1445 см^{-1} спектра формируется взаимодействием симметричных валентных колебаний группы –СОО, связей С–С и деформационного ножничного колебания –СО₂. Как следует из расчета, полоса средней интенсивности при 1400 см^{-1} экспериментального спектра соответствует деформационному ножничному колебанию угла –СН₂ с небольшим вкладом от деформационных колебаний углов I–С–Н. Согласно теоретическому расчету, две полосы средней интенсивности с частотами 1172 и 1095 см^{-1} соответствуют деформационным верному и крутильному колебаниям с участием групп СН₂ и СНI. Полоса с частотой 925 см^{-1} экспериментального спектра соответствует антисимметричному валентному колебанию связей U–O уранильной группы. Как показывает расчет, полоса спектра с частотой 781 см^{-1} сформирована комбинацией валентных колебаний связи С–С и двух связей С–О с почти одинаковыми вкладами. Сильная полоса экспериментального спектра с частотой 688 см^{-1} формируется колебанием связи С–I с небольшим участием ножничного колебания –СО₂. Слабая полоса с частотой 620 см^{-1} возникает вследствие маятникового деформационного колебания связей С–Н. Слабая полоса с частотой 526 см^{-1} отвечает ножничному деформационному колебанию группы –СО₂.

Данные о структуре кристаллов I могут служить наглядной иллюстрацией пятого правила Полинга (правило экономичности или парсимонии) [23], которое на примере диссимметризации карбоксилат-ионов при переходе от Na[UO₂(CH₃COO)₃] (II) к Na[UO₂(CH₂ICOO)₃] (I) показывает, что число кристаллохимически неэквивалентных компонентов структуры стремится к оптимальному минимуму.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что именно благодаря появлению в составе

ацетат-ионов атомов иода анионы mīa получили возможность образовывать в структуре I не только связи Na–O, но и связи Na–I (рис. 1). Кроме того, ионы mīa могут также образовать галогенные связи C–I...O=U, в которых роль акцептора играет один из двух атомов кислорода иона уранила (рис. 2). В итоге, несмотря на идентичный стехиометрический состав, кристаллы Na[UO₂(L)₃] в зависимости от природы L (ацетат II или моноиодацетат I) существенно различаются строением. Так, при переходе от II к I симметрия кристаллов понижается от кубической (пространственная группа P2₁3) до моноклинной (пространственная группа P2₁), при этом число формульных единиц в элементарной ячейке увеличивается в 4 раза (от 4 до 16). Количество кристаллографически независимых атомов в ячейке растет от 11 до 200, в том числе атомов U (или Na) – от 1 до 8, а вместо одного кристаллографически независимого ацетат-иона в II в структуре I присутствует 24 кристаллографически разных иона mīa. Отметим, что подавляющее большинство из них координированы к атомам U и Na только двумя атомами кислорода и реализуют такой же бидентатный тип координации B²¹–4, как и ацетат-ионы в структуре II. Всего два из четырех оставшихся ионов mīa (именно они участвуют в образовании связей Na–I) в соответствии обозначениями [14] проявляют по отношению к атомам U и Na тридентатный тип координации T¹²–45 (IO₂) (рис. 1). Указанные различия отражаются и на рассмотренных выше особенностях координационных последовательностей в 3D каркасах, которые реализуются в структурах II и I. Именно в соответствии с правилом экономичности Полинга только небольшая часть ионов mīa (2 из 24 возможных разновидностей) участвует в образовании связей Na–I в структуре I.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 122011300061–3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalaj M., Carter K.P., Cahill C.L. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2017. V. 73. P. 234. <https://doi.org/10.1107/S2052520617001639>
2. Carter K.P., Kalaj M., McNeil S., Kerridge A., Schofield M.H., Ridenour J.A., Cahill C.L. // 2021. Vol. . P. 1128. <https://doi.org/10.1039/D0QI01319F>

3. *Сережкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н.* // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 11. С. 1581 (*Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. № 11. P. 1769. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600915>).
4. *Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Митина Д.С., Сережкин В.Н.* // *Радиохимия*. 2022. Т. 64. № 6. С. 521 (*Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Mitina D.S., Serezhkin V.N.* // *Radiochemistry*. 2022. Vol. 64. № 6. P. 685. DOI: 10.1134/S1066362222060030).
5. *Zachariasen W.H., Plettinger H.A.* // *Acta Crystallogr.* 1959. Vol. 12. P. 526.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть 2. Пер. с фр. М.: Химия, 1969. 1206 с.
7. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2007.
8. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. Part 1. P. 3.
9. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3.
10. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218
11. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *ЖНХ*. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
12. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu.* // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2009. Vol. 65. Part 1. P. 45.
13. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // *Appl. Solid State Chem.* 2018. № 2. P. 2. DOI: 10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
14. *Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S., Fedoseev A.M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N.* // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 4210.
15. *Templeton D.H., Zalkin A., Ruben H., Templeton L.K.* // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 1985. Vol. 41. P. 1439.
16. *Navaza A., Charpin P., Vigner D., Heger G.* // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 1991. Vol. 47. P. 1842.
17. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2022.
18. *O'Keffe M.* // *Z. Kristallogr.* 1995. Vol. 210. № 12. P. 905. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
19. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. № 3. P. 441.
20. *Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // *ЖФХ*. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817 (*Shevchenko A.P., Serezhkin V.N.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2004. Vol. 78. № 10. P. 1598).
21. *Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Лосев В.Ю.* Колебательная спектроскопия неорганических соединений. Самара: Самарский ун-т, 2009. 132 с.
22. *Грибов Л.А., Дементьев В.А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
23. *Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С.* Общая кристаллохимия. СПбУ, 2018. С. 114.

Structure and IR Spectroscopic Study of Sodium Tris(monoiodacetato)uranylate**V. N. Serezhkin^a, M. S. Grigoriev^b, D. S. Mitina^a, V. Yu. Losev^a, and L. B. Serezhkina^{a*}**^a Samara National Research University, ul. Akademika Pavlova 1, Samara, 443011, Russia^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, str. 4, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Received February 11, 2024; revised April 1, 2024; accepted April 8, 2024

Synthesis, X-ray diffraction and IR spectroscopic studies of $\text{NaUO}_2(\text{mia})_3$ (**I**) crystals were carried out, where mia is the monoiodoacetate ion CH_2ICOO^- . Uranyl-containing complexes $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ in the structure correspond to the crystal chemical formula $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, where $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. Using coordination sequences, we analyzed the features of the 3D framework, which is realized in the structure of crystals of **I** and contains 8 crystallographically nonequivalent U or Na atoms. A semiempirical calculation and comparison of the calculated and experimental vibration frequencies in the IR spectrum of **I** were carried out.

Keywords: uranyl, iodoacetates, complexes, crystal structure, Voronoi–Dirichlet polyhedra, IR spectra