

Обзорная статья

УДК 548.735:541.49:546.791.6-381'131

DOI: 10.31857/S0869769825030158

EDN: POENGQ

Структурная химия комплексных соединений UO_2Cl_2 с нейтральными донорными лигандами (обзор)¹

Р.Л. Давидович

Рувен Лейзерович Давидович

доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Аннотация. Систематизированы и обсуждены кристаллические структуры комплексных соединений UO_2Cl_2 с нейтральными лигандами, содержащими донорные атомы O, N, S и C, изученных монокристалльным методом рентгеноструктурного анализа. Определены кристаллохимические особенности строения разнолигандных комплексных соединений $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ в зависимости от отношения числа атомов Cl к числу донорных атомов O, N, S и C координированных лигандов в соединении. В разнолигандных комплексных соединениях $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ при отношении $2\text{Cl} : \text{O}$, $2\text{Cl} : 3\text{O}(\text{N})$ и $\text{Cl} : 4\text{O}$ координационный полиэдр шестивалентного атома урана в структуре имеет пентагонально-бипирамидальное строение. Атомы кислорода уранильной группы сосредоточены на вертикальной оси пентагональной бипирамиды, перпендикулярно экваториальной плоскости полиэдра, в которой расположены пять атомов координированных лигандов. При отношении $2\text{Cl} : 2\text{O}$ (N, S, C) в разнолигандных комплексных соединениях $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ атомы урана образуют тетрагонально-бипирамидальные полиэдры (искаженные октаэдры) с уранильными группами в аксиальных вершинах, атомами хлора и донорными атомами лигандов в экваториальной плоскости. В небольшой группе разнолигандных соединений $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ с отношением $2\text{Cl} : 4\text{N}$ реализуются гексагонально-бипирамидальные полиэдры атомов U с атомами Cl и N в экваториальной плоскости и нелинейной группой UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2) 161.81(11)–168.3(3)^\circ$).

Ключевые слова: уранил, хлор, кислород, азот, донорный атом, структура, пентагональная бипирамида, тетрагональная бипирамида

Для цитирования: Давидович Р.Л. Структурная химия комплексных соединений UO_2Cl_2 с нейтральными донорными лигандами (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 3. С. 170–193.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769825030158>

¹ В авторской редакции.

© Давидович Р.Л., 2025

Structural chemistry of UO_2Cl_2 complexes with neutral donor ligands (review)

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher, Professor

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Abstract. The crystal structures of UO_2Cl_2 complexes with neutral ligands, containing O, N, S and C donor atoms, studied by single-crystal X-ray diffraction analysis have been systematized and discussed. The crystal chemical features of the structure of mixed-ligand complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ were determined depending on the ratio of the number of Cl atoms to the number of donor atoms O, N, S and C of coordinated ligands in the compound. In the mixed-ligand complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ at the ratios $2\text{Cl} : \text{O}$, $2\text{Cl} : 3\text{O}(\text{N})$ and $\text{Cl} : 4\text{O}$, the coordination polyhedron of the hexavalent uranium atom in the structure has a pentagonal-bipyramidal structure. The oxygen atoms of the uranyl group are located on the vertical axis of the pentagonal bipyramid, perpendicular to the equatorial plane of the polyhedron, in which five atoms of coordinated ligands are located. At the ratio $2\text{Cl} : 2\text{O}$ (N, S, C) in mixed-ligand complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ uranium atoms form tetragonal bipyramidal polyhedra (distorted octahedra) with uranyl groups in the axial vertices, chlorine atoms and donor ligand atoms in the equatorial plane. In a small group of mixed-ligand compounds $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ with a $2\text{Cl} : 4\text{N}$ ratio, hexagonal-bipyramidal polyhedra of U atoms with Cl and N atoms in the equatorial plane and a nonlinear group UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2) 161.81(11)–168.3(3)^\circ$) was established.

Keywords: uranyl, chlorine, oxygen, nitrogen, donor atom, structure, pentagonal bipyramid, tetragonal bipyramid

For citation: Davidovich R.L. Structural chemistry of UO_2Cl_2 complexes with neutral donor ligands (review). *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(3):170–193. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769825030158>

Введение

Группа UO_2^{2+} образует с ионом Cl^- два типа комплексных соединений: хлоридные комплексные соединения $\text{M}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$, содержащие тетрагонально-бипирамидальные (искаженные октаэдрические) изолированные комплексные анионы $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, и разнолигандные комплексные соединения, в состав которых помимо хлориолигандов входят как нейтральные, так и ацидолиганды, содержащие донорные атомы O, N, S и C.

Среди структурно исследованных разнолигандных хлоридных комплексных соединений уранила наиболее полно представлены кристаллические структуры комплексных соединений, образованных UO_2Cl_2 с нейтральными донорными лигандами, которые рассмотрены и проанализированы в настоящей обзорной статье.

Сначала рассмотрены кристаллические структуры UO_2Cl_2 и его кристаллогидраты. Кристаллические структуры разнолигандных комплексных соединений UO_2Cl_2 с нейтральными лигандами рассмотрены по мере увеличения отношения числа атомов Cl к числу донорных атомов координированных лигандов в соединении.

1. Соединение UO_2Cl_2 и его кристаллогидраты

Хлоридное безводное соединение уранила UO_2Cl_2 с молекулами H_2O образует два типа кристаллогидратов: моногидрат $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тригидрат $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.1. $\text{UO}_2\text{Cl}_2, \text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура безводного UO_2Cl_2 порошковым дифракционным методом исследована в ряде ранних работ (см. ссылки в [1]). Полученные порошкограммы UO_2Cl_2 и их интерпретация в этих работах значительно отличались. Достоверные данные были получены в [2], в которой порошковым дифракционным методом исследованы кристаллические структуры UO_2Cl_2 , $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Полученные дифракционным методом с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения порошкограммы исследованных соединений были индцированы, что позволило определить их симметрию и пространственную группу (далее пр. гр.).

Соединение UO_2Cl_2 кристаллизуется в ромбической системе, пр. гр. $Pnma$ с параметрами: $a = 5,725(1)$, $b = 8,409(2)$, $c = 8,720(2)$ Å, $Z = 4$. Структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклинная, пр. гр. $P2_1/m$: $a = 5,836(3)$, $b = 8,563(3)$, $c = 5,566(2)$ Å, $\beta = 97,70(3)^\circ$, $Z = 2$. Кристаллы $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ромбические, пр. гр. $Pnma$: $a = 12,738(5)$, $b = 10,495(5)$, $c = 5,547(2)$ Å, $Z = 4$.

Положение атомов U и Cl в исследованных структурах было определено из порошковых данных трехмерным синтезом Паттерсона, а локализация атомов O определена из геометрических соображений. Установлены мотивы строения исследованных соединений, имеющих пентагонально-бипирамидальное строение с группами UO_2^{2+} , практически перпендикулярными экваториальным плоскостям, в которых расположены 6 донорных атомов лигандов: 4 атома хлора в структурах UO_2Cl_2 и $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2 атома хлора в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Оценены длины связей U–Cl в исследованных соединениях, равные 2,64 Å. В структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ расстояния U–O приняты равными 2,4–2,6 Å. Найденная в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ длина связи U–O 1,95(1) Å является меньше нормального расстояния для такой связи в ~2,5 Å. Исходя из найденного значения для молекулы H_2O в $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, автор [2] заключил, что это соединение не является настоящим гидратом.

1.2. UO_2Cl_2 (нейтронографическое исследование)

В [1] кристаллическая структура UO_2Cl_2 исследована нейтронографическим дифракционным порошковым методом с целью уточнения структуры и позиции атомов, образующих структуру. Найденные из нейтронографической дифракционной порошкограммы параметры элементарной ячейки и пр. гр. UO_2Cl_2 находятся в согласии с данными, полученными в [2] рентгеновским дифракционным методом. Положение атомов U в структуре UO_2Cl_2 , исследованной нейтронографическим методом, соответствует данным рентгеновского метода, а позиции атомов кислорода и хлора по сравнению с соответствующими данными рентгеновского метода отличаются на 0,56 и 0,16 Å соответственно.

По данным нейтронографического исследования координационный полиэдр атома U(VI) в структуре UO_2Cl_2 является пентагональной бипирамидой с уранильными атомами кислорода O(1) и O(2) в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды образуют четыре атома Cl и атом кислорода. Пентагональные плоскости, деля общее ребро Cl–Cl, образуют цепи, параллельные оси b . Связи в структуре

в направлениях осей a и c достигаются посредством обобществления атома O(1) между соседними полиэдрами. Атом O(1) выполняет двойную роль, являясь апикальным атомом кислорода в одной пентагональной бипирамиде и экваториальным атомом кислорода в соседней бипирамиде.

В незначительно отличающейся от 180° группе UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$ $178,8(8)^\circ$) длины связей $\text{U}=\text{O}$ равны $1,78(2)$ и $1,73(1)$ Å. Более длинное расстояние атома U с атомом O(1) обусловлено двойной ролью атома O(1). В экваториальной плоскости координационного полиэдра структуры UO_2Cl_2 расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ составляют $2,73(1)\times 2$, $2,75(2)\times 2$ Å, а длина связи $\text{U}-\text{O}(1)$ равна $2,52(2)$ Å. Углы в экваториальной плоскости полиэдра ($71,9(2)-72,4(2)^\circ$) близки к 72° – идеальному углу пятиугольника, а углы $\text{O}-\text{U}-\text{Cl}$ близки к 90° . Кристаллическая структура UO_2Cl_2 существенно отличается от структуры UO_2F_2 [3], что обусловлено различием в размере атомов Cl и F.

1.3. $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нейтронографическое исследование)

В разделе 1.1. настоящего сообщения отмечалось, что в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, исследованной рентгеновским дифракционным порошковым методом, длина связи $\text{U}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ равна $1,95(1)$ Å, что меньше нормального расстояния для такой связи в $\sim 2,5$ Å.

С целью устранения указанной неопределенности и уточнения кристаллическая структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ была повторно исследована нейтронографическим дифракционным порошковым методом [4]. Все линии на полученной нейтронодифракционной порошкограмме $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут быть объяснены на основе элементарной ячейки соединения, полученной рентгеновским дифракционным порошковым методом [2], и пространственных групп $P2_1/m$ или $P2_1$.

При уточнении методом наименьших квадратов позиции 15 линий на нейтронной порошкограмме $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ были получены следующие параметры элементарной ячейки соединения: $a = 5,828(2)$, $b = 8,534(2)$, $c = 5,557(2)$ Å, $\beta = 97,75^\circ$, $Z = 2$.

Координационным полиэдром атома U в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является пентагональная бипирамида. Координированный двумя атомами кислорода в аксиальных позициях пентагональной бипирамиды атом U образует группу UO_2^{2+} , практически перпендикулярную экваториальной плоскости полиэдра, в которой расположены четыре атома Cl и атом кислорода O(3) координированной молекулы H_2O . Соединяясь ребрами $\text{Cl}-\text{Cl}$ экваториальных плоскостей, полиэдры атомов U образуют бесконечные цепи, сходные с бесконечными бипирамидальными цепями в структуре UO_2Cl_2 , исследованной нейтронографически [1].

В координационном полиэдре атома U группа UO_2^{2+} практически линейна ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $179(2)^\circ$). Длины связей $\text{U}=\text{O}(1)$ и $\text{U}=\text{O}(2)$ равны $1,70(3)$, $1,74(3)$ Å, в отличие от соответствующих длин связей $\text{U}=\text{O}$ ($1,78(2)$, $1,73(1)$ Å) в структуре UO_2Cl_2 , в которой атом O(1) является одновременно атомом кислорода уранильной группы и атомом кислорода экваториальной плоскости соседнего полиэдра. Длины мостиковых связей $\text{U}-\text{Cl}$ ($2,75(2)\times 2$, $2,80(2)\times 2$ Å) практически такие же, как соответствующие длины мостиковых связей $\text{U}-\text{Cl}$ ($2,73(1)\times 2$, $2,75(2)\times 2$ Å) в структуре UO_2Cl_2 . Атом кислорода O(3) координированной молекулы H_2O отстоит от атома U на расстояние $2,46(3)$ Å, что находится в согласии с предположенными длинами связей $\text{U}-\text{H}_2\text{O}$ в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,4-2,6$ Å) [2].

В структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ координированная молекула H_2O разупорядоченна поровну между двумя положениями разупорядоченности. Одна в зеркальной плоскости, с половинными атомами водорода H(1) и H(2), образующими слабые водородные связи с атомами кислорода O(1) и O(2) уранильной группы ($\text{O}(3)\cdots\text{O}(1)$

3,00(6) Å, $\angle$ O(3)–H(1)···O(1) 171(6)° и O(3)···O(2) 2,87(5) Å, $\angle$ O(3)–H(2)···O(2) 174(8)°, и вторая в плоскости, нормальной к зеркальной плоскости с половинными атомами водорода H(3) и H(3)', образующими слабые водородные связи с атомами хлора O(3)···Cl 3,32(3) Å, $\angle$ O(3)–H(3)···Cl 161(6)°.

2. Соединения с отношением 2Cl : 3O

Исследованы кристаллические структуры ряда комплексных соединений UO_2Cl_2 с O-донорными лигандами, в которых отношение числа атомов Cl к числу атомов O равно 2Cl : 3O.

2.1. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3]$

Соединение $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ было получено по реакции между избытком ClSiMe_3 и $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ в тетрагидрофуране (THF). Кристаллическая структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ принадлежит к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 6,8225(4)$, $b = 16,791(1)$, $c = 15,6088(9)$ Å, $\beta = 92,893(1)^\circ$, $Z = 4$ [5]. Структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ образована мономерными комплексами (рис. 1). Атом урана в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ координирован в пентагонально-бипирамидальной конфигурации с двумя аксиальными атомами кислорода, тремя лигандами THF и двумя несмежными атомами Cl ($\angle$ Cl(2)–U(1)–Cl(1) 143,06(8)°), образующими экваториальную плоскость полиэдра (см. рис. 1).

В структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ уранильная группа несколько отличается от линейной, угол O(1)=U=O(2) равен 176,2(3)°. Расстояния U=O(1) и U=O(2) одинаковые и равны 1,766(6), 1,765(6) Å соответственно. Близкие значения имеют длины связей U–Cl (2,687(2), 2,698(2) Å) и U–O_{THF} (2,443(6), 2,464(5), 2,467(6) Å) в экваториальной плоскости координационного полиэдра. Расстояния U–Cl в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ несколько меньше соответствующих расстояний U–Cl в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что обусловлено участием атомов Cl в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мостиковых связях, а длины связей U–O_{THF} практически такие же, как длина связи U–O с атомом O координированной молекулы H_2O [4].

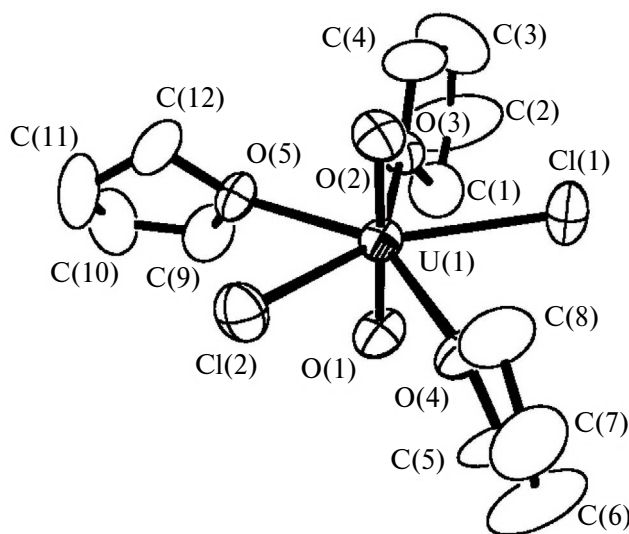


Рис. 1. Строение молекулярного комплекса $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3]$ в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ [5]

Одна из молекул тетрагидрофурана, координированная атомом U в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$, лабильна. Элементный анализ кристаллов $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$, высушенных либо в инертной атмосфере в боксе, либо в вакууме, указывает на присутствие в соединении только двух молекул THF, приходящихся на хлорид уранила.

2.2. $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$

Исследование взаимодействия иона уранила с биологическими лигандами имеет значение для понимания роли миграции радионуклидов в биосфере и разработки новых, эффективных фармацевтических препаратов для удаления радиотоксичных элементов из организма человека. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения хлорида уранила с биологически активным лигандом – глицином состава $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$ описаны в работе [6].

Соединение $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$ синтезировано взаимодействием в растворе метанола дигидрата ацетата уранила, глицина, гидроксилamina и NaOH с последующим упариванием раствора. Кристаллическая структура $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$ моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$: $a = 6,231(3)$, $b = 15,584(7)$, $c = 11,605(5)$ Å, $\beta = 103,25(1)^\circ$, $Z = 4$. В структуре $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$ атом U имеет искаженную пентагонально-бипирамидальную координацию (рис. 2). Расположенные в аксиальных вершинах бипирамиды атомы кислорода вместе с атомом урана образуют группу UO_2^{2+} , которая перпендикулярна экваториальной плоскости полиэдра. Три координированных атома O от бидентатной и монодентатной карбоксилатных групп двух лигандов глицина и два атома Cl формируют экваториальную плоскость. Молекулы глицина находятся в цвиттер-ионной форме, что обеспечивает нейтральность исследованного комплекса.

В полиэдре атома U группа UO_2^{2+} незначительно отличается от линейности ($\angle \text{O}(5)=\text{U}=\text{O}(6)$ $176.8(2)^\circ$), длины связей $\text{U}=\text{O}$ одинаковые и равны $1,771(5)$ и $1,777(5)$ Å. Два атома Cl в экваториальной плоскости полиэдра расположены в диспозиции по отношению друг к другу с углом связи $\text{Cl}(2)-\text{U}-\text{Cl}(1)$ $82,56(6)^\circ$ и длинами связей $\text{U}-\text{Cl}$ $2,6866(18)$, $2,6942(19)$ Å, которые по величине такие же, как соответствующие длины связей $\text{U}-\text{Cl}$ в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ [5]. Расстояния от атома U до координированных атомов O молекул глицина в экваториальной плоскости полиэдра составляют $2,337(5)$, $2,487(5)$ и $2,516(5)$ Å.

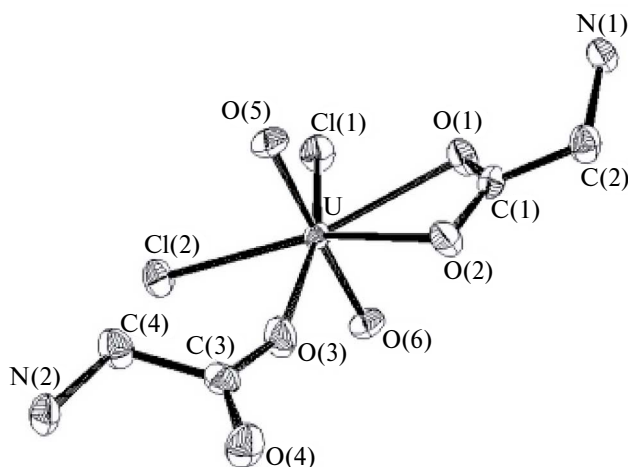


Рис. 2. Строение молекулярного комплекса $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$ в структуре $\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2$ [6]

Наименьшее расстояние U—O в экваториальной плоскости полиэдра (2,337(5) Å) соответствует длине связи атома U с карбоксилатным атомом O(3) монодентатно координированной карбоксилатной группы лиганда.

Длины связей C(1)—O(1) и C(1)—O(2) в карбоксилатной группе лиганда глицина C(1)O(1)O(2), координированной бидентатно к атому U, равны 1,258(8) и 1,247(9) Å, а длины связей C(3)—O(3) и C(3)—O(4) в карбоксилатной группе лиганда C(3)O(3)O(4), координированной монодентатно к атому U, составляют 1,274(8) и 1,228(8) Å. В работе [6] исследованы также ИК и ЯМР спектры синтезированного соединения $[\text{UO}_2(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$.

2.3. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{CNHCHO}\}_3]$

Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{CNHCHO}\}_3]$ получено упариванием раствора UCl_4 -*N*-tert-бутилформамида в течение нескольких дней. Структура $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{CNHCHO}\}_3]$ молекулярного типа. Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{CNHCHO}\}_3]$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbca* с параметрами: $a = 12,793(3)$, $b = 18,306(6)$, $c = 21,275(5)$ Å, $Z = 8$ [7]. Атом U имеет пентагонально-бипирамидальную геометрию с почти линейной ($\angle \text{O}(1-1)=\text{U}=\text{O}(1-2)$ 176,9(6)°) уранильной группой, в которой длины связей U=O одинаковые, составляющие 1,77(1), 1,77(2) Å. Экваториальная плоскость полиэдра не совсем планарная. Она образована двумя атомами Cl с длинами связи 2,719(6) и 2,779(5) Å и углом связи Cl(1)—U—Cl(2) 147,4(2)° и тремя атомами O трех координированных лигандов *N*-tert-бутилформамида с длинами связей U—O 2,44(1), 2,39(1) и 2,38(1) Å. В координированных лигандах *N*-tert-бутилформамида длины связей C(10)—O(1) составляют 1,28(3), 1,23(3), 1,27(3) Å.

2.4. $\text{UO}_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2-(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO})$

В работе [8] синтезированы и структурно исследованы шесть координационных соединений уранила с бетаином. В четырех из них содержатся атомы Cl в различном отношении к группе UO_2^{2+} , и лишь одно из них является комплексным соединением UO_2Cl_2 .

Соединение $\text{UO}_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2-(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO})$ было получено добавлением $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ в пробирку, содержащую H_2SO_4 , гидрохлорид бетаина и LiCl, растворенные в H_2O . Кристаллы $\text{UO}_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2-(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO})$ моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$: $a = 9,5606(10)$, $b = 10,8792(12)$, $c = 11,6750(12)$ Å, $\beta = 113,3720(10)^\circ$, $Z = 4$.

Кристаллическая структура $\text{UO}_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2-(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO})$ образована пентагональными бипирамидами уранила, связанными мостиково посредством карбоксильных групп μ_2 -[Bet] цвиттер-ионов с образованием одномерных бесконечных цепей.

Расстояния U=O в уранильной группе соединения, несколько отличающейся от линейной ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(3)$ 177,81(8)°), составляют 1,7661(16), 1,7710(14) Å. Длины мостиковых связей U—O в экваториальной плоскости бипирамид с атомами кислорода карбоксильных групп μ_2 -[Bet] равны 2,3723(16), 2,4360(16) Å. Атом кислорода координированной атомом U молекулы H_2O удален от атома U на расстояние 2,4861(17) Å. Длины связей U—Cl в структуре $\text{UO}_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu_2-(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO})$ (2,7294(7), 2,7477(6) Å) имеют примерно такие же значения, как соответствующие длины связей в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{CNHCHO}\}_3]$ [7], рассмотренной в разделе 2.3.

В мостиковых карбоксилатных группах C(1)O(4)O(5) длины связей C(1)—O(4) и C(1)—O(5) равны соответственно 1,255(2) и 1,249(2) Å. Расстояние между атомами U—U в бесконечной цепи составляет 5,482 Å.

3. Соединения с отношением $2\text{Cl}:2\text{A}(\text{A} = \text{O}, \text{N}, \text{C}, \text{S})$

В ряду структурно исследованных комплексных соединений UO_2Cl_2 с нейтральными донорными лигандами наиболее полно исследованы кристаллические структуры соединений с отношением $2\text{Cl}:2\text{A}$. В этой группе комплексных соединений реализуется тетрагональная бипирамидальная (искаженная октаэдрическая) координация атома $\text{U}(\text{VI})$ с транс- или цисположением координированных лигандов, содержащих донорные атомы O , N , C , S в экваториальной плоскости полиэдра.

3.1. Соединения с отношением $2\text{Cl}:2\text{O}$

3.1.1. β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$

Структура β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ молекулярного типа, образованная дискретными молекулами β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$. Соединение β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$ с параметрами $a = 10,0101(6)$, $b = 10,2589(9)$, $c = 9,2347(8)$ Å, $\alpha = 110,093(6)^\circ$, $\beta = 92,129(6)^\circ$, $\gamma = 78,384(6)^\circ$, $Z = 1$ [9].

Координационный полиэдр атома U в структуре β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ имеет квадратно-бипирамидальное (искаженное октаэдрическое) строение с аксиальной линейной уранильной группой UO_2^{2+} , перпендикулярной экваториальной плоскости. Атом U , лежащий в кристаллографическом центре инверсии, шестикоординирован лигандами в транспозициях. Длины связей $\text{U}=\text{O}$ в линейной уранильной группе ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1') 180,0(0)^\circ$), равны $1,764(9) \times 2$ Å. Расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ с трансрасположенными Cl -лигандами составляют $2,645(5) \times 2$ Å. Длины связей атома U с трансатомами O значительно меньше длин связей $\text{U}-\text{Cl}$ и составляют $2,300(8) \times 2$ Å. В трифенилфосфиноксидных лигандах длины связей $\text{P}-\text{O}(2)$ равны $1,518(8) \times 2$ Å, а расстояния $\text{P}-\text{C}$ составляют $(1,78-1,79) \times 2$ Å. В соединении β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ содержатся короткие межмолекулярные фенил-фенил расстояния ($\text{C}\cdots\text{C}$ 3,50 Å) между соседними комплексами, стабилизирующие структуру.

3.1.2. α -*cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$, β -*trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$

Кристаллическая структура β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$, исследованная в [9] в триклинной пространственной группе, обозначена в [10] как α -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2]$. Авторами [9] не установлено существования *cis*-модификации $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$. В работе [10] приведены результаты структурного исследования *cis*-формы $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$ и новой *trans*-формы, обозначенной β -*trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$, в которой молекулярные комплексы иначе упакованы в структуре, чем молекулы в структуре β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$.

Кристаллы *cis*- и *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$ получены отдельно в качестве промежуточных продуктов из реакции Me_3SiCl с продуктом взаимодействия UF_5 с tppo в ацетонитриле.

Кристаллическая структура *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$ моноклинная, пр. гр. $C2/c$: $a = 17,233(3)$, $b = 12,112(2)$, $c = 17,085(4)$ Å, $\beta = 105,90(2)^\circ$, $Z = 4$. Соединение *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$ также кристаллизуется в моноклинной сингонии, но в пр. гр. $B2_1$ с параметрами: $a = 10,158(11)$, $b = 18,849(17)$, $c = 19,139(14)$ Å, $\beta = 90,4(1)^\circ$, $Z = 4$. В обеих структурах атомы U , имеющие слегка искаженное октаэдрическое строение, окружены двумя уранильными атомами O , двумя атомами Cl и двумя атомами O группы tppo соответственно в молекулах *cis*- и *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tppo})_2$.

В почти линейных уранильных группах $\angle O(1)=U=O(1B)$ ($178,4(2)^\circ$) и $\angle O(1)=U=O(2)$ ($178,6(6)^\circ$) в *cis*- и *trans*- $UO_2Cl_2(tppo)_2$ длины связей $U=O$ равны $1,771(4)\times 2$ и $1,753(12)$, $1,767(12)$ Å соответственно. В экваториальной плоскости полиэдров расстояния $U-Cl$ равны $2,641(2)\times 2$ и $2,673(4)$, $2,657(4)$ Å для *cis*- и *trans*-форм, а координированные атомы O лигандов *tppo* отстоят от атомов U на расстояние $2,340(4)\times 2$ и $2,306(12)$, $2,339(12)$ Å.

Искажения экваториальных плоскостей полиэдров от октаэдрической больше в *cis*-форме благодаря отталкиванию атомов Cl друг от друга, образуя углы $Cl-U-Cl$ $95,1(1)^\circ$ и $(P)O-U-O(P)$ $84,7(1)^\circ$. В *trans*-форме максимальному отклонению экваториальной плоскости от октаэдрической соответствует угол $O(3)-U-Cl(1)$ в $93,9^\circ$.

Кристаллическая структура β -*trans*- $UO_2Cl_2(tppo)_2$ является менее упакованной структурой, чем β -*trans*- $[UO_2Cl_2(PPh_3O)_2]$. Упаковка молекул в структуре β -*trans*- $UO_2Cl_2(tppo)_2$ такова, что атомы P расположены в той же плоскости, что атомы Cl и O группы *tppo*, в то время как в структуре β -*trans*- $[UO_2Cl_2(PPh_3O)_2]$ атомы P расположены в противоположной плоскости. Угол у мостикового атома O ($\angle U-O-P$) трифенилфосфиноксидного лиганда наименьший ($144,5(2)^\circ$) в *cis*-форме, вероятно, из-за стерических препятствий между соседними объемистыми лигандами. Найденные соответствующие значения углов $U-O-P$ в *trans*-форме $UO_2Cl_2(tppo)_2$ ($151,7(8)$, $166,2(8)^\circ$) предположительно являются различными из-за ограничений по упаковке.

3.1.3. $[UO_2Cl_2L_2](L=i-PrC(O)N(i-Pr)_2)$

В работе [11] синтезирована группа комплексных соединений UO_2Cl_2 с алифатическими *N,N*-диалкиламидными нейтральными донорными лигандами ($R'C(O)NR_2$), где $R' = i-Pr$ и $R_2 = i-Pr$, *i*-Bu, *s*-Bu. Кристаллическая структура определена лишь для $[UO_2Cl_2L_2]$ ($L = i-PrC(O)N(i-Pr)_2$) [11].

Соединение $[UO_2Cl_2L_2]$ было получено взаимодействием $UO_2Cl_2 \cdot nH_2O$ с *N,N*-диизопропилизобутирамидом в растворе метанола. Кристаллическая структура $[UO_2Cl_2L_2]$ моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$: $a = 8,5267(4)$, $b = 11,3761(5)$, $c = 13,8153(6)$ Å, $\beta = 96,7450(10)^\circ$, $Z = 2$. Координационным полиэдром атома U в структуре $[UO_2Cl_2L_2]$ является слегка искаженный октаэдр. Расположенный в центре инверсии структуры атом U определяет угол в 180° для всех транслигандов, содержащих трансатомы O, трансдонорные атомы Cl, и карбонильных атомов O, принадлежащих трансамидным лигандам.

В линейной уранильной группе ($\angle O(2)=U=O(2)$ $180,00(12)^\circ$) длины связей $U=O(2)$ равны $1,770(2)\times 2$ Å. Расстояния от атома U до трансатомов Cl в экваториальной плоскости полиэдра, равные $2,6468(8)\times 2$ Å, сравнимы с длинами связей $U-Cl$ в структурах β -*trans*- $[UO_2Cl_2(PPh_3O)_2]$ ($2,645(5)\times 2$ Å) и α -*cis*- $UO_2Cl_2(tppo)_2$ ($2,645(5)\times 2$ Å) (см. разделы 3.1.1, 3.1.2). Трансрасположенные в экваториальной плоскости структуры атомы O *N,N*-диалкиламидных лигандов удалены от атома U на расстояния $2,3151(18)\times 2$ Å. Эти расстояния близки по величине ($2,300(8)\times 2$ Å) к длинам $U-O$ связей в структуре β -*trans*- $[UO_2Cl_2(PPh_3O)_2]$ (см. раздел 3.1.1), в которой лиганд сильно координирован атомом U. В структуре $[UO_2Cl_2L_2]$ длины амидных связей $C(1)-O(1)$ и углов связей $U-O(1)-C(1)$ равны соответственно $1,270(3)\times 2$ Å и $160,83(18)^\circ$.

3.1.4. $[UO_2Cl_2(L_3)_2](L_3=(CH_2)_5NCON(i-Pr)_2)$

Лиганды на основе пиперидина состава $(CH_2)_5NCONR_2$ ($R = CH_3(L1)$, $C_2H_5(L2)$, *i*- $C_3H_7(L3)$) были получены и охарактеризованы в работе [12]. С полученными лигандами были синтезированы 11 комплексных соединений с UO_2Cl_2 ,

UO_2Br_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии. Кристаллические структуры определены для четырех соединений, в том числе и для $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ ($\text{L3} = (\text{CH}_2)_5\text{NCON}(i\text{-Pr})_2$). Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ синтезировано взаимодействием $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с лигандом L3 в растворе метанола.

Структура $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ ромбическая, пр. гр. $Pbca$: $a = 15,2149(6)$, $b = 12,2538(6)$, $c = 16,9457(8)$ Å, $Z = 4$ (рис. 3) [12]. Атом U(VI) , расположенный в центре симметрии структуры, окружен четырьмя атомами O и двумя атомами Cl в слегка искаженной октаэдрической геометрии. Строение координационного полиэдра в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ сходно с октаэдрической геометрией координационных полиэдров в структурах $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = i\text{-PrC}(\text{O})\text{N}(i\text{-Pr})_2$) [11] и $\beta\text{-trans-}[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ [9].

Атомы O , занимающие транспозиции в полиэдре, вместе с атомом U образуют линейную группу UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(2)=\text{U}=\text{O}(2)$ 180.0°) с длинами связей $\text{U}=\text{O}(2)$, равными $1,739(8) \times 2$ Å. Два атома O двух пиперидин карбоксамидных лигандов вместе с двумя атомами Cl образуют квадратную экваториальную плоскость полиэдра.

Расстояния $\text{U}-\text{O}_{(\text{ам})}$ ($2,322(10) \times 2$ Å) в экваториальной плоскости полиэдра структуры практически сравнимы с соответствующими длинами связей $\text{U}-\text{O}$ ($2,3151(18) \times 2$ Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ [11], а длины связей $\text{U}-\text{Cl}$ ($2,683(5) \times 2$ Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ несколько больше соответствующих длин связей в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$. Длины связей $\text{C}(1)-\text{O}(2)$ в структурах $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ и $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ [12] практически, равны $1,262(16) \times 2$ и $1,270(3) \times 2$ Å. Близкие значения в сравниваемых структурах имеют и углы связей $\text{U}-\text{O}(2)-\text{C}(1)$ и $\text{U}-\text{O}(1)-\text{C}(1) - 154,9(11) \times 2$ и $160,83(18) \times 2^\circ$.

3.1.5. $\text{UO}_2\text{Cl}_2(2\text{L}_1)(\text{L}_1 = \text{Et}_2\text{-}i\text{-Bu}_2\text{N}_2\text{CO})$

Работа [13] посвящена синтезу экстрагента тетраалкилмочевины, проявляющего высокую селективность по урану в присутствии мешающих ионов тория и других лантаноидов из азотнокислой среды, и применению соединения в качестве

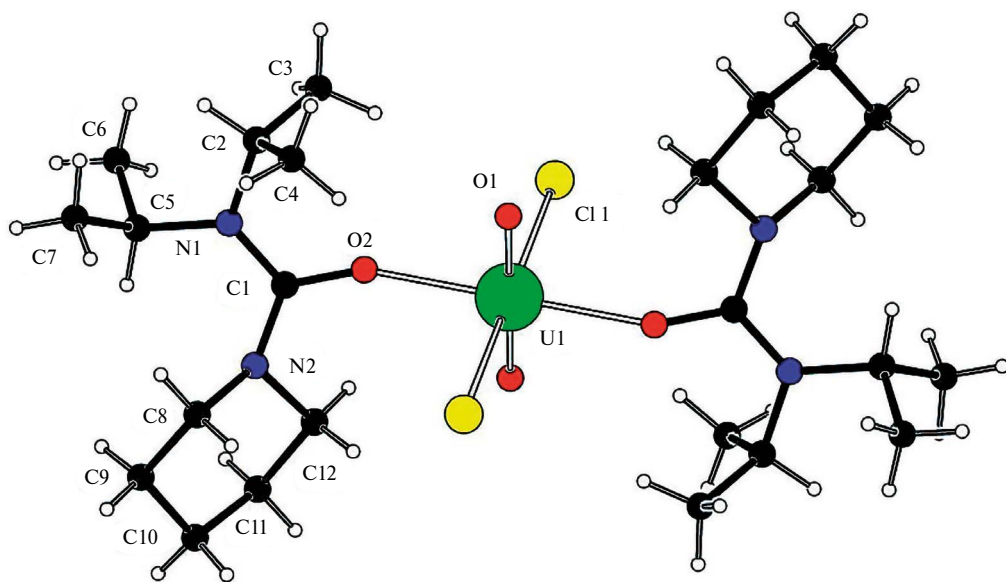


Рис. 3. Строение молекулярного комплекса $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{L3})_2]$ ($\text{L3} = (\text{CH}_2)_5\text{NCON}(i\text{-Pr})_2$) в структуре $\{\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2\}$ [10]

лиганда для получения комплексных соединений с хлоридом, бромидом и нитратом уранила, исследованию их кристаллической структуры и свойств.

Синтез лиганда *N,N*-диэтил-*N',N'*-диизобутилмочевины, обозначенного L1, проводили путем добавления к диизобутиламину и триэтиламину в растворе бензола эквимольного количества растворенного в бензоле *N,N*-диэтилкарбамоил хлорида с последующим испарением полученного раствора.

Комплексное соединение $\text{UO}_2\text{Cl}_2(2\text{L}_1)$ получено добавлением двух эквивалентов лиганда *N,N*-диэтил-*N',N'*-диизобутилмочевины (L1) к $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворе метанола. Аналогичным образом получены комплексные соединения с бромидом и нитратом уранила.

Кристаллическая структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2(2\text{L}_1)$ моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$: $a = 9,1746(2)$, $b = 14,7815(3)$, $c = 13,3902(3)$ Å, $\beta = 98,738(2)^\circ$, $Z = 2$. Расположенный в центре инверсии структуры атом U искаженно октаэдрически окружен четырьмя атомами O и двумя Cl-лигандами. Два атома O, расположенные в апикальных вершинах полиэдра, принадлежат линейной группе UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180,0(2)^\circ$) с длинами связей $\text{U}=\text{O}(1)$ $1,762(6) \times 2$ Å. Амидные атомы кислорода ($\text{O}_{(\text{ам})}$) двух лигандов L1 и два атома Cl образуют квадратную экваториальную плоскость координационного полиэдра. В исследованной структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(2\text{L}_1)$ расстояния U–Cl в экваториальной плоскости полиэдра ($2,663(3) \times 2$ Å) несколько больше, а длины связей U–O ($2,264(6) \times 2$ Å) существенно меньше соответствующих длин связей U–Cl ($2,6468(8) \times 2$ Å) и U–O ($2,3151(18) \times 2$ Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, указывая, что группа UO_2^{2+} в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(2\text{L}_1)$ образует с лигандами *N,N*-диэтил-*N',N'*-диизобутилмочевины (L1) более сильные связи по сравнению с донорными лигандами (*i*-PrC(O)N(*i*-Pr)₂) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, имеющей сходный структурный мотив [11] (см. раздел 3.1.3).

Длины амидных связей C(1)–O(2) $1,285(9) \times 2$ Å и углов связей U–O(2)–C(1) $167,7(6)^\circ$ в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(2\text{L}_1)$ имеют характерные значения для кристаллических структур, содержащих амидные лиганды.

3.1.6. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$

Исследование кристаллической структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ (HMPA = $(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{PO}$, гексаметилфосфорамид) было предпринято в работе [14]. Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ получено по реакции $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и UMPA в растворе ацетона с последующей перекристаллизацией осадка из смеси дихлорметана и эфира.

Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ тетрагональная, пр. гр. $P4_12_12$: $a = 10,430(5)$, $b = 10,430(5)$, $c = 23,82(1)$ Å, $Z = 4$. Шестикоординированный атом U(VI) образует слегка искаженный октаэдрический координационный полиэдр с трансрасположенными HMPA лигандами. Группа UO_2^{2+} практически линейна ($\angle \text{O}(1a)=\text{U}=\text{O}(1)$ $179,13(1)^\circ$) с длинами связей $\text{U}=\text{O}(1)$ $1,753(8) \times 2$ Å и расположена перпендикулярно экваториальной плоскости, образованной трансрасположенными двумя атомами Cl и двумя атомами O.

Расстояния U–Cl ($2,653(5)$, $2,663(5)$ Å) и U–O $2,272(9) \times 2$ Å в экваториальной плоскости структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ сравнимы с соответствующими длинами связей U–Cl $2,615(6) \times 4$ Å и U–O $2,31(1) \times 2$ Å в структуре $[\text{UCl}_4(\text{HMPA})_2]$ [11].

Одной из примечательных особенностей структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ является почти линейное расположение связей U–O–P ($178,43(1)^\circ$). В структуре $[\text{UCl}_4(\text{HMPA})_2]$ угол связи U–O–P равен $163,1(6)^\circ$ [15]. Хотя в структурах $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ и $[\text{UCl}_4(\text{HMPA})_2]$ углы связей U–O–P различные, длина P–O связи одинаковая и составляет $1,50(1)$ Å. В структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ отсутствуют межмолекулярные контакты менее $3,5$ Å.

3.1.7. $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \left\{ \text{OP} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \right\}_2 \left(\left[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2 \right] \right)$

Кристаллическая структура соединения $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$, обозначенного в [16] $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \left\{ \text{OP} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \right\}_2$, исследована независимо и опубликована практически одновременно со структурой $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ [14, 16]. Соединение $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \left\{ \text{OP} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \right\}_2$ получено взаимодействием НМРА и хлорида уранила в водном растворе. Кристаллографические характеристики $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \left\{ \text{OP} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \right\}_2$ – тетрагональная сингония, пр. гр. $P4_22$: $a = 10,402(5)$, $b = 10,402(5)$, $c = 23,73(1)$ Å, $Z = 4$ – почти такие же, как в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ [14] (см. раздел 3.1.6). Практически одинаковые значения имеют длины связей $\text{U}=\text{O}$ $(1,76(1) \times 2$ и $1,753(8) \times 2$ Å) и углы связей $\angle \text{O}(1a)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180(1)$ и $179,13(1)^\circ$ в структурах $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \left\{ \text{OP} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \right\}_2$ и $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$.

В экваториальных плоскостях координационных полиэдров кристаллических структур $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \left\{ \text{OP} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_3 \right\}_2$ и $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2]$ длины связей $\text{U}-\text{Cl}$ одинаковые – $2,661(5)$, $2,672(5)$ Å и $2,653(5)$, $2,663(5)$ Å, а длины связей $\text{U}-\text{O}$ значительно различаются и составляют $2,30(1) \times 2$ и $2,272(9) \times 2$ Å. Близкие значения имеют длины связей $\text{P}-\text{O}(2)$ $1,4965(7) \times 2$, $1,5058(7) \times 2$ Å и углы связей $\text{U}-\text{O}(2)-\text{P}$ $177,65(1)$ и $178,43^\circ \times 2$ в сравниваемых структурах.

3.1.8. $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Соединение *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ получено и структурно исследовано в работе [17] наряду с *cis*- и *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ с целью выявления причин предпочтения связи $\text{U}-\text{HN}=\text{PR}_3$ в комплексных соединениях по сравнению со связью $\text{U}-\text{O}=\text{PR}_3$. Комплекс $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ получен добавлением двух эквивалентов Cy_3PO к $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ в THF.

Кристаллическая структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ моноклинная, пр. гр. $C2/c$: $a = 43,387(7)$, $b = 8,839(1)$, $c = 25,714(4)$ Å, $\beta = 104,301(3)^\circ$, $Z = 10$. Структура $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ во многом аналогична структуре фенильного аналога β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ [9] (см. раздел 3.1.1) с сопоставимыми $\text{U}-\text{OPR}_3$ связями ($\text{R} = \text{Ph}$, $2,300(8)$ Å; Cy , $2,278(5)$ Å). Как в структуре β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$, координационный полиэдр атома U в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ является искаженным октаэдром.

Длины связей $\text{U}=\text{O}$ в практически линейной группе UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $179,6(3)^\circ$), равны $1,778(5) \times 2$ Å. Расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ с трансрасположенными Cl-лигандами составляют $2,667(2) \times 2$ Å, что незначительно больше соответствующей длины связи $\text{U}-\text{Cl}$ $2,645(5) \times 2$ Å в структуре β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$. Напротив, длины связей $\text{U}-\text{O}$ в структуре *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($2,278(5) \times 2$ Å) существенно меньше длин связей $\text{U}-\text{O}$ ($2,300(8) \times 2$ Å) в структуре β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$. В структуре *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ длины связей $\text{P}=\text{O}$ $1,535(5) \times 2$ Å и углы связей $\text{P}=\text{O}-\text{U}$ $167,3(3)^\circ \times 2$ несколько больше соответствующих длин связей ($1,518(8) \times 2$ Å) и углов связей $\text{P}=\text{O}-\text{U}$ ($158,67(3)^\circ \times 2$) в структуре β -*trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$.

3.1.9. *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Синтез и исследование кристаллической структуры изомерных комплексных соединений *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ обсуждаются также в работе [17] (в дальнейшем сольватные молекулы CH_2Cl_2 в соединении не приводятся).

Цис- и трансизомеры $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ были синтезированы одинаково – добавлением двух эквивалентов лиганда Cy_3PNH в THF -растворы $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ с выделением образовавшихся осадков. Рекристаллизацией полученных осадков из дихлорметана в зависимости от условий обработки были получены кристаллы с двумя разными морфологиями.

Соединение *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$: $a = 27,453(3)$, $b = 8,8971(9)$, $c = 20,764(2)$ Å, $\beta = 113,6010(10)^\circ$, $Z = 4$ (рис. 4, а). Трансизомер $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ также кристаллизуется в моноклинной сингонии, но в пр. гр. $P2_1/c$ с параметрами $a = 11,575(2)$, $b = 12,113(2)$, $c = 16,600(3)$ Å, $\beta = 90,736(3)^\circ$, $Z = 2$ (рис. 4, б).

Комплексные соединения *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ и *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ имеют сходное строение с расположением атомов урана в центре искаженных октаэдров. Кристаллическая структура *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ аналогична структуре *trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$ и существенно отличается от структуры *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$, в которой все длины связей U-лиганд короче соответствующих длин связей в структуре трансизомера.

В структуре *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ группа UO_2^{2+} линейна ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180,00^\circ$) с длинами связей $\text{U}=\text{O}(1)$, равными $1,792(4) \times 2$ Å. В отличие от структуры трансизомера в структуре *cis*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ валентный угол $\text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$

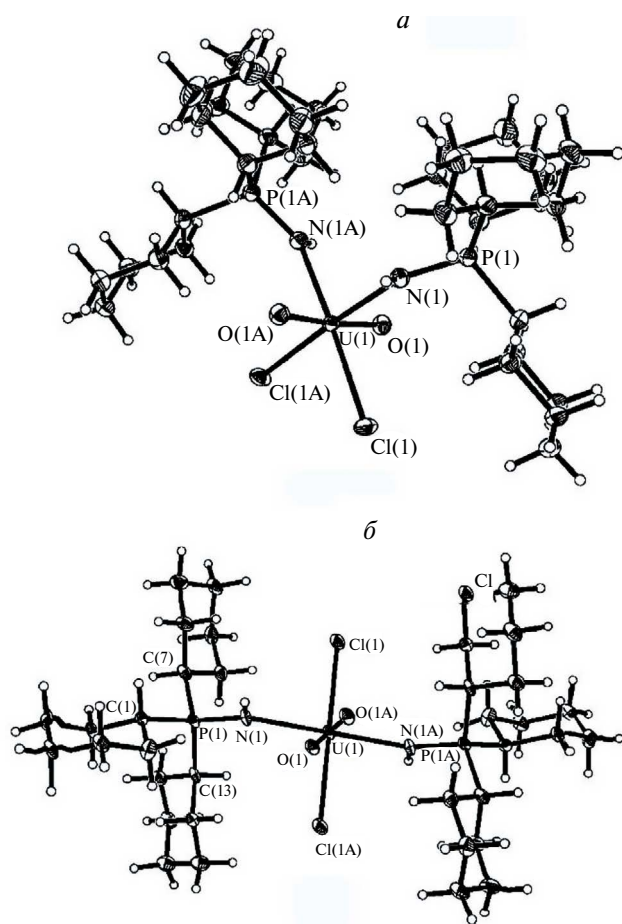


Рис. 4. Строение комплексов *цис*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2]$ (а) и *транс*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2]$ (б) в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [17]

значительно изогнут и составляет $174,24(13)^\circ$. Длины связей $U=O(1)$ в цисизомере также меньше ($1,781(2) \times 2 \text{ \AA}$) расстояний $U=O(1)$ в трансизомере.

В экваториальной плоскости координационных полиэдров структур $cis-UO_2Cl_2(Cy_3PNH)_2$ и $trans-UO_2Cl_2(Cy_3PNH)_2$ длины связей атома U с Cl- и (Cy_3PNH) -лигандами меньше в цисизомере ($U-Cl$ $2,6861(7) \times 2 \text{ \AA}$, $U-N$ $2,350(3) \times 2 \text{ \AA}$) по сравнению с соответствующими длинами связей ($U-Cl$ $2,7044(15) \times 2 \text{ \AA}$, $U-N$ $2,392(5) \times 2 \text{ \AA}$) в трансизомере. В то время как в структурах цис- и транс-изомеров длины связей атома U с Cl- и Cy_3PNH -лигандами различные, расстояния $P=N$ ($1,625(3)$ и $1,622(5) \text{ \AA}$) и углы связей $P=N-U$ ($140,93(15)$ и $139,8(3)^\circ$) в обеих структурах практически одинаковые.

На основании исследования различными физическими методами синтезированных авторами [21] комплексных соединений $cis-UO_2Cl_2(Cy_3PNH)_2$, $trans-UO_2Cl_2(Cy_3PNH)_2$ и $trans-UO_2Cl_2(Cy_3PO)_2$ было установлено, что связи $U-N$ в фосфиниминных системах являются значительно более сильными (около 20 кДж моль^{-1}), чем аналогичные связи $U-O$ в фосфиноксидных соединениях.

3.1.10. $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$

Соединение диметилпропиленмочевины (DMPU) используется в различных областях химии как неводный растворитель или как лиганд. Комплексные соединения с лигандом DMPU получены для большинства металлов основной группы, лантаноидов и ряда переходных металлов. В [18] сообщено о синтезе и исследовании двух новых комплексных соединений UO_2^{2+} с DMPU, одно из которых является соединением хлорида уранила $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$.

Соединение $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$ получено добавлением в безводный раствор метанола, содержащего $UO_2Cl_2 \cdot x(H_2O)$ (1 ммоль), лиганда DMPU (2 ммоль). Смесь упаривали досуха и затем она была растворена в хлориде метилена.

Кристаллическая структура $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$ триклинная, пр. гр. $P-1$: $a = 7,699(3)$, $b = 7,992(3)$, $c = 8,321(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,900(6)$, $\beta = 98,294(6)$, $\gamma = 105,769(6)^\circ$, $Z = 1$. Координационным полиэдром атома U в структуре $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$ является тетрагональная бипирамида (искаженный октаэдр). В структуре $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$ атом U расположен в центре инверсии, следовательно, лиганды DMPU в транспозиции по отношению друг к другу, как и пары донорных атомов O—O и Cl—Cl-лиганды с фиксированными углами в 180° .

Группа UO_2^{2+} в полиэдре линейна ($\angle O(1)=U=O(1)$ $180,0(3)^\circ$) с длинами связей $U=O(1)$ $1,768(4) \times 2 \text{ \AA}$. Экваториальную плоскость координационного полиэдра образуют два карбонильных атома O лигандов DMPU и два атома Cl. Расстояния $U-Cl$ и $U-O$ равны соответственно $2,6672(16) \times 2$ и $2,288(4) \times 2 \text{ \AA}$. В лиганде DMPU длины карбонильных связей $C(1)-O(2)$ равны $1,275(6) \times 2 \text{ \AA}$, а расстояния $N-C$ изменяются от $1,340(7)$ до $1,463(7) \text{ \AA}$. Угол связи у атома урана $U-O(2)-C(1)$, равный $153,2(3)^\circ$, незначительно отличается от аналогичных связей $U-O-C$ ($160-168^\circ$) с амидными атомами кислорода. Соединение $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$ представляет интерес как исходный продукт для получения безводных комплексов уранила.

3.1.11. $[UO_2Cl_2(tmu)_2]$

Кристаллическая структура $[UO_2Cl_2(tmu)_2]$ ($tmu = N_1N_1N'N'$ -тетраметилмочевина), исследованная монокристалльным рентгеновским дифракционным методом [19], по мотиву строения и геометрическим характеристиками сходна со структурой $[UO_2Cl_2(DMPU)_2]$ (см. раздел 3.1.9). Соединение $[UO_2Cl_2(tmu)_2]$ получено реакцией между $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ (1 ммоль) и tmu (2 ммоль) в растворе ацетона.

Кристаллы $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tmu})_2]$ моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$: $a = 8,397(4)$, $b = 13,140(3)$, $c = 9,133(5)$ Å, $\beta = 111,87(5)^\circ$, $Z = 2$. В структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tmu})_2]$ атом U, образующий координационный полиэдр искаженно октаэдрического строения, расположен в кристаллографическом центре симметрии, в связи с чем в независимой части элементарной ячейки содержатся половина атома U, атом O, атом Cl и одна tmu-группа.

В структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tmu})_2]$, как в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPU})_2]$ (см. раздел 3.1.9), атомы O, Cl-лиганды и обе группы tmu расположены в трансконфигурации. Длины связей U=O в линейной группе UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1a) 180^\circ$) равны $1,761(5) \times 2$ Å. Расстояния U–Cl ($2,652(3) \times 2$ Å) и U–O ($2,266(5) \times 2$ Å) в экваториальной плоскости координационного полиэдра в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tmu})_2]$ сопоставимы с соответствующими длинами связей U–Cl ($2,6672(16) \times 2$ Å) и U–O ($2,288(4) \times 2$ Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPU})_2]$. Сопоставимы также в обоих структурах длины карбонильных связей C(1)–O(2) $1,287(10)$ Å соответственно $1,275(6) \times 2$ Å, а углы связей U–O(2)–C(1) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tmu})_2]$ $168,5(5)^\circ \times 2$ значительно больше соответствующего угла связи U–O(2)–C(1) $153,2(3)^\circ \times 2$ в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPU})_2]$.

3.2. Соединения с отношением 2Cl:2N

3.2.1. *trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ является первым синтезированным и структурно исследованным фосфиниминным комплексным соединением актинидов, демонстрирующим сильное взаимодействие связи U–N и удивительное предпочтение для лигандов $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ над лигандами $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ в системе $[\text{AnO}_2\text{Cl}_2(\text{R}_3\text{PX})_2]$ (An = U(VI), Np(VI); R = Ph, Cy; X = O, NH) [20].

Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$ получено взаимодействием $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ (1 ммоль) и Ph_3PNH (2 ммоль) в растворе THF. Комплексное соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$: $a = 9,7149(6)$, $b = 11,3826(7)$, $c = 19,0621(11)$ Å, $\beta = 102,7250(10)^\circ$, $Z = 2$.

В структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$ атом U искаженно октаэдрически окружен двумя атомами O группы UO_2^{2+} , двумя лигандами Ph_3PNH и двумя хлоридными лигандами, координированными в трансгеометрии в экваториальной плоскости полиэдра. В линейной группе уранила ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1) 180,00^\circ$) длины связей U=O(1) равны $1,778(1) \times 2$ Å. Расстояния U–Cl в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$, равные $2,6713(4) \times 2$ Å, несколько больше соответствующих длин связей U–Cl ($2,645(5) \times 2$ Å) в структуре $\beta\text{-trans-}[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ (см. раздел 3.1.1), а длины связей U–N составляют $2,370(1) \times 2$ Å. Значение длины связи U–N ($2,370(1)$ Å) трудно оценить, так как другие шестикоординированные комплексные соединения уранила, содержащие нейтральные N-донорные лиганды, отсутствуют. Следует, однако, отметить, что расстояние U–N ($2,370(1)$ Å) в $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$ несколько длиннее, чем связь U–O ($2,300(8) \times 2$ Å) в $\beta\text{-trans-}[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$.

Связь P=N(1) в комплексном соединении длиннее ($1,6045(14)$ Å) связи P=N(1) ($1,582(2)$ Å) в свободном лиганде Ph_3PNH , а величина угла P=N–U в комплексе составляет $139,19(8)^\circ$. В структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ длина связи P=O ($1,535(5) \times 2$ Å) меньше, а величины углов связей P=O–U ($167,3(3)^\circ \times 2$) существенно больше, чем в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2]$.

3.2.2. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{HTMG})_2]$

N-донорное соединение 1,1,3,3-тетраметилгуанидин (HTMG), иминное соединение мочевины, является одним из сильнейших нейтральных органических

оснований, образующих комплексные соединения со многими ионами металлов. В [21] описаны синтез и кристаллическая структура UO_2Cl_2 с нейтральным лигандом НТМГ состава $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{НТМГ})_2]$ – первого комплексного соединения уранила с тетраалкилгуанидином. Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{НТМГ})_2]$ получено добавлением двух эквивалентов лиганда НТМГ в раствор $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ в THF с последующей кристаллизацией и выделением образовавшегося осадка.

В октаэдрической структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{НТМГ})_2]$ атом U(VI) расположен в центре инверсии с двумя атомами O в аксиальных позициях полиэдра, образующими линейную группу UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180,000(1)^\circ$) с длинами связей $\text{U}=\text{O}(1)$ $1,777(5) \times 2 \text{ \AA}$.

Экваториальная плоскость координационного полиэдра атома U в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{НТМГ})_2]$ образована двумя транслигандами НТМГ и двумя транслигандами Cl. Длины связей $\text{U}-\text{Cl}$ $(2,6846(13) \times 2 \text{ \AA})$ и $\text{U}-\text{N}$ $(2,390(4) \times 2 \text{ \AA})$ в экваториальной плоскости полиэдра структуры сопоставимы с длинами связей $\text{U}-\text{Cl}$ $(2,7044(15) \times 2 \text{ \AA})$ и $\text{U}-\text{N}$ $(2,392(5) \times 2 \text{ \AA})$ в структуре *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [21]. В лиганде НТМГ длина связи $\text{C}(1)=\text{N}(1)$ (иминный) равна $1,339(6) \text{ \AA}$, а валентный угол в полиэдре атома урана $\text{C}(1)=\text{N}(1)-\text{U}$ равен $128,1(3)^\circ$. В структуре *trans*- $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ угол связи $\text{P}=\text{N}-\text{U}$ равен $139,8(3)^\circ$.

4. Соединения с отношением 2Cl:2C(S)

4.1. Соединения с отношением 2Cl : 2C



N-гетероциклические карбеновые соединения являются перспективными объектами для применения их в гомогенном катализе и в качестве материалов. В работе [22] сообщено о синтезе и исследовании кристаллической структуры двух новых мономерных N-гетероциклических карбеновых комплексных соединений UO_2Cl_2 с лигандами 1,3-димезитилимидазол-2-илиден (IMes) и 1,3-димезитил-4,5-дихлоримидазол-2-илиден (IMesCl₂), являющихся представителями первых актинильных N-гетероциклических карбеновых соединений со связью $\text{U}-\text{C}$.

Соединения $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{IMes})_2] \cdot 6\text{THF}$ $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{IMesCl}_2)]$ были получены добавлением раствора THF, содержащего два эквивалента лигандов IMes или IMesCl₂, в раствор $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ в THF, из которого выделены бледно-желтые порошки состава $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (L = IMes (1,6THF), IMesCl₂ (2)).

Кристаллы $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{IMes})_2] \cdot 6\text{THF}$ тригональные, пр. гр. R-3: $a = 29,330(1)$, $b = 29,330(1)$, $c = 18,879(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 9$. Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{IMesCl}_2)]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$: $a = 10,1563(5)$, $b = 17,3511(8)$, $c = 13,6466(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95,162(1)^\circ$, $Z = 2$.

Атом U(VI) в кристаллических структурах **1** и **2** находится в центре почти идеального октаэдра. В линейных группах UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180,0(3)^\circ \times 2$) структур длины связей $\text{U}=\text{O}(1)$ равны $1,761(4) \times 2$ и $1,739(3) \times 2 \text{ \AA}$ соответственно. Значительно более короткая длина связи $\text{U}=\text{O}(1)$ в **2** согласуется с тем, что IMesCl₂ является более слабым s-донорным лигандом по сравнению с IMes.

Экваториальные плоскости координационных полиэдров структур **1** и **2** образованы двумя транслигандами IMes соответственно IMesCl₂ и двумя трансрасположенными Cl-лигандами. Расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ в экваториальных плоскостях полиэдров структур **1** и **2** практически одинаковые $(2,655(2) \times 2, 2,6488(14) \times 2 \text{ \AA})$ и сопоставимы с соответствующими длинами связей $\text{U}-\text{Cl}$ $(2,652(3) \times 2 \text{ \AA})$ в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{tmu})_2$ [19] (см. раздел 3.1.11).

Длины связей $\text{U}-\text{C}$ (карбен) значительно увеличены $(2,626(7) \times 2$ и $2,609(4) \times 2 \text{ \AA})$ для **1** и **2** соответственно по сравнению с длинами связей $\text{U}-\text{L}$ в комплексах $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$

($L = \text{OPPh}_3$ [9], $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ [16], $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}$ [17], $\text{OC}(\text{NMe}_2)_2$ [19]), которые находятся в интервале между 2,27 и 2,30 Å.

Имидазол-2-илиденовые кольца лежат почти копланарно, скрученными вдоль оси $\text{C}(1)\text{--U}(1)\text{--C}(1\text{A})$ примерно на 6° (в **1**) и 8° (в **2**). Плоскость, определяемая группой атомов $\text{N}(1)\text{--C}(1)\text{--N}(2)$, минимизирует стерическое взаимодействие между мезитильными заместителями и хлоридными лигандами.

4.2. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT})_2]$

Соединение имидазол-2-тион широко применяется в фармакологии, а также как лиганд в координационной химии. В работе [23] описаны синтез и кристаллическая структура комплексного соединения UO_2Cl_2 с лигандом 1,3-диэтилимидазол-2-тиона ($\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT}$) состава $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT})_2]$. Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT})_2]$ получено добавлением в водный или ацетонитрильный раствор $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,1 ммоль) ацетонитрильного раствора $\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT}$ (0,2 ммоль), при этом моментально изменяется цвет раствора и начинается образование кристаллов.

Комплексное соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT})_2]$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$: $a = 7,8597(4)$, $b = 9,0512(4)$, $c = 9,1650(4)$ Å, $\alpha = 69,153(2)$, $\beta = 85,435(2)$, $\gamma = 65,395(2)^\circ$, $Z = 1$ с атомом урана в кристаллографическом центре инверсии. Шестикоординационная геометрия полиэдра атома U(VI) близка к идеальному октаэдру.

В линейной группе UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180,0^\circ$) структуры длины связей $\text{U}=\text{O}(1)$ равны $1,7769(15) \times 2$ Å. Расстояние связи U--S в экваториальной плоскости полиэдра атома U ($2,7655(6) \times 2$ Å) больше, чем длина связи U--Cl ($2,6505(5) \times 2$ Å), которая сравнима с длиной связи U--Cl ($2,6552(2) \times 2$ Å) в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{IMes})_2 \cdot 6\text{THF}$ (см. раздел 4.1).

В структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT})_2]$ лиганды $\text{C}_2\text{C}_2\text{ImT}$ находятся в дисконформации. Обе этильные группы лиганда расположены на той же стороне, что и плоскость имидазольного кольца. Длина связи $\text{C}(2)\text{--S}(1)$ в лиганде равна $1,717(2)$ Å, а валентный угол $\text{C}(2)\text{--S}(1)\text{--U}$ из-за сильного внутримолекулярного взаимодействия сравнительно небольшой и составляет $102,12(7)^\circ$.

5. Соединения с отношением $2\text{Cl}:3\text{N}$

5.1. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$

Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения UO_2Cl_2 с нейтральным тридентатным гетероциклическим N -донорным лигандом 2,2':6',2''-терпиридином (обозначенным *terpy*) описаны в работе [24]. Синтез $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$ проводили гидротермальным методом с использованием автоклавов типа Парра с тефлоновым покрытием путем нагревания смеси (0,2 ммоль) UCl_4/HCl (0,12 М), (0,4 ммоль) лиганда 2,2':6',2''-терпиридина, (19 ммоль) ацетонитрила и (12 ммоль) пиридина статически при 120°C в течение 48 ч. В процессе нагревания смеси произошло превращение U(IV) в U(VI) . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при комнатной температуре.

Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$: $a = 7,8907(4)$, $b = 13,5622(8)$, $c = 7,9111(4)$ Å, $\beta = 105,858(2)^\circ$, $Z = 2$. В кристаллической структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$ атом U искаженно пентагонально-бипирамидально окружен в апикальных позициях двумя атомами O , образующими с атомом U несколько отличающуюся от линейности группу UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $176,61(14)^\circ$) с длинами связей $\text{U}=\text{O}$ $1,773(4)$ и $1,790(4)$ Å, которая перпендикулярна

экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды, составленной из двух цисрасположенных терминальных атомов Cl и трех атомов азота пиридиловых колец координированного изогнутого органического лиганда *terpy*, формирующих $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ пентагональный мотив.

Длины связей U–Cl в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$ равны $2,6736(10) \times 2 \text{ \AA}$, что сопоставимо с длинами связей U–Cl ($2,6713(4) \times 2 \text{ \AA}$) в структуре *trans*- $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PNH})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [20] (см. раздел 3.2.1). Расстояния U–N в экваториальной плоскости полиэдра несколько меньше длин связей U–Cl и составляют $2,596(3), 2,601(3) \times 2 \text{ \AA}$. Выход атомов N лиганда *terpy* и Cl-лигандов из пятиугольной плоскости бипирамиды невелик и варьирует между $+0,29$ и $-0,41 \text{ \AA}$.

5.2. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BVP})] \cdot 2\text{py}$

Комплексное соединение UO_2Cl_2 с нейтральным тридентатным N-донорным лигандом 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридином (H_2BVP) $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BVP})] \cdot 2\text{py}$ [25] по мотиву строения и геометрическим параметрам структуры проявляет значительное сходство со структурой соединения $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$ [24] (см. раздел 5.1). Обработка соединения $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$ (0,0628 ммоль) с тридентатным N-донорным лигандом H_2BVP (0,6980 ммоль) в пиридине (2 мл) в течение 1 ч привело к образованию прозрачного желтого раствора, из которого при добавлении по каплям гексана (10 мл) выпадало в осадок желтое вещество, структурно охарактеризованное как молекулярный комплекс состава $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BVP})] \cdot 2\text{py}$. Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BVP})] \cdot 2\text{py}$ образует моноклинные кристаллы, принадлежащие к пр. гр. $P2_1/n$: $a = 12,2371(9)$, $b = 18,0253(13)$, $c = 14,2323(10) \text{ \AA}$, $\beta = 115,091(2)^\circ$, $Z = 4$.

Как и в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$, в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BVP})] \cdot 2\text{py}$ содержится один урановый центр в типичной пентагональной бипирамидальной геометрии, окруженный в апикальных позициях бипирамиды двумя атомами O, образующими несколько отличающуюся от линейности группу UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2) 178,10(10)^\circ$) с длинами связей U=O $1,765(2)$ и $1,772(2) \text{ \AA}$, одним изогнутым органическим лигандом H_2BVP , координированным посредством двух имидазольных и одного пиридинового атомов N, и двумя цисрасположенными терминальными атомами Cl, образующими экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды.

В экваториальной плоскости координационного полиэдра $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BVP})] \cdot 2\text{py}$ расстояния U–Cl ($2,6606(8), 2,6914(8) \text{ \AA}$) и U–N ($2,555(2), 2,579(3), 2,607(3) \text{ \AA}$) практически такие же, U–Cl ($2,6736(10) \times 2 \text{ \AA}$) и U–N ($2,596(3), 2,601(3) \times 2 \text{ \AA}$) как в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})]$. Валентный угол между цисрасположенными Cl-лигандами $\angle \text{Cl}(1)-\text{U}(1)-\text{Cl}(2)$ равен $80,76(3)^\circ$, а в структуре $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{terpy})$ он несколько больше и составляет $84,19(6)^\circ$.

5.3. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$

Синтез и кристаллическая структура большого числа комплексных соединений пятивалентного уранила, в том числе одного соединения U(VI) – UO_2Cl_2 с пиридином $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ приведены в работе [26]. Синтез $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ проводили реакцией $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ (0,02 ммоль) и $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_5$ (0,020 ммоль) в ацетонитриле- d_3 (0,3 мл). Через 20 ч при 20°C раствор выпарили досуха и остаток растворяли в пиридине (0,4 мл) с получением зеленого раствора. Медленной диффузией Et_2O (2 мл) в этот раствор были получены желтые кристаллы $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$, состав которых установлен рентгеноструктурным анализом.

Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$: $a = 11,1335(8)$, $b = 13,0944(9)$, $c = 13,2043(6)$ Å, $\beta = 112,600(4)^\circ$, $Z = 4$. Структура соединения UO_2Cl_2 с пиридином образована нейтральными комплексами $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ пентагонально-бипирамидального строения. Два атома О, локализованные в апикальных позициях бипирамиды, вместе с атомом U образуют несколько отличающуюся от линейности группу UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $177,36(14)^\circ$) с одинаковыми длинами связей $\text{U}=\text{O}$ $1,764(3)$ и $1,767(3)$ Å, перпендикулярную экваториальной плоскости координационного полиэдра, образованной тремя атомами N трех нейтральных молекул Py и двумя трансрасположенными Cl-лигандами.

Длины связей $\text{U}-\text{Cl}$ в экваториальной плоскости координационного полиэдра структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ ($2,6926(12)$ и $2,7338(12)$ Å) практически такие же, как в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BBP})] \cdot 2\text{py}$ ($2,6606(8)$, $2,6914(8)$ Å). Существенно различаются углы связей $\angle \text{Cl}(2)-\text{U}-\text{Cl}(1)$ в обеих структурах: трансугол связи $146,80(4)^\circ$ в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ по сравнению с цисуглом связи $\angle \text{Cl}(2)-\text{U}-\text{Cl}(1)$ $80,76(3)^\circ$ в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BBP})] \cdot 2\text{py}$.

Расстояния $\text{U}-\text{N}$ в экваториальной плоскости полиэдра структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ ($2,561(4)$, $2,563(4)$, $2,588(4)$ Å) сопоставимы с длинами связей $\text{U}-\text{N}$ ($2,555(2)$, $2,579(3)$, $2,607(3)$ Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BBP})] \cdot 2\text{py}$, хотя в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ атомы N связаны каждый с одним лигандом и значительно удалены друг от друга, а в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BBP})] \cdot 2\text{py}$ все три донорных атома N координированы одним изогнутым лигандом H_2BBP . Величины углов $\text{N}1-\text{U}-\text{N}3$ и $\text{N}1-\text{U}-\text{N}2$ у атома U в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ равны соответственно $148,09(13)$ и $143,58(12)^\circ$.

6. Соединения с отношением 2Cl : 4N

6.1. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$

Простой метод синтеза и исследование кристаллической структуры нового комплексного соединения UO_2Cl_2 с 1,10-фенантролином (phen) $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ с уникальной додекагедраэдрической координационной геометрией вокруг уранового центра, со значительным изгибом от линейности уранильной группы и одновременно с этим искажением экваториальной координационной плоскости полиэдра описаны в работе [27]. При добавлении по каплям раствора 1,10-фенантролина в ацетоне в раствор $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне ($\text{U} : \text{phen} = 1:2$) сразу образуется желтый осадок, который затем растворяли в горячем ацетоне и медленно охлаждали до образования прозрачных желтых кристаллов $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$.

Соединение $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ является нейтральным комплексом, кристаллизующимся в триклинной пр. гр. $P-1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 8,5282(5)$, $b = 9,4109(5)$, $c = 14,5792(9)$ Å, $\alpha = 79,982(2)$, $\beta = 89,776(2)$, $\gamma = 71,925(2)^\circ$, $Z = 2$. Восьмикоординированный атом U в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ окружен двумя «иловыми» атомами О, двумя трансрасположенными Cl-лигандами и четырьмя атомами N двух нейтральных бидентатно координированных центром U почти перпендикулярно друг другу phen-лигандов, определяя уникальную координационную додекагедраэдрическую геометрию вокруг центра U.

Длины связей $\text{U}=\text{O}$ в группе UO_2^{2+} комплексного соединения $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ $1,775(3)$ и $1,781(3)$ Å являются типичными для комплексов уранила(VI). Однако геометрия уранильного катиона значительно отклоняется от идеальной линейности, образуя валентный угол $\text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ в $161,8(1)^\circ$.

Расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ в несколько искаженной экваториальной плоскости многогранника структуры $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ ($2,6655(9)$, $2,6825(9)$ Å) сопоставимы с соответствующими длинами связей $\text{U}-\text{Cl}$ ($2,6606(8)$, $2,6914(8)$ Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{BBP})] \cdot 2\text{py}$ [25],

а длины связей U–N, лежащие в интервале 2,644(3)–2,764(3) Å, больше длин связей U–N (2,555(2)–2,607(3) Å) в сравниваемой структуре.

Одной из уникальных особенностей координационной геометрии комплекса $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ является приближение уранильных атомов кислорода и атомов хлора к соседним атомам водорода молекул phen (O1–H13 2,308(3), O2–H24 2,332(3), Cl1–H12 2,483(3), Cl2–H1 2,470(3) Å), что приводит к образованию взаимодействия между этими атомами, стабилизирующего структуру.

6.2. $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{H}}\text{N}_4) \cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{1})$, $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{Me}}\text{N}_4) \cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{2a})$

Синтез и кристаллическая структура комплексных соединений UO_2Cl_2 с 12-членными макроциклическими тетрадентатными лигандами $\text{}^{\text{H}}\text{N}_4$ ($\text{}^{\text{H}}\text{N}_4 = 2,11$ -диаза[3,3](2,6) пиридинофан) $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{H}}\text{N}_4) \cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{1})$ и $\text{}^{\text{Me}}\text{N}_4$ ($\text{}^{\text{Me}}\text{N}_4 = \text{N}, \text{N}'$ -диметил-2,11-диаза[3,3](2,6) пиридинофан) $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{Me}}\text{N}_4) \cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{2a})$, в которых содержатся значительно отличающиеся от линейности группы UO_2^{2+} , обсуждаются в работе [28].

Соединение $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{H}}\text{N}_4) \cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{1})$ получено при добавлении 2 экв. лиганда $\text{}^{\text{H}}\text{N}_4$ к раствору $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ в MeCN, из которого $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{H}}\text{N}_4)$ выделяют в виде желтого кристаллического вещества. Аналогичным образом добавление 2 экв. лиганда $\text{}^{\text{Me}}\text{N}_4$ к $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ в MeCN приводит к образованию оранжево-желтой суспензии, из которой выделяют соединение $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{Me}}\text{N}_4)$.

Комплекс **1** выделяется из раствора в виде сольвата $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{}^{\text{H}}\text{N}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/m$: $a = 8,3513(5)$, $b = 15,0623(9)$, $c = 9,9039(6)$ Å, $\beta = 112,981(3)^\circ$, $Z = 2$, а комплекс **2a** также образует сольват, кристаллизующийся в ромбической системе, пр. гр. $Pbcm$: $a = 9,434(2)$, $b = 14,676(3)$, $c = 13,464(4)$ Å, $Z = 4$.

Атомы U в обеих структурах имеют восьмикоординационную геометрию и окружены каждый двумя уранильными атомами O, двумя цисрасположенными Cl-лигандами и четырьмя атомами азота макроциклических лигандов. В структурах **1** и **2a** группы UO_2^{2+} значительно отклоняются от линейности, валентные углы в них $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ составляют $164,1(3)^\circ$ в (**1**) и $168,2(3)^\circ$ в (**2a**) соответственно. Они несколько больше валентного угла $\text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ ($161,8(1)^\circ$) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$, а длины связей U=O в группах UO_2^{2+} в структурах **1** (1,776(5), 1,785(5) Å) и **2a** (1,769(4) × 2 Å) такие же, как в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$ (1,764(3) и 1,767(3) Å).

Экваториальные плоскости координационных полиэдров структуры **1** и **2a** образованы двумя цисрасположенными атомами Cl и четырьмя атомами азота макроциклических лигандов. Расстояния U–Cl в экваториальной плоскости координационных полиэдров структуры **1** (2,7352(14) × 2 Å) несколько больше, чем соответствующие длины связей U–Cl в структуре **2a** (2,677(2) × 2 Å) и практически сопоставимы с длинами связей U–Cl (2,6606(8), 2,6914(8) Å) в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$. Цис-углы $\angle \text{Cl1}=\text{U}=\text{Cl1}$ в структурах **1** и **2a** равны соответственно $96,05(6)^\circ$ и $86,19(8)^\circ$.

Расстояния U–N в структуре **2a** (2,693(5) × 2, 2,728(5) × 2 Å) незначительно больше длин связей U–N в структуре **1** (2,601(5) × 2, 2,639(6), 2,674(7) Å), но они практически такие же, как в структуре $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$.

По мнению авторов [28], значительное уменьшение от линейности валентного угла $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ в структурах **1** и **2a** является результатом стерического отталкивания между оксо-лигандами уранильных фрагментов и остовым макроциклом, который является небольшим по размеру для связывания лиганда $\text{}^{\text{R}}\text{N}_4$.

Заключение

Систематизированы и обсуждены кристаллические структуры комплексных соединений UO_2Cl_2 с нейтральными лигандами, содержащими донорные атомы O, N, S и C, и установлены кристаллохимические особенности их строения в зависимости от отношения числа атомов Cl к числу донорных атомов O, N, S и C координированных лигандов в соединении. В разнолигандных комплексных соединениях $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ при отношении $2\text{Cl} : \text{O}$, $2\text{Cl} : 3\text{O}(\text{N})$ и $\text{Cl} : 4\text{O}$ координационный полиэдр шестивалентного атома урана в структуре имеет пентагонально-бипирамидальное строение. При отношении $2\text{Cl} : 2\text{O}$ (N, S, C) в разнолигандных комплексных соединениях $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ атомы урана образуют тетрагонально-бипирамидальные полиэдры (искаженные октаэдры). В небольшой группе разнолигандных соединений $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ с отношением $2\text{Cl} : 4\text{N}$ реализуются гексагонально-бипирамидальные полиэдры атомов U с атомами Cl и N в экваториальной плоскости и нелинейной группой UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ 161,81(11)–168,3(3)°).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Taylor J.C., Wilson P.W. The structure of anhydrous uranyl chloride by powder neutron diffraction // Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1973. Vol. B29. No. 5. P. 1073–1076. DOI: 10.1107/s0567740873003882.
2. Debets P.C. The structures of uranyl chloride and its hydrates // Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1968. Vol. B24. No. 3. P. 400–402. DOI: 10.1107/s056774086800244x.
3. Davidovich R.L., Goreschnik E.A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl // Struct. Chem. 2023. Vol. 34 (1). P. 265–284. <https://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
4. Taylor J.C., Wilson P.W. The structure of uranyl chloride monohydrate by neutron diffraction and the disorder of the water molecule // Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1974. Vol. B30. No. 1. P. 169–175. DOI: 10.1107/s0567740874002421.
5. Wilkerson M.P., Burns C.J., Paine R.T., Scott B.L. Synthesis and Crystal Structure of $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$: A Simple Preparation of an Anhydrous Uranyl Reagent // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. No. 18. P. 4156–4158. DOI: 10.1021/ic990159g.
6. Keramidas A.D., Rikkou M.P., Drouza C., Raptopoulou C.P., Terzis A., Pashalidis A. Investigation on uranyl interaction with bioactive ligands. Synthesis and structural studies of the uranyl complexes with glycine and N-(2-mercaptopropionyl)glycine // Radiochim Acta. 2002. Vol. 90. No. 9–11. P. 549–554. DOI: 10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.549.
7. Charpin P., Lance M., Nierlich M., Vigner D., Marquet-Ellis H. Structure of Tris(N-tert-butylformamide)dichlorodioxouranium(VI) // Acta Crystallogr. 1988. Vol. C44. No. 8. P. 1489–1490. DOI: 10.1107/s0108270188003907.
8. Smith P.A., Spano T.L., Burns P.C. Synthesis and structural characterization of a series of uranyl-betaine coordination complexes // Z. Krist. Cryst. Mater. 2018. Vol. 233. P. 507–513. <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2139>.
9. Bombieri G., Forsellini E., Day J.P., Azeez W.I. Crystal and molecular structure of dichlorodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. No. 6. P. 677–680. DOI: 10.1039/dt9780000677.
10. Akona S.B., Fawcett J., Holloway J.H., Russell D.R., Leban I. Structures of *cis*- and *trans*-dichlorodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI) // Acta Crystallogr. Section C. Cryst. Struct. Commun. 1991. Vol. C47. No. 1. P. 45–48. DOI: 10.1107/s0108270190007181.
11. Kannan S., Barnes C.L., Duval P.B. Versatile new uranyl(VI) dihalide complexes supported by tunable organic amide ligands // Chem. Commun. 2005. No. 48. P. 5997–5998. <https://doi.org/10.1039/B512966D>.

12. Das D., Vats B.G., Kannan S., Kumar M., Sureshkumar M.K. Synthetic and structural studies of piperidine carboxamide uranyl ion complexes // *Polyhedron*. 2014. Vol. 81. P. 39–44.
DOI: 10.1016/j.poly.2014.05.037.
13. Vats B.G., Das D., Sadhu B., Kannan S., Pius I.C., Noronha D.M., Kumar M.P.B. Selective recognition of uranyl ions from bulk of thorium(IV) and lanthanide(III) ions by tetraalkyl urea: a combined experimental and quantum chemical study // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. No. 25. P. 10319–10325.
DOI: 10.1039/c6dt01191h.
14. Russell J.C., du Plessis M.P., Nassimbeni L.R., du Preez J.G.H., Gellatly J.G.H. The Crystal and Molecular Structure of Dichlorobis(hexamethylphosphoramide)-dioxouranium(VI): $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{HMPA})$ // *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. Vol. B33. P. 2062–2065.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877007742>.
15. Du Preez J.G.H., Gellatly B.J., Jackson G., Nassimbeni L.R., Rodgers A.L. The chemistry of uranium. Pt 23. Isomorphous tetrachlorobis(hexamethylphosphoramide) uranium(IV) and tetrabromobis(hexamethylphosphoramide) uranium(IV) // *Inorg. Chim. Acta*. 1978. Vol. 27. P. 181–184.
DOI: 10.1016/s0020-1693(00)87281-3.
16. Julien R., Rodier N., Khodadad P. Structure Cristalline du Dioxodichloro Bis(hexamethylphosphorotriamide) Uranium(VI) $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ // *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. Vol. B33. No. 8. P. 2411–2414.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877008620>.
17. Haller L.J.L., Kaltsoyannis N., Sarsfield M.J., May I., Cornet S.M., Redmond M.P., Helliwell M.A. Structural and Theoretical Investigation of Equatorial cis and trans Uranyl Phosphinimine and Uranyl Phosphine Oxide Complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ and $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2$ // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. No. 12. P. 4868–4875. DOI: 10.1021/ic062031m.
18. Weis E.M., Duval P.B., Jurisson S.S. Syntheses and structures of two uranyl complexes with DMPU // *Radiochim. Acta*. 2012. Vol. 100. No. 4. P. 237–241.
DOI: 10.1524/ract.2012.1911.
19. Jacobs A., van Vuuren C.P.J., van Rooyen P.H. The solid-state chemistry of uranium. Pt. 3. The crystal structure and thermochemistry of dichloro-bis($N_1N_1N'N'$ -tetramethylurea)-dioxouranium(VI) // *S. Afr. J. Chem.* 1986. Vol. 39. No. 4. P. 174–178.
20. Sarsfield M.J., May I., Cornet S.M., Helliwell M. Preference for Nitrogen versus Oxygen Donor Coordination in Uranyl- and Neptunyl(VI) Complexes // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44. No. 21. P. 7310–7312.
DOI: 10.1021/ic051161c.
21. Bertke J.A., Bunge S.D. Stable analogs of the uranyl ion containing 1,1,3,3-tetramethylguanidine // *Dalton Trans.* 2007. No. 41. P. 4647–4649. DOI: 10.1039/b712054k.
22. Oldham Jr. W.J., Oldham S.M., Smith W.H., Costa D.A., Scott B.L., Abney K.D. Synthesis and structure of N-heterocyclic carbene complexes of uranyl dichloride // *Chem. Commun.* 2001. No. 15. P. 1348–1349. DOI: 10.1039/b102649f.
23. Kelley S.P., Smetana V., Nuss J.S., Dixon D.A., Vasiliu M., Mudring A.-V., Rogers R.D. Dehydration of $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with a Soft Donor Ligand and Comparison of Their Interactions through X-ray Diffraction and Theoretical Investigation // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 2861–2869.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03228.
24. Lhoste J., Henry N., Loiseau T., Guyot Y., Abraham F. Crystal structures of 2,2':6',2''-terpyridine uranyl chlorides molecular assemblies and their luminescence signatures // *Polyhedron*. 2013. Vol. 50. No. 1. P. 321–327. DOI: 10.1016/j.poly.2012.11.026.
25. Copping R., Jeon B., Pemmaraju C.D., Wang S., Teat S.J., Janousch M., Tyliczszak T., Canning A., Gronbech-Jensen N., Prendergast D., Shuh D.K. Toward Equatorial Planarity about Uranyl: Synthesis and Structure of Tridentate Nitrogen-Donor $\{\text{UO}_2\}^{2+}$ Complexes // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. No. 5. P. 2506–2515. DOI: 10.1021/ic4026359.
26. Berthet J.-C., Siffredi G., Thuery P., Ephritikhine M. Synthesis and crystal structure of pentavalent uranyl complexes. The remarkable stability of UO_2X ($\text{X} = \text{I}, \text{SO}_3\text{CF}_3$) in non-aqueous solutions // *Dalton Trans.* 2009. No. 18. P. 3478–3494. DOI: 10.1039/b820659g.

27. Schöne S., Radoske T., März J., Stumpf T., Patzschke M., Ikeda-Ohno A. $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2]$, a Simple Uranium(VI) Compound with a Significantly Bent Uranyl Unit (phen=1,10-phenanthroline) // *Chem. – A Eur. J.* 2017. Vol. 23. No. 55. P. 13574–13578. DOI: 10.1002/chem.201703009.
28. Pedrick E.A., Schultz J.W., Wu G., Mirica L.M., Hayton T. W. Perturbation of the O–U–O Angle in Uranyl by Coordination to a 12-Membered Macrocyclic // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. No. 11. P. 5693–5701. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00799.

REFERENCES

1. Taylor J.C., Wilson P.W. The structure of anhydrous uranyl chloride by powder neutron diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1973;B29(5):1073–1076.
2. Debets P.C. The structures of uranyl chloride and its hydrates. *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1968;B24(3):400–402.
3. Davidovich R.L., Goreshnik E.A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl. *Struct. Chem.* 2023;34(1):265–284.
4. Taylor J.C., Wilson P.W. The structure of uranyl chloride monohydrate by neutron diffraction and the disorder of the water molecule. *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1974;B30(1):169–175.
5. Wilkerson M.P., Burns C.J., Paine R.T., Scott B.L. Synthesis and Crystal Structure of $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3$: A Simple Preparation of an Anhydrous Uranyl Reagent. *Inorg. Chem.* 1999;38(18):4156–4158.
6. Keramidis A.D., Rikkou M.P., Drouza C., Raptopoulou C.P., Terzis A., Pashalidis A. Investigation on uranyl interaction with bioactive ligands. Synthesis and structural studies of the uranyl complexes with glycine and N-(2-mercaptopropionyl)glycine. *Radiochim. Acta.* 2002;90(9–11):549–554.
7. Charpin P., Lance M., Nierlich M., Vigner D., Marquet-Ellis H. Structure of Tris(N-tert-butylformamide)dichlorodioxouranium(VI). *Acta Crystallogr.* 1988;C44(8):1489–1490.
8. Smith P.A., Spano T.L., Burns P.C. Synthesis and structural characterization of a series of uranyl-betaine coordination complexes. *Z. Krist. Cryst. Mater.* 2018;233:507–513.
9. Bombieri G., Forsellini E., Day J.P., Azeez W.I. Crystal and molecular structure of dichlorodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978;(6):677–680.
10. Akona S.B., Fawcett J., Holloway J.H., Russell D.R., Leban I. Structures of *cis*- and *trans*-dichlorodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI). *Acta Crystallogr. Section C. Cryst. Struct. Commun.* 1991;C47(1):45–48.
11. Kannan S., Barnes C.L., Duval P.B. Versatile new uranyl(VI) dihalide complexes supported by tunable organic amide ligands. *Chem. Commun.* 2005;(48):5997–5998.
12. Das D., Vats B.G., Kannan S., Kumar M., Sureshkumar M.K. Synthetic and structural studies of piperidine carboxamide uranyl ion complexes. *Polyhedron.* 2014;81:39–44.
13. Vats B.G., Das D., Sadhu B., Kannan S., Pius I.C., Noronha D.M., Kumar M.P.B. Selective recognition of uranyl ions from bulk of thorium(IV) and lanthanide(III) ions by tetraalkyl urea: a combined experimental and quantum chemical study. *Dalton Trans.* 2016;45(25):10319–10325.
14. Russell J.C., du Plessis M.P., Nassimbeni L.R., du Preez J.G.H., Gellatly J.G.H. The Crystal and Molecular Structure of Dichlorobis(hexamethylphosphoramide)-dioxouranium(VI): $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{HMPA})$. *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977;B33:2062–2065.
15. Du Preez J.G.H., Gellatly B.J., Jackson G., Nassimbeni L.R., Rodgers A.L. The chemistry of uranium. Part 23. Isomorphous tetrachlorobis(hexamethylphosphoramide) uranium(IV) and tetrabromobis(hexamethylphosphoramide) uranium(IV). *Inorg. Chim. Acta.* 1978;27:181–184.
16. Julien R., Rodier N., Khodadad P. Structure Cristalline du Dioxodichloro Bis(hexamethylphosphorotriamide) Uranium(VI) $\text{UO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$. *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977;B33(8):2411–2414.
17. Häller L.J.L., Kaltsoyannis N., Sarsfield M.J., May I., Cornet S.M., Redmond M.P., Helliwell M.A. Structural and Theoretical Investigation of Equatorial *cis* and *trans* Uranyl Phosphinimine and Uranyl Phosphine Oxide Complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PNH})_2$ and $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{PO})_2$. *Inorg. Chem.* 2007;46(12):4868–4875.

18. Weis E.M., Duval P.B., Jurisson S.S. Syntheses and structures of two uranyl complexes with DMPU. *Radiochim. Acta.* 2012;100(4):237–241.
19. Jacobs A., van Vuuren C.P.J., van Rooyen P.H. The solid-state chemistry of uranium. Part 3. The crystal structure and thermochemistry of dichloro-bis($N_1N_1N'_1N'_1$ -tetramethylurea)-dioxouranium(VI). *S. Afr. J. Chem.* 1986;39(4):174–178.
20. Sarsfield M.J., May I., Cornet S.M., Helliwell M. Preference for Nitrogen versus Oxygen Donor Coordination in Uranyl- and Neptunyl(VI) Complexes. *Inorg. Chem.* 2005;44(21):7310–7312.
21. Bertke J.A., Bunge S.D. Stable analogs of the uranyl ion containing 1,1,3,3-tetramethylguanidine. *Dalton Trans.* 2007;(41):4647–4649.
22. Oldham Jr. W.J., Oldham S.M., Smith W.H., Costa D.A., Scott B.L., Abney K.D. Synthesis and structure of N-heterocyclic carbene complexes of uranyl dichloride. *Chem. Commun.* 2001(15):1348–1349.
23. Kelley S.P., Smetana V., Nuss J.S., Dixon D.A., Vasiliu M., Mudring A.-V., Rogers R.D. Dehydration of $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ and $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ with a Soft Donor Ligand and Comparison of Their Interactions through X-ray Diffraction and Theoretical Investigation. *Inorg. Chem.* 2020; 59:2861–2869.
24. Lhoste J., Henry N., Loiseau T., Guyot Y., Abraham F. Crystal structures of 2,2':6',2''-terpyridine uranyl chlorides molecular assemblies and their luminescence signatures. *Polyhedron.* 2013;50(1):321–327.
25. Copping R., Jeon B., Pemmaraju C.D., Wang S., Teat S.J., Janousch M., Tyliczszak T., Canning A., Grønbech-Jensen N., Prendergast D., Shuh D.K. Toward Equatorial Planarity about Uranyl: Synthesis and Structure of Tridentate Nitrogen-Donor $\{UO_2\}^{2+}$ Complexes. *Inorg. Chem.* 2014;53(5):2506–2515.
26. Berthet J.-C., Siffredi G., Thuéry P., Ephritikhine M. Synthesis and crystal structure of pentavalent uranyl complexes. The remarkable stability of UO_2X ($X = I, SO_3CF_3$) in non-aqueous solutions. *Dalton Trans.* 2009;(18):3478–3494.
27. Schöne S., Radoske T., März J., Stumpf T., Patzschke M., Ikeda-Ohno A. $[UO_2Cl_2(phen)_2]$, a Simple Uranium(VI) Compound with a Significantly Bent Uranyl Unit (phen=1,10-phenanthroline). *Chem. – A Eur. J.* 2017;23(55):13574–13578.
28. Pedrick E.A., Schultz J.W., Wu G., Mirica L.M., Hayton T.W. Perturbation of the O–U–O Angle in Uranyl by Coordination to a 12-Membered Macrocyclic. *Inorg. Chem.* 2016;55(11):5693–5701.