

Обзорная статья
УДК 548.735:541.49:546.791.6-381'131
DOI: 10.31857/S0869769825020127
EDN: GEEQQW

Структурная химия тетрахлоридных комплексных соединений уранила (обзор)*

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 тетрахлоридных комплексных соединений уранила с катионами щелочных металлов, аммония, протонированными катионами органических оснований, производными катиона аммония и ряда протонированных органических соединений, изученных монокристалльным методом рентгеноструктурного анализа. Определены кристаллохимические особенности строения данного класса соединений. В исследованных кристаллических структурах тетрахлоридных комплексных соединений UO_2^{2+} координационный полиэдр шестивалентного атома урана имеет тетрагонально-бипирамидальное (искаженное сплюснутое октаэдрическое) строение с атомами кислорода уранильной группы, расположенными в апикальных вершинах тетрагонального-бипирамидального полиэдра. Группы UO_2^{2+} в полиэдрах направлены перпендикулярно экваториальной плоскости, в вершинах которой расположены четыре атома Cl координированных лигандов. При наличии в структурах тетрахлоридных комплексных соединений уранила наряду с комплексными анионами $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и протонированными катионами свободных ионов Cl^- и/или свободных, не связанных с атомом U, нейтральных или координированных молекул, содержащих акцепторные атомы, катионы не взаимодействуют с донорными атомами Cl аниона, а образуют водородные связи со свободными ионами хлора и акцепторными атомами свободных молекул. Из-за высокой симметрии (практически D_{4h}) комплексного аниона в структурах тетрахлоридных комплексах уранила соединения широко были использованы для проведения многочисленных физических исследований, в частности спектроскопических, люминесцентных, компьютерных, теории функциональной плотности и др.

Ключевые слова: тетрахлорид, комплекс, уранил, кристаллическая структура, катион, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Давидович Р.Л. Структурная химия тетрахлоридных комплексных соединений уранила (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 2. С. 156–174. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769825020127>

*В авторской редакции.
© Давидович Р.Л., 2025

Structural chemistry of tetrachloride complexes of uranyl (review)

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Chief Researcher

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 tetrachloride complexes of uranyl with cations of alkali metals, and ammonium, protonated cations of organic bases, ammonium derivatives and a number of protonated organic compounds studied by single-crystal X-ray diffraction analysis are systematized and discussed. The crystal chemical features of the structure of this class of compounds have been determined. In the investigated crystal structures of UO_2^{2+} tetrachloride complexes, the coordination polyhedron of the hexavalent uranium atom has a tetragonal-bipyramidal (distorted octahedral) structure with oxygen atoms of the uranyl group located at the apical vertices of the tetragonal-bipyramidal polyhedron. The UO_2^{2+} groups in the coordination polyhedra are directed perpendicular to the equatorial plane, at the vertices of which four Cl atoms of coordinated ligands are located. In the presence in the structures of uranyl tetrachloride complexes, along with complex anions $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ and protonated cations, free Cl^- ions and free, not associated with the U atom, neutral or coordinated molecules, containing acceptor atoms, the cations do not interact with the donor atoms of the Cl^- anion, and form hydrogen bonds with the free chlorine ions and acceptor atoms of the free molecules. Due to the high symmetry (almost D_{4h}) of the complex anion in the structures of tetrachloride complexes of uranyl, the compounds have been widely used for numerous physical studies, in particular spectroscopic, luminescence, functional density theory and others.

Keywords: tetrachloride, complex, uranyl, crystal structure, cation, X-ray diffraction analysis

For citation: Davidovich R.L. Structural chemistry of tetrachloride complexes of uranyl (review). *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(2): 156–174. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769825020127>

Введение

Группа UO_2^{2+} образует с ионами Cl^- два типа комплексных соединений: тетрахлоридные 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 хлоридосодержащие комплексные соединения уранила, в состав которых помимо хлоридалигандов входят как нейтральные, так и ацидолиганды, содержащие донорные атомы O, N, S и C.

Кристаллические структуры тетрахлоридных комплексных соединений уранила в зависимости от природы внешнесферного катиона можно условно разделить на две группы: структуры с катионами щелочных металлов, аммония, с протонированными катионами органических оснований, производными катиона аммония и структуры с протонированными органическими соединениями в качестве катионов.

1. Тетрахлоридные комплексные соединения уранила

1.1. Тетрахлоридные комплексные соединения уранила с катионами щелочных металлов и аммония

Из структурно исследованных тетрахлоридных комплексных соединений уранила с неорганическими катионами наиболее подробно как экспериментально, так и теоретически изучена кристаллическая структура $Cs_2[UO_2Cl_4]$.

1.1.1. $Cs_2UO_2Cl_4$

Кристаллическая структура $Cs_2UO_2Cl_4$ [1] принадлежит к числу первых структурно исследованных соединений тетрахлорида уранила с неорганическим катионом щелочных металлов. Соединение синтезировано добавлением стехиометрического количества $CsCl$ в раствор ацетата уранила в разбавленной HCl .

Кристаллы $Cs_2UO_2Cl_4$ моноклинные: $a = 11,92(2)$, $b = 7,71(2)$, $c = 5,83(2)$ Å, $\beta = 99,75(5)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $C2/m$. Шестикоординированные атомы $U(VI)$ в структуре образуют изолированные квадратно-пирамидальные (сплюснутые октаэдрические) комплексные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$. Группа $O=U=O$ в комплексе линейна и симметрична с длинами связей $1,81 \times 2$ Å и расположена перпендикулярна экваториальной плоскости с четырьмя атомами Cl . Длины связей $U-Cl$ равны $2,62 \times 4$ Å.

Восемь атомов Cl и три атома O , расположенные на расстоянии между $3,49$ и $3,94$ Å от атома цезия, образуют одиннадцатикоординационный полиэдр. Атомы хлора расположены примерно непосредственно в углах куба с атомом цезия в центре причем этот куб несколько искажен тремя атомами кислорода.

1.1.2. $Cs_2UO_2Cl_4$ (повторное структурное исследование)

Кристаллическая структура $Cs_2UO_2Cl_4$ [1] повторно исследована в [2] с целью исправить содержащиеся в ней неясности и ошибки. Хотя повторно исследованная структура существенна аналогична структуре, сообщенной в [1], выявлены небольшие различия в параметрах элементарной ячейки, атомных параметрах и, следовательно в межатомных расстояниях.

Найденные в структуре $Cs_2UO_2Cl_4$ [2] параметры элементарной ячейки равны: $a = 11,929(2)$, $b = 7,704(2)$, $c = 5,816(2)$ Å, $\beta = 100,02(4)^\circ$. Структура определена в пр. гр. $C2m$.

1.1.3. $Cs_2UO_2Cl_4$ (нейтроннографическое исследование)

В [3] кристаллическая структура нелинейного оптического кристалла $Cs_2UO_2Cl_4$ уточнена нейтроннографическим методом. Найденные нейтроннографические параметры элементарной ячейки равны: $a = 12,005(8)$, $b = 7,697(3)$, $c = 5,850(1)$ Å, $\beta = 100,00(4)^\circ$ и структурные характеристики группы UO_2^{2+} ($U=O$ $1,780(4) \times 2$ Å, $\angle O=U=O$ $178,44(16)^\circ$), расстояния $U-Cl$ $2,664(2) \times 2$, $2,688(2) \times 2$ Å незначительно отличаются от соответствующих рентгенографических данных.

1.1.4. $Cs_2UO_2Cl_4$

Кристаллическая структура $Cs_2UO_2Cl_4$ исследована также в работе [4]. Структура $Cs_2UO_2Cl_4$ образует моноклинную элементарную ячейку, пр. гр. $C2/m$, содержащую две формульные единицы. Длины связей $U=O_{yl}$ равны $1,776(6) \times 2$ Å, а расстояния $U-Cl$ составляют $2,670(1) \times 4$ Å. В элементарной ячейке атомы Cs расположены транс относительно друг друга с одним атомом немного выше и другим атомом немного ниже хлоридной экваториальной плоскости. Эти атомы образуют бифуркатное взаимодействие $Cs \cdots Cl$ с длиной связи $3,526$ Å.

Из-за высокой симметрии (D_{4h} , $4/mmm$) тетрахлоридного аниона уранила $[UO_2Cl_4]^{2-}$ соединение $Cs_2UO_2Cl_4$ было предметом многочисленных колебательных спектроскопиче-

ских [5, 6], люминесцентных [7] и других физических методов исследования, что побудило исследователей синтезировать и структурно исследовать тетрахлоридные комплексные соединения уранила с другими катионами щелочных металлов и аммония.

1.1.5. $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировано взаимодействием RbNO_3 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной HNO_3 . Кристаллы $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ триклинные: $a = 6,795(5)$, $b = 6,929(5)$, $c = 7,457(4)$ Å, $\alpha = 91,96(5)$, $\beta = 102,13(5)$, $\gamma = 102,13(5)^\circ$, $Z = 1$, пр. гр. $P-1$ [8].

Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образована катионами Rb^+ , тетрагонально-бипирамидальными комплексными анионами $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и кристаллизационными молекулами H_2O . В комплексном анионе $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ структуры $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ длины связей $\text{U}=\text{O}$ равны $1,751(9)$ Å, а расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ составляют $2,650(4) \times 2$ и $2,644(3) \times 2$ Å, что несколько меньше соответствующих длин связей $\text{U}=\text{O}$ $1,774(4) \times 2$ Å, $\text{U}-\text{Cl}$ $2,671(1) \times 4$ Å в структуре $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Единственное существенное отличие аниона $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ от симметрии D_{4h} в структуре $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связано с наличием угла $\text{Cl}(1)-\text{U}-\text{Cl}(2)$ в $90,8(1)^\circ$. D_{2h} искажение аниона в цезиевой соли с углом $\text{Cl}-\text{U}-\text{Cl}$ $92,91(5)^\circ$ больше.

Атомы Rb связаны с пятью атомами Cl ($\text{Rb}-\text{Cl}$ $3,361(3)-3,601(3)$ Å) и четырьмя атомами O ($\text{Rb}-\text{O}$ $2,901(9)-3,095(9)$ Å), образуя девятикоординационные полиэдры. Катионы Rb^+ и молекулы H_2O образуют группы $\text{Rb}_2(\mu-\text{OH}_2)_2$ в кристалле с формированием каждой молекулой H_2O водородных связей с атомами Cl ($\text{O} \cdots \text{Cl}$ с длинами $3,335(10)$ и $3,392(10)$ Å), указывающими на образование в структуре слабых водородных связей.

1.1.6. $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ повторно структурно исследована в [9].

1.1.7. $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В работе [9] впервые синтезировано тетрахлоридное комплексное соединение $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и исследована его кристаллическая структура. Соединение $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получено взаимодействием $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в конц. HCl с KCl . Кристаллы $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изоструктурны $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизуются в элементарной триклинной ячейке, пр. гр. $P-1$ с параметрами: $a = 6,7144(3)$, $b = 6,7764(3)$, $c = 7,2755(4)$ Å, $\alpha = 92,402(2)$, $\beta = 101,994(2)$, $\gamma = 118,821(2)^\circ$, $Z = 1$.

Соединения $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит в элементарной ячейке одну формульную единицу. Уранильная группа в структуре $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет C_i сайт симметрию с длинами связей $1,772(5) \times 2$ Å, в то время как хлоридные лиганды присутствуют в экваториальной плоскости в виде двух четких расстояний $2,6601(18) \times 2$, $2,6628(19) \times 2$ Å.

Балансирующие заряд аниона катионы калия расположены транс относительно друг друга вдоль той же самой плоскости, что и экваториальные хлоридные лиганды с раздвоенным бифуркатным взаимодействием $3,236$ и $3,279$ Å. Элементарная ячейка $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит также две молекулы кристаллизационной H_2O .

1.1.8. $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Синтез и кристаллическая структура впервые полученного тетрахлоридного комплексного соединения уранила $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ описаны в работе [10]. Соединение получено медленным испарением из 2М раствора HCl , содержавшего дигидрат ацетат уранила и 1,3,5-триазин. Оно изоструктурно кристаллам $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образует триклинную элементарную ячейку пр. гр. $P-1$ с параметрами: $a = 6,6574(4)$, $b = 6,6954(4)$, $c = 7,4018(4)$ Å, $\alpha = 99,827(2)$, $\beta = 93,879(2)$, $\gamma = 117,354(1)^\circ$, $Z = 1$.

Комплексный анион $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющий квадратно-бипирамидальную координационную геометрию с D_{4h} точечной группой симметрии, образован

атомом U(VI), координированным двумя терминальными аксиальными атомами кислорода и четырьмя экваториальными атомами Cl (рис. 1). Атом U в структуре расположен в центре инверсионной симметрии, в результате чего образуется линейный катион UO_2^{2+} с длинами связей $\text{U}=\text{O}(1)$ $1,7745(14) \times 2 \text{ \AA}$ и углом связи $\text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(1)$ $180,0^\circ$. Атом U также координирован двумя кристаллографическими уникальными атомами хлора с расстояниями $\text{U1}-\text{Cl}(1)$ и $\text{U1}-\text{Cl}(2)$ $2,6752(5)$ и $2,6623(4) \text{ \AA}$ соответственно. Валентные углы $\text{Cl}(1)-\text{U}-\text{Cl}(2)$ и $\text{O}(1)-\text{U}-\text{Cl}(1)$ в анионе немного отклоняются от 90° .

В независимой части структуры $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится кристаллографически уникальная молекула воды (O1w) и один кристаллографически уникальный катион аммония, обеспечивающий баланс заряда аниона. Катионы аммония и молекулы H_2O образуют с тетрахлоридным анионом разветвленную сеть водородных связей (рис. 2). Каждая молекула H_2O донирует две водородные связи двум отдельным тетрахлоридным комплексам уранила.

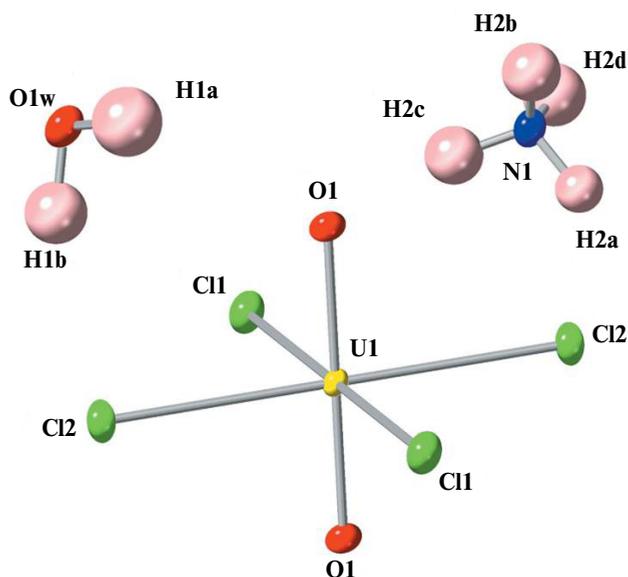


Рис. 1. Строение тетрахлоридного аниона уранила совместно со строением катиона аммония и молекулы кристаллизационной H_2O [10]

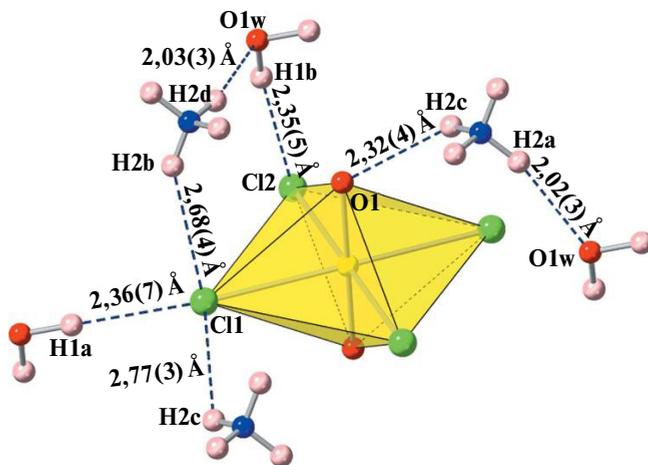


Рис. 2. Уникальная водородная связь с длинами водородных связей в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]

с другой стороны, каждый катион аммония образует водородные связи в трехмерной сети с тремя отдельными тетрахлоридными анионами уранила и двумя отдельными молекулами воды, стабилизирующими кристаллическую структуру. Водородные связи, образующие молекулы H_2O и катионы NH_4^+ с атомами Cl, слабые (3,283(2)–3,441(2) Å).

1.2. Тетрахлоридные комплексные соединения уранила с протонированными катионами, производными катиона аммония

1.2.1. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$

Исследование кристаллических структур комплексных соединений уранила показало, что группа UO_2^{2+} практически линейная, характеризуется исключительной прочностью и что длины связей $\text{U}=\text{O}$ в этой группе имеют практически близкие значения независимо от природы лиганда в координационном соединении. В работе [11] исследована природа этой исключительно стабильной группы методом молекулярных орбиталей для получения устойчивой картины электронного строения иона уранила. Для определения влияния эффекта решетки и экваториальных лигандов на электронный спектр иона уранила абсорбционные спектры регистрировали в поляризованном свете на монокристаллах при температуре жидкого гелия. Одновременно исследованы и кристаллические структуры использованных соединений $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Br}_4$. (Структура $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Br}_4$ будет рассмотрена в следующей главе).

Из данных вращения кристалла, Вайсенберга фотографий и дифрактометрии установлено, что кристаллы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ принадлежат к тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4_2/mnm$ с параметрами: $a = 9,175(2)$ и $c = 11,745(6)$ Å, $Z = 2$.

Кристаллическая структура $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ образована тетраэдрическими катионами $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ с центром U, лежащим на оси -4 , и плоскими анионами $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ симметрии D_{4h} . Все атомы структуры, за исключением атомов метильных групп, расположены в специальных позициях. Атомы водорода в структуре $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ не были локализованы.

1.2.2. $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$

Кристаллическая структура $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ повторно исследована в [4]. Найденные в структуре $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ параметры элементарной ячейки $a = 9,1341(10)$ и $c = 113712(12)$ Å, $Z = 2$ незначительно отличаются от соответствующих данных, приведенных в [11]. В сравниваемых структурах несколько различаются лишь длины связей $\text{U}=\text{O}$ в линейных уранильных группах $\text{O}=\text{U}=\text{O}$, которые в структуре [4] равны $1,766(4) \times 2$ Å, а в структуре [11] они равны $1,724(7) \times 2$ Å. В обеих структурах расстояния $\text{U}-\text{Cl}$ практически одинаковые $(2,648(1) \times 2, 2,677(1) \times 2$ Å в структуре, приведенной в [4], и $2,646(4) \times 2, 2,660(3) \times 2$ Å в структуре, исследованной в [11]).

В соединении $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ метильные группы катиона Me_4N^+ слабо взаимодействуют с хлоридными и оксидными лигандами тетрахлоридного аниона. Кратчайшее расстояние $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ для соединения $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ составляет $2,94(4)$ Å, а кратчайшее $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}_y$ расстояние равно $2,65(4)$ Å.

1.2.3. $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$

Кристаллическая структура $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ первоначально была определена из данных Вайсенберга фотографий. с целью получения более точных данных структура $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ повторно исследована на четырехкружном автоматическом дифрактометре.

Соединение $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами: $a = 13,465(5)$, $c = 24,18(1)$ Å, пр. гр. $I4_1/a$, $Z = 8$ [12]. Кристаллическая структура $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ образована катионами $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ и тетрагонально-бипирамидальными комплексными анионами $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ симметрии D_{4h} . В комплексном анионе уранильная группа практически линейная, угол $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ равен $179(1)^\circ$ с длинами связей $\text{U}=\text{O}$ $1,75(1) \times 2$ Å.

Расстояния U–Cl в структуре $\{(C_2H_5)_3NH\}_2UO_2Cl_4$ являются характерными для таковых связей в тетрахлоридных комплексных соединениях уранила и составляют $2,663(5) \times 2, 2,672(5) \times 2 \text{ \AA}$. Такие же длины связи U–Cl присутствуют в кристаллической структуре $(NH_4)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ [10].

1.2.4. $\{(C_2H_5)_4N\}_2UO_2Cl_4$

Соединение $\{(C_2H_5)_4N\}_2UO_2Cl_4$ синтезировано и структурно исследовано в связи с опубликованием структуры $\{(C_2H_5)_3NH\}_2UO_2Cl_4$ [12]. Соединение $\{(C_2H_5)_4N\}_2UO_2Cl_4$ получено смешением больше чем на 30% по сравнению со стехиометрическими пропорциями UO_2Cl_2 с $(C_2H_5)_4NCl \cdot 5H_2O$ в 10М соляной кислоте. Кристаллы $\{(C_2H_5)_4N\}_2UO_2Cl_4$ относятся в триклинной системе, пр. гр. *P-1* с параметрами: $a = 9,997(5)$, $b = 10,064(5)$, $c = 12,914(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00(5)$, $\beta = 90,69(5)$, $\gamma = 90,00(5)^\circ$, $Z = 2$ [13].

В кристаллической структуре $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$ содержатся два кристаллографически независимых комплекса $[(C_2H_5)_4N(1)]_2U(1)O_2Cl_4$ и $[(C_2H_5)_4N(2)]_2U(2)O_2Cl_4$, каждый из которых образован из катионов $[(C_2H_5)_4N]^+$ и комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$, относящихся соответственно к симметрии T_4 и D_{4h} .

Комплексный анион $[UO_2Cl_4]^{2-}$ образован атомом урана, окруженным октаэдрически четырьмя атомами хлора и двумя атомами кислорода. Группа UO_2^{2+} направлена перпендикулярно плоскости атомов хлора. В комплексных анионах $[U(1)O_2Cl_4]^{2-}$ и $[U(2)O_2Cl_4]^{2-}$ длины связей $U(1)=O$ и $U(2)=O$ равны соответственно $1,76(2) \times 2$ и $1,77(3) \times 2 \text{ \AA}$ при угле связи $O=U=O$ $180(1)^\circ$. В обоих анионах расстояния U–Cl составляют $2,65(1) \times 2$ – $2,68(1) \times 2 \text{ \AA}$ и $2,67(1) \times 2$ – $2,68(1) \times 2 \text{ \AA}$.

Каждый анион $[UO_2Cl_4]^{2-}$ окружен восемью катионами $[(C_2H_5)_4N]^+$, расположенными в вершинах прямоугольного параллелепипеда. При этом каждый катион имеет тетраэдрическое окружение. Расстояния между центрами аниона и катиона варьируют от 5,84 до 6,16 \AA.

1.2.5. $[(CH_3(CH_2)_2)_4N]_2UO_2Cl_4$

Кристаллическая структура $[(CH_3(CH_2)_2)_4N]_2UO_2Cl_4$ исследована с целью установления корреляций структурных данных с электронными спектрами, полученными при низкой температуре в поляризованном свете. Параметры триклинной элементарной ячейки соединения $[(CH_3(CH_2)_2)_4N]_2UO_2Cl_4$ были получены методом вращения, Вайсенберга фотографий и из монокристалльных дифрактометрических данных: $a = 0,890(5)$, $b = 7,257(7)$, $c = 11,076(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 95,4(1)$, $\beta = 106,1(1)$, $\gamma = 114,9(1)^\circ$, $Z = 2$ [14].

Структура $[(CH_3(CH_2)_2)_4N]_2UO_2Cl_4$ образована тетраэдрическими катионами $[(CH_3(CH_2)_2)_4N]^+$ и бипирамидальными комплексными анионами $[UO_2Cl_4]^{2-}$, объединенными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Геометрия атома U в комплексном анионе характерная для тетрахлоридных комплексных соединений уранила, рассмотренных выше. Длины связей $U=O$ в группе UO_2^{2+} , несколько отличающейся от линейности ($\angle O=U=O$ $177,3(8)^\circ$), значительно различаются $1,65(1)$ и $1,58(2) \text{ \AA}$. Некоторое различие имеет место и в расстояниях U–Cl $2,623(9)$ – $2,694(6) \text{ \AA}$. Вероятно, указанные различия обусловлены наличием в структуре термического движения, что следует из полученных значений температурных факторов для ряда атомов.

1.2.6. $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]_2UO_2Cl_4$

Кристаллическая структура $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]_2UO_2Cl_4$ определена авторами [15] в связи с исследованиями интерпретации электронных спектров иона уранила в соединениях общей формулы $(R_4N)UO_2X_4$ (R-алкильная группа, X – Cl, Br). Параметры моноклинной элементарной ячейки кристалла были получены методом вращения, из фотографий Вайсенберга и из монокристалльных дифрактометрических данных: $a = 15,533(6)$, $b = 15,533(6)$, $c = 20,438(8) \text{ \AA}$, $\beta = 118,20(20)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. *P2₁/c*.

Структура $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]_2UO_2Cl_4$ образована из сплюснутых комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ и тетраэдрических катионов $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]^+$, связанных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями $Cl(3) \cdots C(21)$ $3,58 \text{ \AA}$, $Cl(3) \cdots C(25)$ $3,57 \text{ \AA}$. Каждый анион $[UO_2Cl_4]^{2-}$ в структуре окружен пятью катионами, атомы N которых отстоят от атома

U на расстоянии 5,5–6,1 Å. В комплексном анионе $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ уранильная группа почти линейна ($\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$ 178,1(5)°) с длинами связей U=O 1,68(1), 1,69(1) Å. Расстояния U–Cl характеризуются значениями, лежащими в интервале 2,646(6)–2,671(5) Å. Концевые группы CH_3 бутильных цепей обладают выраженным термическим движением, на что указывают высокие термические коэффициенты их атомов углерода.

1.3. Комплексные хлориды уранила с протонированными органическими катионами

1.3.1. Тетрахлоридные комплексные соединения уранила с протонированными органическими катионами

В структурах тетрахлоридных комплексных соединений уранила с органическими катионами комплексные анионы $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ имеют такое же тетрагонально-бипирамидальное (октаэдрическое) строение, как и анионы в структурах тетрахлоридных комплексов уранила с неорганическими катионами.

1.3.2. $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$

Кристаллическая структура ди (1,10 *H*-фенантролина) тетрахлорида уранила $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ исследована для определения влияния кристаллического поля группы UO_2^{2+} в различных лигандных окружениях по отношению к его электронным переходам. Соединение $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ синтезировано смешением раствора фенантролина с гидротетрахлоридным раствором иона уранила.

Параметры триклинной элементарной ячейки $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ получены из монокристаллических дифрактометрических данных: $a = 8,414(4)$, $b = 10,960(5)$, $c = 7,593(4)$ Å, $\alpha = 94,69(5)$, $\beta = 108,76(6)$, $\gamma = 100,23(6)^\circ$, пр. гр. *P*-1, $Z = 1$ [16].

Кристаллическая структура $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ образована катионами фенантролина $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)^+$ и сплюснутыми бипирамидальными комплексными анионами $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, объединенными водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 3,17(1) Å. Длины связей U=O в линейной уранильной группе ($\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$ 180°) аниона равны 1,752(8) × 2 Å, а расстояния U–Cl равны 2,653(5) × 2 и 2,673(4) × 2 Å характерны для таковых связей в структурах тетрахлоридных комплексных соединений уранила. Катионы в структуре $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ почти плоские. Наибольшее отклонение от плоскости согласно методу наименьших квадратов равно 0,05(2) Å.

1.3.3. $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$

Имидазол в кислой среде взаимодействует с многими соединениями металлов, образуя комплексные соединения с протонированными катионами. В работе [17] исследована кристаллическая структура тетрахлоридного комплексного соединения уранила с протонированным катионом имидазола $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. Соединение получено по реакции имидазола с $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в хлористоводородной кислоте при pH раствора 2,5–3,0 с последующей кристаллизацией из раствора. Кристаллы $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ моноклинные, пр. гр. *P*2₁/*n* с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,385(5)$, $b = 10,891(5)$, $c = 6,966(4)$ Å, $\beta = 104,56(5)^\circ$, $Z = 2$.

Кристаллическая структура $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ состоит из дискретных пятичленных планарных катионов имидазолия $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)^+$ и тетрагонально искаженных октаэдрических комплексных анионов $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ с четырьмя атомами хлора в экваториальной позиции и двумя уранильными атомами кислорода в вершинах. В линейной уранильной группе комплексного аниона ($\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$ 180,0°) длины связей U=O равны 1,779 × 2 Å. Расстояния U–Cl 2,665 × 2, 2,697 × 2 Å в анионе соответствуют значениям для этого иона, изменяющимся от 2,62 до 2,70 Å. Катион имидазолий представляет собой плоское пятичленное кольцо с длинами связей N–C, изменяющимися от 1,296(8) до 1,350(7) Å и C–C равным 1,348(8) Å.

1.3.4. $(C_4H_7N_2)_2UO_2Cl_4$

Кристаллическая структура тетрахлоридного комплексного соединения уранила с катионом 2-метилимидазолия $(C_4H_7N_2)_2UO_2Cl_4$ исследована в связи с отличием его спектра люминесценции от спектра люминесценции незамещенного имидазольного тетрахлоридного комплексного соединения уранила [17], обсужденного выше. Соединение $(C_4H_7N_2)_2UO_2Cl_4$ синтезировано взаимодействием 2-метилазолия и тригидрат уранилхлорида в водном растворе, подкисленном соляной кислотой до pH 2 с упариванием досуха. Кристаллы были перекристаллизованы из H_2O .

Соединение $(C_4H_7N_2)_2UO_2Cl_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 7,177(2)$, $b = 18,526(4)$, $c = 12,600(3)$ Å, $\beta = 94,08(2)^\circ$, $Z = 4$ [18]. Кристаллическая структура $(C_4H_7N_2)_2UO_2Cl_4$ образована из столбиков анионов $UO_2Cl_4^{2-}$ и столбиков катионов $(C_4H_7N_2)^+$, расположенных параллельно оси a кристалла. Комплексный анион $[UO_2Cl_4]^{2-}$ представляет собой сплюснутый октаэдр с атомами кислорода уранильной группы в аксиальных вершинах и атомами хлора в экваториальных позициях.

В практически линейной группе UO_2^{2+} ($\angle O=U=O$ $179.1(3)^\circ$) аниона длины связей $U=O$ равны $1,773(6)$, $1,756(7)$ Å. Расстояния $U-Cl$ в экваториальной плоскости изменяются в интервале $2,671(3)-2,678(3)$ Å с транс валентными углами $Cl(1)-U-Cl(3)$ и $Cl(2)-U-Cl(4)$, равными $178,3(1)$ и $176,9(1)^\circ$.

Катион 2-метилимидазолий имеет плоское строение и, за исключением метильной группы, характеризуется такими же размерами, что и незамещенный ион имидазолия в структуре $(C_3H_5N_2)_2UO_2Cl_4$, рассмотренной выше. Присутствие в структуре $(C_4H_7N_2)_2UO_2Cl_4$ кратчайших межатомных расстояний $N(1)\cdots Cl(2)$ $3,16(1)$, $N(2)\cdots O(1)$ $3,21(1)$, $N(3)\cdots O(1)$ $3,12(1)$ и $N(4)\cdots O(2)$ $3,34(1)$ Å позволяет предположить наличия слабых водородных связей.

1.3.5. $(C_{10}H_{10}N_2)UO_2Cl_4$ (1), $(C_{12}H_{14}N_2)UO_2Cl_4$ (2), $(C_{12}H_{12}N_2)UO_2Cl_4$ (3), $(C_8H_8NO_2)_2UO_2Cl_4$ (4), $(C_{13}H_{16}N_2)UO_2Cl_4$ (5)

В работе [19] описан синтез и структурное исследование семи тетрахлоридных комплексных соединений уранила с катионами 4,4'-дипиридиламина и его производными с целью определения влияния строения катиона на характер образуемых водородных связей. Лишь в пяти из них (1–5) содержатся изолированные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$. Указанные соединения синтезированы реакцией при комнатной температуре оксиацетата урана(VI) с различными солями 4,4'-дипиридиламина в сильноокислых растворах HCl. Соединения (1–4) кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$ с атомами урана в комплексном анионе $[UO_2Cl_4]^{2-}$ и протонированными катионами, расположенными в центрах инверсии. Соединение 5 $(C_{13}H_{16}N_2)UO_2Cl_4$ кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $C2/c$.

Кристаллографически уникальные атомы U присутствуют в структурах (1)–(5) в виде центральной группы UO_2^{2+} с четырьмя атомами Cl в экваториальной плоскости, образуя квадратные бипирамидальные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$. В линейных уранильных группах ($\angle O=U=O$ $180,0^\circ$) структур (1)–(5) длины связей $U=O$ равны $1,734(4) \times 2$ (1), $1,7624(2) \times 2$ (2, 3), $1,760(2) \times 2$ (4) и $1,7606(18) \times 2$ (5). Расстояния $U-Cl$ практически одинаковые во всех пяти соединениях $2,6554(7) \times 2-2,6934(8) \times 2$ Å. Средняя длина связи $U-Cl$ составляет $2,663$ Å.

Протонированные кольца катионов пиридиния в (1)–(4) участвуют в образовании бифуркатных водородных связей $N-H\cdots Cl-U$, что приводит к образованию одномерной сети чередующихся альтернативных катионов и анионов. Ленты слегка скручены, с углами скручивания $49,2$, $35,4$ и $35,2$, $7,8^\circ$ между плоскостью катионного кольца и экваториальной плоскостью анионов. Эти ленты дополнительно упаковываются в параллельной моде. Бифуркатные водородные связи в 1–4 несимметричны, так как в каждом соединении есть короткое и длинное расстояния $D\cdots A$. Угол $N-H\cdots Cl-U$ для более коротких взаимодействий $Cl\cdots N$ колеблется в пределах $133-148^\circ$.

В 5 есть только одна водородных связь между атомом N1 катиона 4,4'-триметилена дипиридина и атомом Cl2 ($D\cdots A$ $3,209(3)$ Å, $D-H\cdots A$ $165,4^\circ$). Эта связь не похожа на бифуркатные 1–D водородные связи, наблюдаемые в 1–4, поскольку нет двух отдельных коротких и боль-

ших расстояний N–H···Cl. По-видимому, в 5 нет никаких существенных взаимодействий между атомами N1 и C11. В [9] соединения (1)–(3) исследованы компьютерным методом теории функциональной плотности (density functional theory (DFT)).

1.3.6. $(N_2C_{10}H_9)[UO_2Cl_4]$

В [20] описан синтез, кристаллическая структура и спектроскопическая характеристика тетрахлоридного комплексного соединения уранила с катионом 2,2'-бипиридином (2,2'-bipy) $(N_2C_{10}H_9)[UO_2Cl_4]$. Соединение $(N_2C_{10}H_9)[UO_2Cl_4]$ синтезировано из дигидрата ацетата уранила, растворенного в метаноле, к которому добавляли концентрированную кислоту HCl и лиганд 2,2'-bipy. Полученный раствор нагревали при 110°C до небольшого объема и оставляли для медленного испарения.

Кристаллы $(N_2C_{10}H_9)[UO_2Cl_4]$ моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$: $a = 8,9096(3)$, $b = 12,0572(4)$, $c = 14,5287(5)$ Å, $\beta = 94,5930(10)^\circ$, $Z = 4$. Кристаллическая структура $(N_2C_{10}H_9)[UO_2Cl_4]$ образована из двухзарядных катионов 2,2'-бипиридиния и комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (рис. 3). Независимая часть элементарной ячейки содержит два координационных комплекса.

Длины связей U=O в линейных уранильных группах ($\angle O=U=O$ 180.0°) обоих комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ равны $1,768(2) \times 2$ и $1,752(2) \times 2$ Å. В обоих анионах координацию вокруг металлического центра образуют четыре атома хлора в экваториальной плоскости, с расстояниями U–Cl между 2,6302(9) и 2,7054(9) Å. Катион H_2bipy находится во второй координационной сфере в транс конформации и образует в качестве донора с атомами Cl три водородные связи N1–H5···Cl1 3,212 Å, C4–H6···Cl1 3,492 Å и C9–H3···Cl2 3,684 Å. Три дополнительных взаимодействия имеют место в структуре между катионом H_2bipy и оксогруппой катиона уранила (C2–H8···O2 3,244 Å, C7–H1···O1 3,470 Å и C10–H4···O1 3,343 Å).

1.3.7. $(C_5H_6N)_2[UO_2Cl_4]$ (I), $(C_6H_8N)_2[UO_2Cl_4]$ (II), $(C_5H_6NO)_2[UO_2Cl_4]$ (III), $(C_{10}H_{10}N_2S_2)[UO_2Cl_4]$ (IV), $(C_5H_7N_2)_2[UO_2Cl_4]$ (V), $(C_7H_{11}N_2)_2[UO_2Cl_4]$ (VI)

В работе [21] сообщено о синтезе 12 тетрагалогенидных $[UO_2X_4]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) комплексных соединений уранила с γ -замещенными катионами пиридиния, исследовании их методами монокристаллической рентгеновской дифракции и флуоресцентной спектроскопии. Шесть полученных соединений содержат тетрахлоридные комплексные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$, остальные шесть являются тетрабромидными комплексными соединениями. Они будут рассмотрены в следующем разделе.

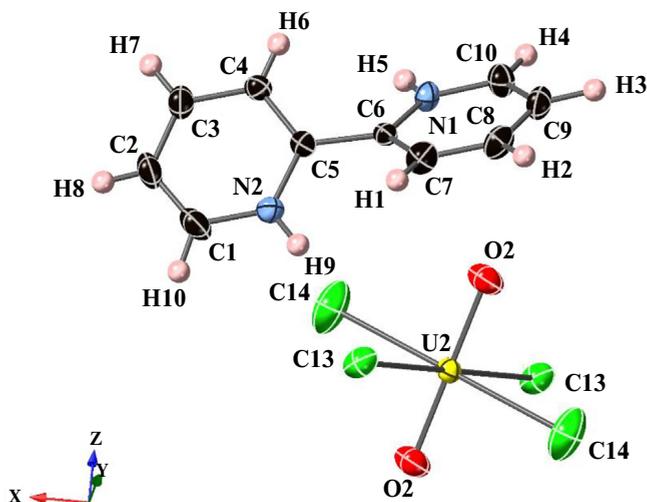


Рис. 3. Строение комплексного соединения тетрахлоридуранила 2,2'-бипиридиния [20]

Установлено, что систематическое изменение электронодонорных групп ($X = H, CH_3, OH, SH, NH_2, N(CH_3)_2$) в катионе пиридиния влияет на присутствие и/или силу различных супрамолекулярных синтонов, включая водородную связь и π -взаимодействия.

Соединения (**I–VI**) синтезированы при комнатной температуре из ацетата уранила и 4-замещенных пиридина, растворенных в 2М хлористоводородной кислоте. Образовавшийся бледно-желтый раствор (рН 0–0,5) испаряли при комнатной температуре в открытой атмосфере. Кристаллографические и некоторые структурные характеристики для соединений (**I–VI**) приведены в таблице.

Соединение $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4$ (**I**) кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. *P*-1. Независимая часть элементарной ячейки (**I**) состоит из двух уникальных дианионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ и четырех уникальных катионов пиридиния, которые образуют бесконечную цепочку вдоль направления $[011]$. Катион пиридиния образует бифуркатную мостиковую водородную связь с атомами $Cl2'$ и $Cl1$ обоих анионов атомов $U1'$ и $U1$. Это взаимодействие повторяется благодаря элементов симметрии, так что оно присутствует по обе стороны уранильной цепи. Катионы пиридиния, содержащие атомы $N2$ и $N3$ связывающие уранильные тектоны $U1$ и $U2$ вместе через бифуркатные водородные связи $N-H \cdots Cl$ с хлоридными атомами $Cl4$ и $Cl5$ и $Cl1$ и $Cl5$ соответственно.

Соединение $(C_6H_8N)_2[UO_2Cl_4]$ (**II**) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ и состоит из дианионов тетрахлорида уранила $[UO_2Cl_4]^{2-}$, заряд которых сбалансирован катионами 4-метилпиридиния (4-МП). Катионы 4-МП образуют водородные связи $N1-H7 \cdots Cl2$ с атомами хлора $Cl2$ и $Cl2'$ ураниловых тектонов, формируя катион-дианион-катион группы ($N1 \cdots Cl2$ 3,182(2) Å и $\angle N1-H7 \cdots Cl1$ 167(2)°). Соседние группы располагаются так, что образуются смещенные π -взаимодействия между катионами 4-МП. Эти нековалентно связанные группы порождают цепочку, распространяющуюся вдоль направления $[101]$. Метильные группы в γ -положении катионов параллельно образуют

Кристаллографические и структурные данные для хлоридных комплексных соединений уранила с замещенными катионами пиридиния

Номер соединения	Соединение	Симметрия, пространственная группа	Кристаллографические данные			Длина связи R, Å, угол связи, °		Источник
			$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$ $\beta, ^\circ$ $\gamma, ^\circ$	Z	R U=O угол O=U=O	R U–Cl	
I	$(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4$	Три- клинная <i>P</i> -1	11,132(2) 11,278(2) 13,943(2)	107,512(2) 107,962(2) 90,171(2)	$Z = 4$	U1 1,768(2) 1,778(2) U2 1,764(2) 1,776(2)	U1 2,6610(8)– 2,6960(8) U2 2,6559(8)– 2,6976(8)	[21]
II	$(C_6H_8N)_2[UO_2Cl_4]$	Моно- клинная $P2_1/n$	7,772(1) 11,549(2) 9,882(2)	$\beta = 90,536(2)$	$Z = 2$	$1,7707(14) \times 2$	$2,6549(5) \times 2$ $2,6927(5) \times 2$	[21]
III	$(C_5H_6NO)_2[UO_2Cl_4]$	Три- клинная <i>P</i> -1	7,028(2) 7,537(3) 8,501(3)	87,714(5) 66,262(4) 84,952(5)	$Z = 1$	$1,766(2) \times 2$ 180,00(3)	$2,6753(11) \times 2$ $2,6755(10) \times 2$	[21]
IV	$(C_{10}H_{10}N_2S_2)[UO_2Cl_4]$	Три- клинная <i>P</i> -1	7,4032(9) 8,939(1) 13,348(2)	94,56(2) 103,840(1) 91,590(2)	$Z = 2$	1,791(2) 1,774(2) 178,81(8)°	2,6349(8)– 2,6942(7)	[21]
V	$(C_5H_7N_2)_2[UO_2Cl_4]$	Три- клинная <i>P</i> -1	6,8528(9) 7,0665(9) 9,348(1)	89,304(2) 72,424(2) 8,136(2)	$Z = 1$	$1,7734(18) \times 2$ 180,0	$2,6503(7) \times 2$ $2,7044(6) \times 2$	[21]
VI	$(C_7H_{11}N_2)_2[UO_2Cl_4]$	Три- клинная <i>P</i> -1	7,527(2) 8,314(2) 9,084(2)	82,489(4) 69,55(2) 84,197(3)	$Z = 1$	$1,7712(13) \times 2$ 180,00(7)	$2,6727(7) \times 2$ $2,6773(7) \times 2$	[21]

слабые водородные связи C–H...Cl с уранильными тектонами цепочки (C6...Cl1 3,829 Å и \angle C6–H6a...Cl1 173°).

Соединение (C₅H₆NO)₂[UO₂Cl₄] (**III**) кристаллизуется в триклинной сингонии пр. гр. *P*-1 и состоит из дианионов тетрахлорида уранила, заряд которых сбалансирован катионами 4-гидроксилипиридиния (4-ГП). Катион 4-ГП образует бифуркатные мостиковые N–H...Cl и N–H...O водородные связи с лигандом Cl1 и аксиальными атомами кислорода O1 двух соседних ураниловых тектонов с длинами и углами связи: N1...Cl1 3,266(3) Å; \angle N1–H6...Cl1 142(4)° и N1...O1 3,187(4) Å; \angle N1–H6...O1 113(3)°. Гидроксильная группа 4-НР, в свою очередь, образует водородную связь с атомом хлора уранилового тектона третьего ряда (O2–H7...Cl2 3,062(3) Å и \angle O2–H7...Cl2 172(4)°). Донорная способность катиона 4-НР образовать двойные водородной связи способствует созданию бесконечных цепочек, распространенных параллельно вдоль направления [111].

Соединение (C₁₀H₁₀N₂S₂)[UO₂Cl₄] (**IV**) кристаллизуется в триклинной сингонии пр. гр. –1 и состоит из дианионов тетрахлорида уранила и катионов бис(4-пиридиния)дисульфида (4-ПДС). Тектоны 4-ПДС (двойные доноры) и уранилтетрахлоридные тектоны (акцепторы) чередуются и сшиваются водородными связями, образуя цепочку, распространяющуюся зигзагообразно вдоль [001] направлении. Ион пиридиния N1–H1a образует бифуркатную водородную связь с двумя атомами хлора, Cl1 и Cl2 дианионов [UO₂Cl₄]²⁻, а второй ион пиридиния N2–H2a образует взаимодействие с уранильным кислородом O1 второго [UO₂Cl₄]²⁻ аниона. Гофрированные супрамолекулярные цепи чередующихся тектонов 4-ПДС/[UO₂Cl₄]²⁻ укладываются, образуя слои в плоскости (110). Межцепочечные взаимодействия сера–хлор образуются между атомами серы S1 и S2 катионов 4-ПДС и хлорлигандами Cl2 и Cl3 с длинами и углами связей C3–S1...Cl2 3,451(1) Å, 161,6(1)° и C8–S2...Cl3 3,520(1) Å и 97,4(1)°. Длины связей C3–S1 1,767(3) Å и C8–S2 1,770(3) Å.

Соединение (C₅H₇N₂)₂[UO₂Cl₄] (**V**) кристаллизуется в пр. гр. *P*-1 и образовано из дианионов тетрахлорида уранила и катионов 4-аминопиридиния (4-АП). Два сепаратных взаимодействия водородных связей, происходящих из иона пиридиния (N1–H...Cl2) и второй из аминогруппы (N2–H8...I2), связывают катионы 4-АП и уранилтетрахлоридные тектоны в параллельные цепочки. Катионы 4-АП выстраиваются антипараллельно и слегка смещаются, так что они складываются вдоль направления [100], образуя бесконечные столбики посредством водород-π-взаимодействия. Столбики сшивают параллельные цепи вместе, способствуя образованию слоев. Аминогруппы (двойные доноры) образуют второе взаимодействие, бифуркатные N–H...Cl и N–H...O водородные связи, которые сшивают слои вместе, образуя единое целое 3D супрамолекулярную сеть.

Соединение (C₇H₁₁N₂)₂[UO₂Cl₄] (**VI**) кристаллизуется в пр. гр. *P*-1 и построено из дианионов тетрахлорида уранила и катионов 4-диметил(амино)пиридиния (ДМАП). Катионы ДМАП образуют бифуркатные плоские N–H...Cl водородные связи с атомами хлора Cl1 и Cl2 ураниловых тектонов с образованием трехчленных групп (два катиона и один дианион). Трехчленные строительные блоки сшиты друг с другом за счет смещения π-взаимодействий, образующихся между катионами соседних групп. Катионы ДМАП образуют бесконечные столбцы посредством компенсирующих π-взаимодействий и в конечном итоге облегчают образованию слоев в плоскости (01-1). Супрамолекулярный мотив отмечается, хотя и не столь значительный, поскольку метиловые водороды (на атомах C6 и C7) образуют два C–H...O взаимодействия с уранильными атомами кислорода O1 и O1'.

1.3.8. (C₁₀H₉N₂S)₂UO₂Cl₄

Соединение ди-2-пиридил сульфид является хелатным лигандом, образуя комплексные соединения со многими *d* переходными металлами. В связи с отсутствием комплексных соединений этого лиганда с лантаноидами и ионами уранила и с целью выяснения возможности координации этого потенциально бидентатного лиганда с ионом уранила авторами [22] выполнен монокристалльный рентгеноструктурный анализ комплекса, полученного взаимодействием раствора лиганда в ацетонитриле с хлоридом уранила в безводном этиловом спирте.

Полученное соединение (C₁₀H₉N₂S)₂UO₂Cl₄ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. *F*-1 с параметрами: *a* = 13,96(2), *b* = 16,59(2), *c* = 10,92(2) Å, α = 103,92(2),

$\beta = 90,15(3)$, $\gamma = 91,38(3)^\circ$, $Z = 1$. Соединение $(C_{10}H_9N_2S)_2UO_2Cl_4$ имеет солеподобную структуру, образованную из протонированных катионов $(C_{10}H_9N_2S)^+$ и комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$.

В комплексном анионе $[UO_2Cl_4]^{2-}$ примерной симметрии D_{4h} четыре атома Cl занимают вершины экваториального квадрата вокруг линейной группы UO_2^{2+} ($\angle O=U=O$ $180,00^\circ$). Расстояния U=O нормальные и равны $1,768(3) \times 2$ Å, а значения двух кристаллографически независимых расстояний U–Cl одинаковые и составляют $2,662(5) \times 2$ и $2,665(5) \times 2$ Å.

Протонированный катион $(C_{10}H_9N_2S)^+$ имеет *N,N*-внутреннюю конформацию. Выполненные расчеты методом наименьших квадратов показали, что плоскости пиридина образуют углы 5 и 2° с плоскостью группы C(1)–S–C(6) так, что всю молекулу можно считать приблизительно плоской. Длины связей C(1)–S и C(6)–S равны 1,76(2) и 1,75(2) Å соответственно. Такие же по величине длины связей C–S присутствуют в структуре $(C_{10}H_{10}N_2S_2)[UO_2Cl_4]$ (IV), рассмотренной выше.

1.3.9. $[PPh_4]_2UO_2Cl_4$ (1-триклинная симметрия), $[PPh_4]_2UO_2Cl_4$ (2-моноклинная симметрия)

Наличие изолированных комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ установлено также в структурах $[PPh_4]_2UO_2Cl_4$ (1-триклинная симметрия), $[PPh_4]_2UO_2Cl_4$ (2-моноклинная симметрия). В работе [23] синтезированы, исследованы структурно и спектроскопически шесть тетрахлоридных комплексных соединений уранила с катионами $[PPh_4]^+$ и $[AsPh_4]^+$ для количественной оценки влияния кристаллографической фазы и решеточного растворителя на колебательные свойства уранильной группы. Исследованные соединения получены растворением UO_3 в 2,0 М HCl с последующим добавлением раствора $[PPh_4]Cl$ (соединения 1–5) или $AsPh_4$ (соединение 6).

Несольватированные соединения 1 и 2, имеющие одинаковые химические формулы $[PPh_4]_2UO_2Cl_4$, кристаллизуются в различных пространственных группах симметрии: (1) в триклинной и (2) в моноклинной.

Исходя из их идентичности, соединения 1 и 2 были исследованы для определения влияния кристаллографической фазы и межмолекулярного расположения на колебательные свойства уранильного фрагмента.

Спектр комбинационного рассеяния соединения 1 показывает симметричную частоту растяжения при $838(1) \text{ см}^{-1}$, а инфракрасный спектр – асимметричное растяжение при $919(1) \text{ см}^{-1}$. В соединении 2 оба растяжения смещены в красную сторону и появляются при $823(1)$ и $904(1) \text{ см}^{-1}$ для симметричного и асимметричного растяжений соответственно.

Поскольку соединения 1 и 2 являются полиморфами, различия в колебаниях уранила между двумя видами объяснено различиями в кристаллографической фазе и межмолекулярном расположении. Одно из различий в межмолекулярном расположении представляет собой взаимодействие водородных связей между анионом и катионом. Второе отличие наблюдается при сравнении длин связей U–Cl в экваториальной плоскости, средняя длина связи U–Cl уменьшается на $0,016$ Å при переходе от соединения 1 к соединению 2.

1.4. Тетрахлоридные комплексные соединения уранила с кристаллизационными и сольватными нейтральными молекулами и ионами хлора

Синтезирован и структурно исследован ряд тетрахлоридных комплексных соединений уранила, в кристаллических структурах которых наряду с катионами и анионами содержатся ионы Cl^- , нейтральные кристаллизационные или сольватные молекулы. Характерная особенность кристаллической структуры этой группы соединений – образование катионом водородных связей не с лигандами комплексного аниона $[UO_2Cl_4]^{2-}$, а с дополнительными ионами Cl^- , атомами и O молекул H_2O или атомами сольватных молекул.

1.4.1. $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$

Синтез и кристаллическая структура трех хлоридных комплексных соединений уранила с протонированным катионом 2,2':6',2''-терперидина (обозначенный *terpy*) описаны в работе [24]. Два из них $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$ ($(H_2terpy)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$) и $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot 2Cl$ ($(H_2terpy)UO_2Cl_4 \cdot 2Cl$) являются тетрахлоридными комплексами уранила, содержащими дополнительно молекулы H_2O и ионы Cl^- . Синтез проводили гидротермальным методом в автоклаве из смеси раствора UCl_4 в конц. HCl , 2,2':6',2''-терперидина, ацетонитрила, пиридина и воды. Раствор нагревали статически при 120 °С в течение 48 ч. Полученные желтые кристаллы фильтровали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре.

Соединение $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$: $a = 7,5618(3)$, $b = 9,6288(3)$, $c = 14,8361(5)$ Å, $\alpha = 94,328(2)$, $\beta = 98,221(1)$, $\gamma = 109,943(1)^\circ$, $Z = 2$. Кристаллическая структура $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$ образована из квадратно-бипирамидальных комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$, изолированных друг от друга двухзарядными протонированными катионами H_2terpy и кристаллизационными молекулами H_2O .

В структуре $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$ содержатся два кристаллографически независимых аниона $[UO_2Cl_4]^{2-}$, имеющих характерное для таких ионов строение. Квадратно-плоская бипирамида $[UO_2Cl_4]^{2-}$ содержится в виде изолированного мотива во многих молекулярных органо-неорганических ансамблях с различными протонированными аминами в качестве противоионов.

В линейных уранильных группах UO_2^{2+} ($\angle O=U=O$ 179,99(1)°) анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ длины связей $U=O$ равны $1,761(2) \times 2$ и $1,756(3) \times 2$ Å. Расстояния $U-Cl$ в экваториальной плоскости полиэдров изменяются в интервале $2,6512(10) \times 2$ – $2,6943(8) \times 2$ Å.

Свободная молекула H_2O образует водородные связи с двумя атомами Cl каждого аниона ($OW-HW1 \cdots Cl2$ 3,308(3) Å и $OW-HW2 \cdots Cl4$ 3,239(3) Å). В результате образуются бесконечные гофрированные ленты, простирающиеся вдоль направления $[101]$.

Протонированные катионы H_2terpy^+ образованы из трех пиридинных колец соединенных $C-C$ связями. Атомы азота периферических пиридинных групп $N1$ и $N3$ протонированы и образуют «хелатным» способом водородные связи с атомом O свободной молекулы H_2O ($N1-H1N \cdots O1W$ 2,825(4) Å (158°), $N3-H3N \cdots O1W$ 2,865(4) Å (153°)) (В скобках приведены значения угла связи $O = U = O$).

1.4.2. $(C_{15}H_{13}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2Cl$

Соединение $(C_{15}H_{13}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2Cl$ кристаллизуется в моноклинной сингонии пр. гр. $P2_1/c$: $a = 8,2282(2)$, $b = 13,5330(4)$, $c = 15,4614(5)$ Å, $\beta = 104,340(1)^\circ$, $Z = 2$ [25]. Кристаллическая структура $(C_{15}H_{13}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2Cl$ сходна со структурой $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$ и отличается от последней тем, что вместо кристаллизационной молекулы H_2O содержит два свободных иона Cl^- и один кристаллографический центр U вместо двух. Геометрические параметры обеих структур практически одинаковые.

Как и в структуре $(C_{15}H_{13}N_3)UO_2Cl_4 \cdot H_2O$, протонированные атомы азота периферических пиридинных групп $N1$ и $N3$ образуют «хелатные» водородные связи с ионами $Cl3$ ($N1-H1A \cdots Cl3$ 3.0238(19) Å (137°), $N3-H3A \cdots Cl3$ 3.0089(18) Å (149°)).

1.4.3. $(C_{10}H_{11}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$, $(C_{10}H_{10}N_2)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$

В работе [19] наряду с синтезом и структурным исследованием пяти тетрахлоридных комплексных соединений уранила с различными катионами дипиридиния, содержащими изолированные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$, получены и изучены методом рентгеноструктурного анализа два тетрахлоридных комплексных соединения уранила $(C_{10}H_{11}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$ и $(C_{10}H_{10}N_2)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$, в кристаллических структурах которых помимо катионов и комплексных тетрахлоридных анионов содержатся свободные молекулы H_2O и ионы хлора Cl^- . Соединения получены при комнатной температуре из смеси оксиацетата уранила, органического амина, HCl и H_2O .

Соединение $(C_{10}H_{11}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$ образует триклинную структуру, пр. гр. $P-1$: $a = 7,1290(4)$, $b = 9,9708(5)$, $c = 11,4392(6)$ Å, $\alpha = 71,3093(5)$, $\beta = 72,5943(8)$, $\gamma = 77,2493(7)^\circ$, $Z = 1$, отличающуюся от структур тетрахлоридных комплексах, описанных в разделе 1.1.4, присутствием свободных ионов Cl^- и кристаллизационных молекул H_2O . Тетрахлоридные комплексные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$ в структуре имеют характерное для такого аниона строение. Они представляют собой сплюснутые октаэдры, в которых линейная уранильная группа связана с четырьмя атомами Cl , занимающими вершины экваториального квадрата полиэдра. Длины связей $U=O$ в группе UO_2^{2+} равны $1,7731(14) \times 2$ Å, а расстояния $U-Cl$ одинаковые $2,6701(5) \times 2$ и $2,6785(5) \times 2$ Å и являются характерными длинами связей $U-Cl$ в структурах тетрахлоридных комплексных соединений уранила.

Протонированный катион 4,4'-дипиридиламина образован из двух пиридилных колец, соединенных аминогруппой и содержит три протонированных атома N ($N1$, $N2$ и $N3$). В структуре $(C_{10}H_{11}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$ отсутствует межмолекулярное взаимодействие протонированного катиона 4,4'-дипиридиламина с анионом $[UO_2Cl_4]^{2-}$, катион взаимодействует исключительно со свободными хлорид-ионами ($Cl3$) и несвязанными молекулами воды. При этом периферийные атомы $N1$ и $N3$ взаимодействуют с хлорид-ионами $Cl3$ ($N1-N1 \cdots Cl3$ $3,036(2)$ Å (167°), $N3-N3 \cdots Cl3$ $3,061(2)$ Å (167°)), а аминный атом азота $N2$ образует водородную связь с атомом O молекулы H_2O ($N2-H2 \cdots O_w1$ $2,802(3)$ Å (162°)).

Кристаллическая структура $(C_{10}H_{10}N_2)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$ моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$: $a = 7,0230(2)$, $b = 15,4120(4)$, $c = 13,4514(3)$ Å, $\beta = 102,7602(4)^\circ$, $Z = 2$. Она отличается от структуры $(C_{10}H_{11}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$ строением катиона, образованного из двух пиридилных колец. Как и в структуре $(C_{10}H_{11}N_3)_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot 2Cl$, протонированные атомы N не образуют связей с атомами аниона, а взаимодействуют с свободными хлорид-ионами и молекулами H_2O . Протонированный атом $N1$ образует водородную связь с атомом O молекулы H_2O ($N1-N1 \cdots O_w1$ $2,718(3)$ Å (158°)), а протонированный атом $N2$ реагирует со свободным ионом $Cl2$ ($N2-H2 \cdots Cl2$ $2,988(2)$ Å (152°)).

1.4.4. $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot 2(C_5H_5N)$

Необычная короткая водородная связь $N-H \cdots N$ $2,665$ Å установлена в кристаллической структуре $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot 2(C_5H_5N)$, относящейся к триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$: $a = 8,4466(17)$, $b = 9,1058(18)$, $c = 9,865(2)$ Å, $\alpha = 111,85(3)$, $\beta = 91,90(3)$, $\gamma = 115,10(3)^\circ$, пр. гр. $P-1$, $Z = 1$ [26]. Структура $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot 2(C_5H_5N)$ образована из изолированных комплексных тетрахлоридных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$, протонированных молекул пиридина в качестве катионов и сольватных нейтральных молекул пиридина. Комплексные анионы $[UO_2Cl_4]^{2-}$ имеют характерную сплюснутую октаэдрическую конфигурацию с линейной уранильной группой ($\angle O=U=O$ $180,000(1)^\circ$) и длинами связей $U=O$ равными $1,774(4) \times 2$ Å. Образующие экваториальную плоскость полиэдра хлоридные лиганды имеют практически одинаковые длины связей $2,6523(15) \times 2$ и $2,6662(16) \times 2$ Å и расположены в вершинах слегка искаженного квадрата.

Протонированные катионы пиридиния и нейтральные молекулы пиридина представляют собой шестичленные циклы, строение которых хорошо известно. Они отличаются лишь тем, что в катионе пиридинный атом $N2$ в отличие от атома N в молекуле пиридина протонирован. В молекуле пиридина длины связей $N1-C$ равны $1,327(8)$ и $1,336(9)$ Å, а расстояния $C-C$ лежат в интервале $1,369(10)$ – $1,389(9)$ Å. В катионе пиридиния длины связей $N2-C$ и $C-C$ практически одинаковые и равны $1,339(8)$ и $1,379(8)$ Å соответственно.

Протонированный атом азота $N2$ не взаимодействует с хлоридными и кислородными лигандами комплексного аниона $[UO_2Cl_4]^{2-}$, а образует весьма короткую водородную связь с пиридиновым атомом азота $N1$ нейтральной молекулы пиридина ($N2-H2N \cdots N1$ $2,665(8)$ Å ($165(7)^\circ$)). Установленная в структуре $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot 2(C_5H_5N)$ значение водородной связи $N2-H2N \cdots N1$ $2,665(8)$ Å является единственно известной короткой межмолекулярной водородной связью типа $N-H \cdots N$.

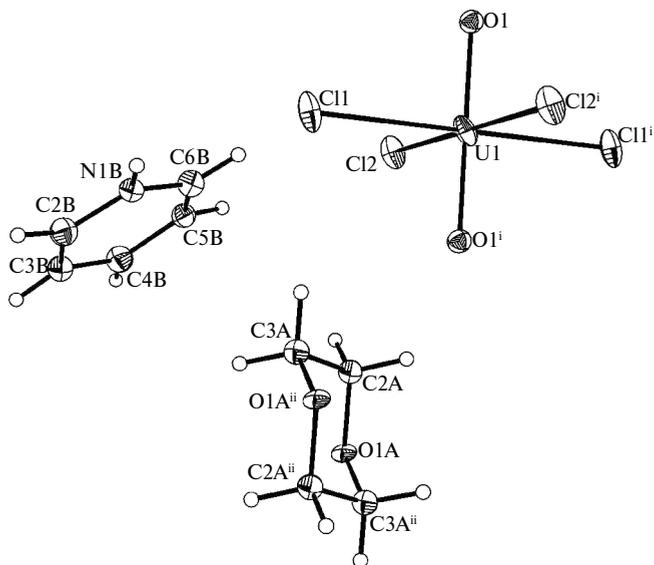


Рис. 4. Структура комплексного соединения бис(пиридиния) *транс*-тетрахлоридодидоксидоураниата(VI) диоксана сольвата [27]

1.4.5. $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot C_4H_8O_2$

Кристаллическая структура бис(пиридиния) тетрахлоридодидоксидоураниата(VI) диоксана сольвата $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot C_4H_8O_2$ относится к триклинной сингонии, пр. гр. *P*-1: $a = 7,766(2)$, $b = 8,666(2)$, $c = 9,202(2)$ Å, $\alpha = 63,57(3)$, $\beta = 67,08(2)$, $\gamma = 81,96(2)^\circ$, $Z = 1$ и образована из изолированных тетрахлоридных комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$, протонированных молекул пиридина в качестве катионов и сольватных нейтральных молекул диоксана [27] (рис. 4).

Тетрахлоридный анион уранила и молекула диоксана расположены в центре инверсии, а катион пиридиния занимает общую позицию. В структуре $(C_5H_6N)_2UO_2Cl_4 \cdot C_4H_8O_2$ атомы U координированы двумя атомами кислорода и четырьмя атомами Cl, образуя слегка искаженные октаэдры. В линейной уранильной группе ($\angle O=U=O$ $180,000(1)^\circ$) длины связей U=O равны $1,789(7) \times 2$ Å. Расстояния U–Cl в экваториальной плоскости полиэдра практически равные $2,679(3) \times 2$ и $2,684(3) \times 2$ Å.

В катионе пиридиния длины связей N–C равны $1,350(12)$ и $1,337(11)$ Å, а расстояния C–C изменяются в интервале $1,331(14)$ – $1,411(12)$ Å. Каждый из двух симметрично связанных катионов пиридиния образует весьма прочные водородные связи N1B–H1B \cdots O1A с атомом O молекулы диоксана с расстояниями $2,725(11)$ Å и углом связи 151° , формирующие в свою очередь водородносвязанные катионы (пиридин \cdots диоксан \cdots пиридин) $^{2+}$. Эти строительные единицы соединены слабыми взаимодействиями C–H \cdots Cl в трехмерную сеть.

Заключение

На основании проведенного анализа кристаллических структур тетрахлоридных комплексных соединений уранила с катионами щелочных металлов, аммония, протонированными катионами органических оснований, производными катиона аммония и катионами ряда протонированных органических соединений, изученных монокристалльным методом рентгеноструктурного анализа, определены кристаллохимические особенности строения данного класса соединений. В исследованных кристаллических структурах тетрахлоридных комплексных соединений UO_2^{2+} координационный полиэдр шестивалентного атома урана имеет тетрагонально-бипирамидальное (сплюснутое октаэдрическое) строение с атома-

ми кислорода уранильной группы в апикальных вершинах тетрагональной-бипирамиды и координированными атомами Cl-лигандов в экваториальной плоскости. При наличии в структурах тетрахлоридных комплексных соединений уранила наряду с комплексными анионами $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и протонированными катионами свободных ионов Cl^- и не связанных с атомом U нейтральных или координированных молекул, содержащих акцепторные атомы, катионы соединения не взаимодействуют с донорными атомами Cl аниона, а образуют водородные связи со свободными ионами хлора и/или акцепторными атомами свободных молекул. Из-за высокой симметрии (практически D_{4h}) комплексного аниона в структурах тетрахлоридных комплексах уранила соединения широко использованы для проведения многочисленных физических исследований, в частности спектроскопических, люминесцентных, компьютерных, теории функциональной плотности и других.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hall D., Rae A.D., Waters T.N. The crystal structure of dicaesium tetrachlorodioxouranium(VI) // *Acta Crystallogr.* 1966. Vol. 20, No. 2. P. 160–162. DOI: 10.1107/s0365110x66000355.
2. Watkin D.J., Denning R.G., Prout K. Structure of dicaesium tetrachlorodioxouranium(VI) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1991. Vol. 47, No. 12. P. 2517–2519. DOI: 10.1107/s0108270191006777.
3. Тутов А.Г., Плахтий В.П., Усов О.А., Бубляев Р.А., Черненко Ю.П. Нейтроннографическое уточнение структуры нелинейного оптического кристалла дицезийуранилтетрахлорида $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ // *Кристаллография.* 1991. Т. 36, № 5. С. 1135–1138.
4. Schnaars D.D., Wilson R.E. Structural and Vibrational Properties of $\text{U(VI)O}_2\text{Cl}_4^{2-}$ and $\text{Pu(VI)O}_2\text{Cl}_4^{2-}$ Complexes // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 14138–14147.
5. Ohwada K. Normal coordinate analysis of dicaesium uranyl tetrachloride ($\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$) // *Spectrochim. Acta.* 2013. Vol. 31A. P. 973–977.
6. Ohwada K. Laser Raman Spectra and Normal Coordinate Analysis of Some Uranyl Tetrachloride Complexes // *Appl. Spectrosc.* 2013. Vol. 34, No. 3. P. 327–331. DOI: 10.1366/000370280473027.
7. Flint C.D., Tanner P.A. Luminescence and absorption spectra of $\text{M}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // *Molecul. Phys.* 1981. Vol. 44, No. 2. P. 411–425. DOI: 10.1080/00268978100102541.
8. Anson C.E., Al-Jowder O., Jayasooriya U.A., Powell A.K. Dirubidium Tetrachlorodioxouranium(VI)–Water (1:2) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1996. Vol. 52, No. 2. P. 279–281. DOI: 10.1107/s0108270195011723.
9. Augustine L.J., Rajapaksha H., Pynch M.M.F., Kasperski M., Forbes T.Z., Mason S.E. Periodic Density Functional Theory Calculations of Uranyl Tetrachloride Compounds Engaged in Uranyl–Cation and Uranyl–Hydrogen Interactions: Electronic Structure, Vibrational, and Thermodynamic Analyses // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62. P. 372–380.
10. Kohlgruber T.A., Surbella III R.G. $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl tetrachloride with ammonium charge-balancing cations // *Acta Crystallogr.* 2023. Vol. E79, No. 8. P. 702–706. <https://doi.org/10.1107/S2056989023005753>.
11. Di Sipio L., Tondello E., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. Di-(Tetramethyl)ammonium Uranyl Tetrahalides $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Br}_4$ // *Cryst. Struct. Commun.* 1974. Vol. 3. P. 297–300.
12. Bois C., Dao N.Q., Rodier N. Refinement of the crystal structure of the bis(triethylammonium) tetrachlorodioxouranium(VI) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. Vol. 38. P. 755–757.
13. Bois C., Dao N.Q., Rodier N. Structure Cristalline de Bis(tétraéthylammonium) Tétrachlorodioxouranium(VI) // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. B32. P. 1541–1544.
14. Di Sipio L., Tondello E., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. Di-(Tetrapropylammonium) Uranyl Tetrachloride $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ // *Cryst. Struct. Commun.* 1974. Vol. 3. P. 731–734.
15. Di Sipio L., Tondello E., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. Di-(Tetrapropylammonium) Uranyl Tetrachloride $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ // *Cryst. Struct. Commun.* 1974. Vol. 3. P. 527–530.
16. Di Sipio L., Paschetto A., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. DI (1,10 *H*-Phenanthroline) Tetrachlorodioxouranate, $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ // *Cryst. Struct. Commun.* 1980. Vol. 10. P. 1153–1157.
17. Perry D.L., Freyberg D.P., Zalkin A. Imidazolium tetrachlorodioxouranate(VI), $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980. Vol. 42, No. 2. P. 243–245. DOI: 10.1016/0022-1902(80)80248-x.

18. Zalkin A., Perry D., Tsao L., Zhang D. Bis(2-methylimidazolium) Tetrachlorodioxouranate(VI), $2C_4H_7N_2^+UCl_4O_2^{2-}$ // *Acta Crystallogr.* 1983. Vol. C39. P. 1186–1189.
19. Deifel N.P., Cahill C.L. The uranyl tetrachloride anion as a tecton in the assembly of U(VI) hybrid materials // *CrystEngComm.* 2009. Vol. 11. P. 2739–2744.
20. Pyrch M.M., Williams J.M., Kasperski M.W., Applegate L.C., Forbes T.Z. Synthesis and spectroscopic characterization of actinyl(VI) tetrahalidecoordination compounds containing 2,2'-bipyridine // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 508. 119628.
21. Surbella III R.G., Andrews M.B., Cahill C.L. Self-assembly of $[UO_2X_4]^{2-}$ ($X=Cl, Br$) dianions with γ substituted pyridinium cations: Structural systematics and fluorescence properties // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 236. P. 257–271.
22. Bombieri G., Forsellini G., Graziani R. Structure of Bis(2-pyridylthio-2-pyridinium) Tetrachlorodioxouranate(VI) // *Acta Crystallogr.* 1978. Vol. B34. P. 2622–2624.
23. Schnaars D.D., Wilson R.E. Lattice Solvent and Crystal Phase Effects on the Vibrational Spectra of $UO_2Cl_4^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. 11036.
24. Lhoste J., Henry N., Loiseau T., Guyot T., Abraham F. Crystal structures of 2,2':6',2''-terpyridine uranyl chlorides molecular assemblies and their luminescence signatures // *Polyhedron.* 2013. Vol. 50. P. 321–327.
25. Hashem E., Swinburne A.N., Schulzke C., Evans R.C., Platts J.A., Kerridge A., Natrajan L.S., Baker R.J. Emission spectroscopy of uranium(IV) compounds: a combined synthetic, spectroscopic and computational study // *RSC Advances.* 2013. Vol. 3. P. 4350–4361.
26. Prasad N., Govil G. Study of geometrical parameters in N–H...N type of hydrogen Bonds // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).* 1980. Vol. 89. P. 253–262.
27. Pospieszna I., Radecka-Paryzek W., Kubicki M. Bis(pyridinium)trans-tetrachlorodioxidouranate(VI) dioxane solvate // *Acta Crystallogr.* 2008. Vol. E64. m239. DOI: 10.1107/S1600536807066949.

REFERENCES

1. Hall D., Rae A.D., Waters T.N. The Crystal Structure of Dicaesium Tetrachlorodioxouranium(VI). *Acta Crystallogr.* 1966;20:160–162.
2. Watkin D.J., Denning R.G., Prout K. Structure of dicaesium tetrachlorodioxouranium(VI). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1966;47:2517–2519.
3. Tutov A.G., Plakhtii V.P., Usov O.A., Bublyaev P.A., Chernenkov Yu.P. Neutronograficheskoe utochnenie struktury nelineinogo opticheskogo kristalla ditseziuraniltetrakhlorida $Cs_2UO_2Cl_4 = [Neutron$ diffraction refinement of the structure of a nonlinear optical crystal dicaesiumuranyl tetrachloride $Cs_2UO_2Cl_4$. *Crystallographiya.* 1991;36:1135–1138. (In Russ.).
4. Schnaars D.D., Wilson R.E. Structural and Vibrational Properties of $U(VI)O_2Cl_4^{2-}$ and $Pu(VI)O_2Cl_4^{2-}$ Complexes. *Inorg. Chem.* 1991;52:14138–14147.
5. Ohwada K. Normal coordinate analysis of dicaesium uranyl tetrachloride ($Cs_2UO_2Cl_4$). *Spectrochim. Acta.* 1991;31A:973–977.
6. Ohwada K. Laser Raman Spectra and Normal Coordinate Analysis of Some Uranyl Tetrachloride Complexes. *Appl. Spectr.* 1980;34:327–331.
7. Flint C.D., Tanner P.A. Luminescence and absorption spectra of $M_2UO_2Cl_4 \cdot xH_2O$. *Molec. Phys.* 1981;44:411–425.
8. Anson C.E., Al-Jowder O., Jayasooriya U.A., Powell A.K. Dirubidium Tetrachlorodioxouranium(VI)–Water (1:2). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1996;52:279–281.
9. Augustine L.J., Rajapaksha H., Pyrch M.M.F., Kasperski M., Forbes T.Z., Mason S.E. Periodic Density Functional Theory Calculations of Uranyl Tetrachloride Compounds Engaged in Uranyl–Cation and Uranyl–Hydrogen Interactions: Electronic Structure, Vibrational, and Thermodynamic Analyses. *Inorg. Chem.* 2023;62:372–380.
10. Kohlgruber T.A., Surbella III R.G. $(NH_4)_2[UO_2Cl_4] \cdot 2H_2O$, a new uranyl tetrachloride with ammonium charge-balancing cations. *Acta Crystallogr.* 2023;E79:702–706.
11. Di Sipio L., Tondello E., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. Di-(Tetramethyl)ammonium Uranyl Tetrahalides $[(CH_3)_4N]_2UO_2Cl_4$, $[(CH_3)_4N]_2UO_2Br_4$. *Cryst. Struct. Comm.* 1974;3:297–300.
12. Bois C., Dao N.Q., Rodier N. Refinement of the crystal structure of the bis(triethylammonium) tetrachlorodioxouranium(VI). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976;38:755–757.

13. Bois C., Dao N.Q., Rodier N. Structure Cristalline de Bis(tétraéthylammonium) Tétrachlorodioxouranium(VI). *Acta Crystallogr.* 1976;B32:1541–1544.
14. Di Sipio L., Tondello E., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. Di-(Tetrapropylammonium) Uranyl Tetrachloride $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. *Cryst. Struct. Comm.* 1974;3:731–734
15. Di Sipio L., Tondello E., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. Di-(Tetrabutylammonium) Uranyl Tetrachloride $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. *Cryst. Struct. Comm.* 1974;3:527–530.
16. Di Sipio L., Paschetto A., Pelizzi G., Ingletto G., Montenero A. DI (1,10 *H*-Phenanthroline) Tetrachlorodioxouranate, $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. *Cryst. Struct. Comm.* 1981;10:1153–1157.
17. Perry D.L., Freyberg D.P., Zalkin A. Imidazolium tetrachlorodioxouranate(VI), $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980;42:243–245.
18. Zalkin A., Perry D., Tsao L., Zhang D. Bis(2-methylimidazolium) Tetrachlorodioxouranate(VI), $2\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2^+\text{UCl}_4\text{O}_4^{2-}$. *Acta Crystallogr.* 1983;C39:1186–1189.
19. Deifel N.P., Cahill C.L. The uranyl tetrachloride anion as a tecton in the assembly of U(VI) hybrid materials. *CrystEngComm.* 2009;11:2739–2744.
20. Pyrch M.M., Williams J.M., Kasperski M.W., Applegate L.C., Forbes T.Z. Synthesis and spectroscopic characterization of actinyl(VI) tetrahalidecoordination compounds containing 2,2'-bipyridine. *Inorg. Chim. Acta.* 2020;508. 119628.
21. Surbella III R.G., Andrews M.B., Cahill C.L. Self-assembly of $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dianions with γ substituted pyridinium cations: Structural systematics and fluorescence properties. *J. Solid. State. Chem.* 2016;236:257–271.
22. Bombieri G., Forsellini G., Graziani R. Structure of Bis(2-pyridylthio-2-pyridinium) Tetrachlorodioxouranate(VI). *Acta Crystallogr.* 1978;B34:2622–2624.
23. Schnaars D.D., Wilson R.E. Lattice Solvent and Crystal Phase Effects on the Vibrational Spectra of $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$. *Inorg. Chem.* 2014;53:11036–11045.
24. Lhoste J., Henry N., Loiseau T., Guyot T., Abraham F. Crystal structures of 2,2':6',2''-terpyridine uranyl chlorides molecular assemblies and their luminescence signatures. *Polyhedron.* 2013;50:321–327.
25. Hashem E., Swinburne A.N., Schulzke C., Evans R.C., Platts J.A., Kerridge A., Natrajan L.S., Baker R.J. Emission spectroscopy of uranium(IV) compounds: a combined synthetic, spectroscopic and computational study. *RSC Advances.* 2013;3:4350–4361.
26. Prasad N., Govil G. Study of geometrical parameters in N-H...N type of hydrogen Bonds. *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)* 1980;89:253–262.
27. Pospieszna I., Radecka-Paryzek W., Kubicki M. Bis(pyridinium) trans- tetrachloridodioxidouranate(VI) dioxane solvate. *Acta Crystallogr.* 2008;E64. m239.