

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O© 2012 г. Л. Б. Сerezкина, А. В. Вологжанина\*, Е. С. Клынин, А. А. Корлюков\*,  
И. К. Моисеев\*\*, В. Н. СerezкинСамарский государственный университет  
E-mail: Lserezh@ssu.samara.ru

\* Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

\*\* Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 05.04. 2011 г.

Осуществлен синтез и проведено ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Структура образована нейтральными островными группировками [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], относящимися к кристаллохимической группе AB<sup>01</sup><sub>2</sub>M<sup>1</sup><sub>2</sub> (A = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, B<sup>01</sup> = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>1</sup> = H<sub>2</sub>O) комплексов уранила, и молекулами 1-адамантилметилкетона. С помощью полиэдров Вороного–Дирихле рассмотрены особенности объединения комплексов [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и молекул 1-адамантилметилкетона в структуре кристаллов за счет системы водородных связей.

Сведения о строении комплексов уранила с производными адамантана, сохраняющими углеродный каркас C<sub>10</sub>, ограничены данными о двух соединениях: [UO<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · H<sub>2</sub>O (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> – 1,3-дикарбоксилатоадамantan) [1] и [UO<sub>2</sub>(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO)] · CH<sub>3</sub>OH (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO – N-адамантилацетамид) [2].

При изучении взаимодействия нитрата уранила и 1-адамантилметилкетона (Admc) в водном растворе синтезировано новое соединение состава UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O · 2C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (I), результаты ИК-спектроскопического и рентгеноструктурного исследования которого представлены в настоящей работе.

**Синтез.** 0.502 г (1 ммоль) UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и 0.355 г (2 ммоль) Admc (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O) растворили в 20 мл этанола. Из полученного раствора через 2–3 ч выделилось бесцветное вещество, которое представляло собой исходный Admc. Медленная кристаллизация на воздухе при комнатной температуре маточного раствора привела через четыре–пять дней к формированию желтых пластинчатых кристаллов состава UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O · 2C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Тот факт, что образованию соединения I при исходном стехиометрическом соотношении реагентов предшествует выделение некоторого количества одного из исходных реагентов, свидетельствует об инконгруэнтной растворимости I.

**ИК-спектр I** измерен при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> на фурье-спектрометре Spectrum 100. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Отнесение полос погло-

щения проведено с учетом [3, 4] и представлено в табл. 1. Кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности приведены в табл. 2. Экспериментальный набор 7446 отражений получен на дифрактометре Bruker APEX II [5]. При обработке исходного массива экспериментальных интенсивностей использовали программу SADABS [6]. Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтетах электронной плотности и уточнены по F<sup>2</sup><sub>hkl</sub> в изотропном приближении, за исключением атома урана по причине высокой разупорядоченности соединения. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела с U<sub>iso</sub>(H) = 1.5U<sub>eq</sub>(X<sub>i</sub>) для метильных групп и молекулы воды и U<sub>iso</sub>(H) = 1.2U<sub>eq</sub>(X<sub>ii</sub>) для остальных атомов углерода, где U<sub>eq</sub>(X) – эквивалентные тепловые параметры атома, с которым связан атом водорода. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL ver. 5.10 [7]. Основные длины связей и величины валентных углов представлены в табл. 3. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 811971).

В ИК-спектре I присутствуют характеристические полосы поглощения ионов UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, координированной нитратогруппы, молекул воды и Admc. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре (табл. 1) находится в полном соответствии с со-

**Таблица 1.** Волновые числа и отнесение колебаний в ИК-спектре  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ 

Волновые числа, $\text{cm}^{-1}$	Отнесение
3399 ср.	} $\nu(\text{H}_2\text{O})$
3124 ср.	
2924 пл.	} $\nu(\text{C}-\text{H})$ в $\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3$ группах
2910 с.	
2853 с.	
1694 с.	
1647 сл.	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1508 ср.	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1452 ср.	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$
1404 ср.	} $\nu_{as}(\text{NO}_2), \delta(\text{HCH})$
1384 с.	
1326 о.сл.	} $\nu_{as}(\text{NO}_2)$
1285 ср.	
1252 сл.	} $\nu(\text{C}-\text{C}), \omega(\text{CH}_2)$
1183 о.сл.	
1104 ср.	} $\nu_s(\text{NO}_2)$
1085 ср.	
936 ср.	$\delta_r(\text{CH}_3)$
806 о.сл.	$\delta(\text{HCC})$
744 о.сл.	$\rho(\text{CH}_3)$
670 ср.	$\nu_{as}(\text{UO}_2)$
530 ср.	$\delta(\text{NO}_2)_{\text{внеплоск.}}, \nu(\text{C}-\text{C})$
	$\delta(\text{NO}_2)$
	$\delta(\text{CCC})$
	?

Примечание. О.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

ставом и приведенными ниже результатами рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Число полос, генетически связанных с колебаниями нитратогруппы, и их положение на шкале волновых чисел (табл. 1) практически совпадают с таковыми в спектре гексагидрата нитрата уранила [3] и говорят о ее бидентатно-циклической координации ионом уранила в структуре I. Незначительное понижение частоты высокохарактеристического колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1-адамантилметилкетона до  $1694 \text{ cm}^{-1}$  (по сравнению с поглощением при  $1700 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектре свободного *Admc* [4]) указывает на то, что *Admc* играют в структуре I роль внешнесферных молекул. Слабый сдвиг (на  $6 \text{ cm}^{-1}$ ) частоты колебаний карбонильных групп в низкочастотную область обусловлен, видимо, участием атомов кислорода карбонильных групп (по данным РСА атомы O11 и O12) в образовании водородных связей. Валентное антисимметричное колебание ( $\nu_3$ ) группы  $\text{UO}_2^{2+}$  проявляется при  $936 \text{ cm}^{-1}$ .

Координационными полиэдрами атомов урана являются незначительно искаженные гексаго-

**Таблица 2.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ 

Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $C2, 2$
$a, b, c, \text{Å}$	10.3481(5), 26.2652(15), 6.5607(3)
$\beta$ , град	128.773(1)
$V, \text{Å}^3$	1390.2(1)
$D_x, \text{г/см}^3$	1.879
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha, 0.71073$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5.903
$T, \text{K}$	100(2)
Размеры кристалла, мм	$0.18 \times 0.12 \times 0.07$
Дифрактометр	Bruker APEX II [3]
Тип сканирования	$\omega$ -сканирование
Учет поглощения, $T_{\min}, T_{\max}$	Полуэмпирический, 0.249, 0.497
$\theta_{\max}$ , град	27.49
Пределы $h, k, l$	$-13 \leq h \leq 13, -33 \leq k \leq 34, -8 \leq l \leq 8$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	7446/3212, 0.0362/3209
Метод уточнения	МНК по $F^2$
Число параметров	160
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0030P)^2 + 0.0000P], P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недоверности:	
$wR_2$ по $N_1$	0.0399
$R_1$ по $N_2$	0.0224
$S$	0.993
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э/Å}^3$	1.355 / -1.173
Программы	SADABS [6], SHELXTL ver. 5.10 [7]

нальные бипирамиды  $\text{UO}_8$ , на главной оси которых находятся атомы кислорода ионов уранила. Уранильная группа близка к линейной (угол  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  составляет  $177.4^\circ$ ), но существенно не равноплечна: длины связей  $\text{U}=\text{O}$  составляют 1.72 и 1.79  $\text{Å}$ . В экваториальной плоскости каждой группы  $\text{UO}_2^{2+}$  размещаются два нитрат-иона и две молекулы воды, выступающие в роли соответственно бидентатно-циклических ( $B^{01}$ ) и монодентатных концевых ( $M^1$ ) лигандов. Обозначения типов координации лигандов даны в соответствии с [8]. В электронейтральных одноядерных комплексах  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  молекулы воды располагаются в *транс*-положении друг относительно друга в экваториальной плоскости бипирамиды  $\text{UO}_8$  (рис. 1). Объем полиэдра Вороного—

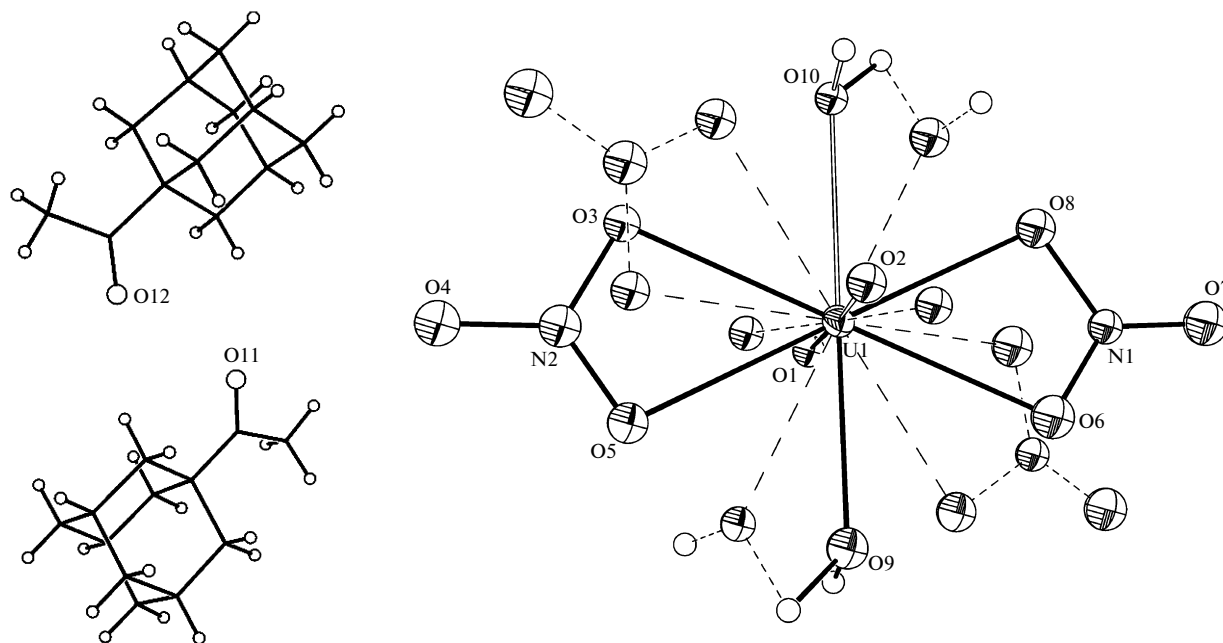
Дирихле (ВД) атома урана ( $9.4 \text{ \AA}^3$ ), имеющего форму гексагональной призмы, согласуется со средним значением  $9.2(3) \text{ \AA}^3$ , установленным для атомов U(VI) в окружении атомов кислорода [9]. Телесные углы, соответствующие восьми граням полиэдра ВД, общим для атома урана и координированных атомов кислорода, указаны в табл. 3. Нитрат-ион имеет плоское строение, выступая в качестве бидентатно-циклического лиганда (тип координации  $B^{01}$ ). Основной структурной единицей кристалла I являются мооядерные нейтральные комплексы  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , между которыми размещаются внешнесферные молекулы *Admc*. Связывание комплексов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и молекул *Admc* в каркас осуществляется за счет системы водородных связей, в образовании которых участвуют атомы кислорода и водорода молекул воды и *Admc*, а также атомы кислорода нитрат-ионов и атомы водорода *Admc*. Характеристики важнейших водородных связей указаны в табл. 4. Отметим, что в структуре I как комплексы  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , так и обе кристаллографически разные молекулы *Admc* (одна включает атомы O11, C1–C12 и H5–H22, а другая O12, C13–C24 и H23–H40) равновероятно разупорядочены по двум позициям (две ориентации комплекса  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  показаны на рис 1). Геометрические характеристики молекул *Admc* хорошо согласуются с установленными для них в работе [10] (код {PUSDEM} в Кембриджской базе данных [11]) и в статье не приводятся.

**Таблица 3.** Основные геометрические параметры структуры  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$

Связь	$d, \text{ \AA}$	$\Omega, \%$ *	Угол	$\omega, \text{ град}$
Гексагональные бипирамиды $\text{UO}_2\text{O}_6$				
U–O1	1.724(12)	22.52	O1U1O2	177.4(9)
U–O2	1.793(13)	21.48	O6U1O8	51.0(4)
U–O3	2.510(4)	8.60	O10U1O8	65.0(4)
U–O5	2.503(3)	8.92	O10U1O3	64.0(4)
U–O6	2.504(12)	8.81	O3U1O5	51.0(4)
U–O8	2.508(14)	8.57	O5U1O9	65.0(4)
U–O9	2.438(14)	10.48	O9U1O6	65.0(4)
U–O10	2.425(13)	10.62		
Нитратогруппы				
N1–O6	1.254(17)	29.50	O6N1O7	127.6(15)
N1–O7	1.190(17)	27.88	O7N1O8	118.7(13)
N1–O8	1.323(19)	24.22	O6N1O8	113.7(13)
N2–O3	1.300(17)	28.38	O3N2O4	117.5(13)
N2–O4	1.252(18)	25.26	O4N2O5	126.1(14)
N2–O5	1.238(19)	25.90	O3N2O5	116.2(14)

\*  $\Omega$  – телесный угол (выражен в процентах от  $4\pi$  ср), под которым общая грань полиэдров ВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

На основе полученных результатов координационную формулу I следует представить в виде  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , а кристаллохими-



**Рис. 1.** Две независимые молекулы 1-адамантилметилкетона (слева) и комплекс  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (справа), которые равновероятно разупорядочены в структуре I по двум положениям (для комплекса одна из ориентаций показана пунктиром). Номера атомов С и Н не указаны.

Таблица 4. Параметры водородных связей в структуре I

Контакт D–H...A*	Расстояние D...A, Å	Расстояние H...A, Å	Угол D–H...A, град
O9–H1...O12a	2.14(2)	1.94	168
O9–H2...O12b	2.77(2)	1.69	111
O10–H3...O11c	2.14(2)	1.91	160
O10–H4...O11b	2.72(2)	1.72	108
C15–H25...O7d	3.20(2)	2.25	161
C2–H5...O5	2.32(2)	1.80	109
C2–H6...O5	2.32(2)	2.05	93
C21–H34...O8	2.31(2)	1.82	107
C21–H35...O8	2.31(2)	2.01	94

\* Коды симметрии: **a** –  $x + 1, y, z + 1$ ; **b** –  $-x, y, -z$ ; **c** –  $x - 1, y, z - 1$ ; **d** –  $x, y, z + 1$ .

ческую формулу комплекса как  $AB_2^0 M_2^1$  ( $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^0 = \text{NO}_3^-$ ,  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$ ).

Изученный кристалл I является представителем группы кристаллических сольватов состава  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot nL$ , в структуре которых роль внешнесферных электронейтральных лигандов  $L$  могут играть как молекулы воды, так и органические молекулы, в частности циклические спирты или краун-эфир (табл. 5). Заметим, что известна и структура  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , не содержащая внешнесферных лигандов  $L$ . Стабильность одноядерных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , конгруэнтно кристаллизующихся в многочисленных изученных водно-солевых системах  $R^{z+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O} - L$ , которые различаются природой катионов  $R$  и/или молекул  $L$  [13], объяснена с позиций правила 18-ти электронов в соединениях уранила [14]. Обычно в структуре комплексов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  нитрат-ионы (или молекулы воды) находятся в *транс*-положении друг к другу в экваториальной плоскости иона уранила с

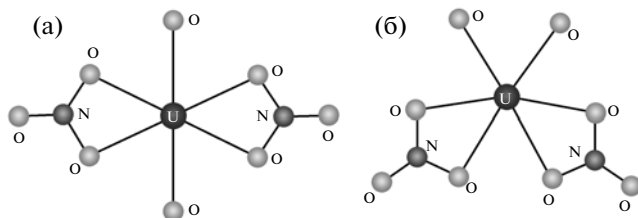


Рис. 2. Строение комплексов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  с *транс*- (а) и *цис*- (б) размещением нитрат-ионов (или молекул воды). Атомы кислорода линейного иона  $\text{UO}_2^{2+}$  (совпадают в проекции с атомом урана) и атомы водорода молекул воды не указаны.

гексагонально-бипирамидальной координацией атома U(VI) (рис. 2а). Двумя известными исключениями являются структуры IV и XVI (табл. 5), в которых химически одинаковые лиганды располагаются в *цис*-, а не *транс*-положении (рис. 2б). Независимо от симметрии кристаллов и природы молекул  $L$  геометрические характеристики уран-содержащих комплексов в известных структурах  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot nL$  практически совпадают (табл. 5).

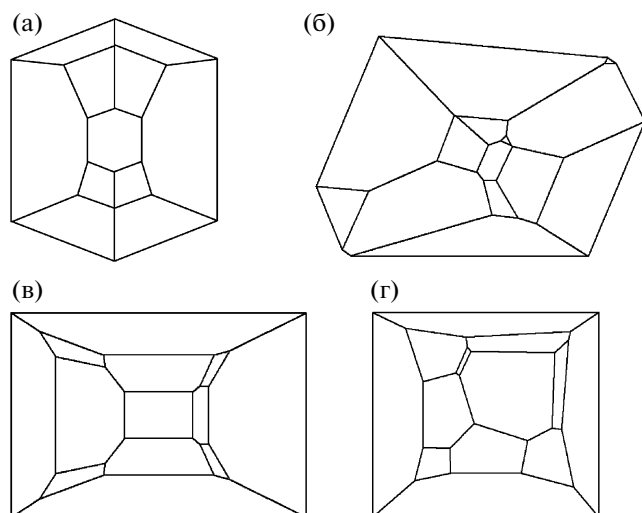
С точки зрения классической кристаллохимии структуру кристаллов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot nL$  можно рассматривать как упаковку молекул  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $L$ . Для количественного анализа специфики реализующихся упаковок с помощью комплекса программ TOPOS по методике [15] рассчитаны некоторые параметры ПВД атомов в подрешетках структуры кристаллов I–XIX (табл. 5), содержащих только атомы урана. В качестве таких параметров учитывали:  $N_f$  – число граней полиэдров ВД, которое указывает число соседних атомов U, окружающих центральный в U-подрешетке;  $d_{\text{UU}}$  – диапазон межатомных расстояний U–U, отвечающих всем таким атомам урана, и  $V_{\text{UU}}$  – объем полиэдров ВД атомов урана в U-подрешетке. Согласно полученным данным (табл. 5), в обсуждаемых кристаллах соседние атомы урана друг относительно друга располагаются на расстояниях от 5.5 до 22.8 Å. Значения  $V_{\text{UU}}$ , которые одновременно характеризуют и объем одной формульной единицы состава  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot nL$ , изменяются в широком диапазоне от ~200 до 2500 Å<sup>3</sup>. Число граней полиэдров ВД атомов урана в U-подрешетках равнялось 12, 14 или 16.

Анализ комбинаторно-топологического типа полиэдров ВД (огранка четырех обнаруженных типов изображена на рис. 3 с помощью проекций Шлегеля [16]) показал, что при  $N_f = 12$ , которое реализуется только в трех структурах (XVII–XIX в табл. 5), полиэдры имеют восемь четырехугольных и четыре шестиугольных грани (тип 4<sup>8</sup>6<sup>4</sup>, рис. 3а) и являются “вытянутыми ромбододекаэдрами”, представляющими собой один из пяти параллелоэдров Федорова [17]. Наиболее сложный полиэдр ВД с  $N_f = 16$ , который имеет грани с тремя, четырьмя, пятью, шестью и восемью вершинами (тип 3<sup>4</sup>4<sup>2</sup>5<sup>4</sup>6<sup>2</sup>8<sup>4</sup>, рис. 3б), реализуется в единственной структуре – моноклинной модификации  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В остальных соединениях независимо от  $V_{\text{UU}}$ ,  $d_{\text{UU}}$  и симметрии кристаллов (триклинной, моноклинной или ромбической) в подрешетках из атомов урана  $N_f = 14$ . Чаще всего (67% выборки) такие полиэдры ВД представляют собой искаженные федоровские кубооктаэдры, которые имеют по шесть четырехугольных и восемь шестиугольных граней (тип

Таблица 5. Некоторые характеристики структуры сольватов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot nL^*$

Соединение	Состав соединения	Код соединения в базах [11, 12]	$d(\text{U}=\text{O})$ , Å	$d(\text{U}-\text{O}_N)$ , Å	$d(\text{U}-\text{O}_W)$ , Å	$\omega(\text{O}_U\text{O})$ , град	$N_f$	$d_{\text{UO}}$ , Å	$V_{\text{UO}}$ , Å <sup>3</sup>	КГТ
I	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$	Данная работа	1.76	2.51	2.43	177.5	14	6.56–14.13	695.2	4 <sup>6</sup> 8
II	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	26242	1.75	2.51	2.46	180.0	14	5.49–8.28	199.0	4 <sup>6</sup> 8
III	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	281214	1.76	2.49	2.45	180.0	14	5.49–8.28	199.0	4 <sup>6</sup> 8
IV	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	281553	1.74	2.49	2.45	180.0	14	5.75–8.37	224.8	4 <sup>6</sup> 8
V	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23825	1.75	2.51	2.44	180.0	14	5.75–8.37	224.8	4 <sup>6</sup> 8
VI	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	TXDCUN11	1.76	2.50	2.47	178.6	16	5.53–9.3	226.8	3 <sup>4</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>4</sup>
VII	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$	KAPFOW	1.76	2.53	2.40	179.0	14	6.10–8.95	304.0	4 <sup>6</sup> 8
VIII	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$	ODOAUN10	1.77	2.50	2.42	180.0	14	6.77–11.62	434.2	4 <sup>6</sup> 8
IX	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	НОСХUR	1.69	2.49	2.43	178.8	14	7.95–11.86	523.0	4 <sup>6</sup> 8
X	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	НОСХUR10	1.75	2.49	2.44	180.0	14	8.32–12.17	579.4	4 <sup>6</sup> 8
XI	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	AZOTAK	1.69	2.48	2.43	180.0	14	7.53–12.97	627.9	4 <sup>6</sup> 8
XII	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KESQAB	1.70	2.50	2.49	180.0	14	7.57–13.14	639.6	4 <sup>6</sup> 8
XIII	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4.5\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_2$	AZOTEO	1.75	2.51	2.41	179.9	14	8.59–12.65	658.2	4 <sup>6</sup> 8
XIV	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$	JEXYOA	1.75	2.51	2.41	180.0	14	8.86–16.95	1021.2	4 <sup>6</sup> 8
XV	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$	JEXYOA	1.74	2.49	2.41	179.8	14	11.42–22.79	2501.5	4 <sup>6</sup> 8
XVI	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{24}\text{O}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	TORWUT	1.77	2.51	2.43	177.5	14	7.84–13.00	561.7	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>6</sup>
XVII	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$	VUGGEJ	1.76	2.53	2.43	178.9	14	7.85–13.04	564.6	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>6</sup>
XVIII	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$	VUGGEJ01	1.76	2.51	2.44	180.0	12	10.33–17.59	1350.4	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>6</sup>
XIX	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$	SIDYOT	1.75	2.50	2.43	180.0	12	8.32–12.88	920.2	4 <sup>8</sup> 6 <sup>4</sup>
			1.76	2.51	2.45	180.0	12	8.31–12.89	920.9	4 <sup>8</sup> 6 <sup>4</sup>
			1.76	2.51	2.45	180.0	12	8.58–14.16	1132.5	4 <sup>8</sup> 6 <sup>4</sup>

\* При наличии в структуре кристаллографически разных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (соединения II и III) указаны характеристики каждого из них.  $d(\text{U}=\text{O})$ ,  $d(\text{U}-\text{O}_N)$  и  $d(\text{U}-\text{O}_W)$  – среднее расстояние от урана до атома кислорода соответственно иона уранила, нитрат иона и молекулы воды,  $\omega(\text{O}_U\text{O})$  – угол  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  в ионе уранила.  $N_f$  – число граней полиэдра ВД атома урана в подрешетке из атомов урана,  $d_{\text{UO}}$  – диапазон межатомных расстояний U–U, отвечающих атомам урана, полиэдры ВД которых имеют общие грани,  $V_{\text{UO}}$  – объем полиэдра ВД атома урана в U-подрешетке, КГТ – комбинаторно-топологический тип полиэдра ВД атома урана в U-подрешетке.



**Рис. 3.** Проекция Шлегеля полиэдров Вороного–Дирихле с комбинаторно-топологическим типом  $4^8 6^4$  (а),  $3^4 4^2 5^4 6^2 8^4$  (б),  $4^6 6^8$  (в) и  $4^4 5^4 6^6$  (г).

$4^6 6^8$ , рис. 3в), а в трех случаях являются 14-гранниками типа  $4^4 5^4 6^6$  (рис. 3г). Повышенная частота реализации полиэдров ВД с 14-ю гранями в подрешетках из атомов урана хорошо согласуется с моделью структуры кристалла как редчайшего покрытия пространства “мягкими” (способными легко деформироваться или взаимопроникать) сферами фиксированного объема [15]. Однако выявить факторы, обуславливающие в некоторых случаях образование подрешеток с  $N_f = 12$  или 16, к сожалению, пока не удается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 02.740.11.0275).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusanova J.A., Rusanov E.B., Domasevitch K.V. // Acta Cryst. C. 2010. V. 66. № 8. P. m207.
2. Umeda K., Zukerman-Schpector J., Isolani P.C. // Polyhedron. 2006. V. 25. № 12. P. 2447.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
4. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
5. Bruker APEX2 software package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317. 2005.
6. Sheldrick G.M. SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
8. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
9. Серезкина В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
10. Homan H., Herreros M., Notario R. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 24. P. 8503.
11. Cambridge structural database system. Version 5.30. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2009.
12. Inorganic crystal structure database. FIZ Karlsruhe & NIST Gaithersburg. 2009.
13. Комплексные соединения урана / Под ред. Черняева И.И. М: Наука, 1969. 491 с.
14. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // Журн. неорган. химии. 1996. Т.41. № 3. С. 438.
15. Серезкин В.Н., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. // Координац. химия. 2008. Т. 34. № 3. С. 230.
16. Hoppe R., Köhler J. // Z. Kristallogr. 1988. V. 183. № 1. S. 77.
17. Вайнштейн Б.К. // Современная кристаллография. В 4-х томах. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 162.