

*На правах рукописи*

**Шимин Никита Андреевич**

**МЕТАКРИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ,  
СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Самара – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре неорганической химии.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор **Сережкина Лариса Борисовна**

Официальные оппоненты:

**Морозов Игорь Викторович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, профессор;

**Шевченко Александр Петрович**, кандидат химических наук, Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, лаборатория физико-химической кинетики, старший научный сотрудник.

**Ведущая организация:** федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Защита состоится 26 декабря 2023 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22в, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»: [https://ssau.ru/resources/dis\\_protection/shimin](https://ssau.ru/resources/dis_protection/shimin).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Савченков Антон Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

Непреодолимый интерес к исследованиям в области химии урана связан с ключевым значением этого элемента и его соединений в производстве ядерной энергии. Особое место среди многочисленных соединений урана принадлежит комплексным соединениям, на применении которых основаны процессы гидрометаллургической переработки урансодержащих руд и материалов. В связи с этим синтез, изучение строения и свойств новых комплексных соединений урана являются актуальными задачами, включающими и фундаментальную проблему выявления зависимостей между составом, структурой и свойствами веществ.

На сегодняшний день подробно изучена химия большого количества классов соединений урана(VI). В последнее время появились сведения о химии монокарбоксилатных комплексов: акрилатных и кротонатных соединений U(VI). Акриловая кислота является родоначальником ряда непредельных монокарбоновых кислот. Ее ближайший гомолог - кротоновая кислота, изомером последней является метакриловая кислота. Таким образом, акрилаты и кротонаты уранила, надежные сведения о которых были получены только в два последних десятилетия, можно считать прототипами метакрилатных комплексов урана(VI). Но как это неудивительно, на момент начала нашего исследования в литературе отсутствовала информация о метакрилатсодержащих соединениях урана(VI). Поэтому настоящая работа является первым исследованием нового класса соединений урана(VI): метакрилатсодержащих комплексов уранила.

**Цель работы:** синтез и исследование влияния природы внешнесферных катионов и природы электронейтральных лигандов (в гетеролигандных комплексах) на состав, строение и некоторые свойства метакрилатсодержащих соединений уранила.

В связи с этим были поставлены и решены следующие задачи:

- разработка методик синтеза монокристаллов метакрилатсодержащих координационных соединений уранила;
- изучение состава, строения и некоторых свойств синтезированных соединений методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и кристаллохимического анализа;
- анализ взаимосвязи между составом, строением и особенностями водородных связей в структурах кристаллов  $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot nL]$  (mac – метакрилат-ион; L – электронейтральный лиганд, ЭНЛ);
- прогноз составов устойчивых комплексов  $UO_2(\text{mac})_2 \cdot nL \cdot mH_2O$  на основе правила 18 электронов для комплексов уранила;
- исследование кристаллохимической роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов.

### **Научная новизна работы.**

- ✓ Впервые синтезированы в виде монокристаллов 22 метакрилатных комплекса уранила, образующих новую группу соединений урана(VI): группу метакрилатов.
- ✓ Методами РСА и ИК спектроскопии установлены состав и строение полученных соединений. Показано, что спектроскопические характеристики коррелируют с их структурными характеристиками.
- ✓ Выявлено, что комплексные частицы в структурах полученных соединений являются представителями четырех кристаллохимических групп комплексов U(VI):  $AV^{01}_3$ ,  $AV^{01}_2M^1_2$ ,  $AV^{01}M^1_3$ ,  $AV^{01}B^2M^1$ .
- ✓ Установлено влияние природы органических амидов (L) на состав и строение аддуктов метакрилата уранила  $[UO_2(mac)_2 \cdot nL]$ . Сделано заключение о том, что в структуре аддуктов с амидами, способными образовывать только водородные связи  $C-H \cdots O$ , присутствуют электронейтральные димеры  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ . Способность молекулы амида к образованию связей  $N-H \cdots O$  обуславливает диспропорционирование аддуктов с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов.
- ✓ На основе расчетов в рамках правила 18 электронов для комплексов уранила дан прогноз составов устойчивых комплексов  $UO_2(mac)_2 \cdot nL \cdot mH_2O$ .
- ✓ Кристаллохимический анализ с использованием систематики Сережкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов позволил установить наиболее характерные типы координации: бидентатно-циклический  $B^{01}$  и бидентатный мостиковый  $B^2$ .
- ✓ В рамках стереоатомной теории строения кристаллов методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ММПВД) рассчитаны количественные характеристики межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий и установлено их влияние на супрамолекулярную структуру полученных соединений урана(VI).
- ✓ Доказано наличие нелинейных оптических свойств у триметакрилатоуранилатов рубидия и цезия.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Открытие нового класса соединений уранила – группы метакрилатов-вносит существенный вклад в развитие химии урана(VI). Полученные фундаментальные структурные, ИК спектроскопические и кристаллохимические характеристики для 22 синтезированных соединений нового класса необходимы для их надежной идентификации и могут быть включены в соответствующие справочники, а рентгеноструктурные данные для большинства изученных соединений уже включены в Международные банки структурных данных «Inorganic Crystal Structure Database» и «Cambridge structural database system» и доступны мировому сообществу ученых. Полученные с помощью правила 18 электронов результаты прогноза составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с ЭНЛ, выявленное влияние природы ЭНЛ и характеристик межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий на строение комплексов могут дать толчок целенаправленному

синтезу новых метакрилатсодержащих соединений уранила. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе в рамках курсов «Неорганическая химия», «Кристаллохимия».

#### **Методология и методы исследования.**

В ходе работы были использованы классические и современные методы исследования неорганических соединений. Для изучения состава, строения и некоторых свойств полученных соединений применяли химический и рентгеноструктурный анализ (РСА), фурье ИК спектроскопию. Для выявления особенностей строения и кристаллохимических характеристик метакрилатных комплексов использовали в рамках стереоатомной модели строения кристаллов новые методы кристаллохимического анализа: метод пересекающихся сфер, понятие типа координации лиганда и кристаллохимические формулы по систематике Сережкина [1], метод молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле, правило 18 электронов для комплексов уранила.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

- ✓ разработанные оптимальные методики синтеза, позволившие получить 22 соединения высокой кристалличности (в виде монокристаллов) нового класса метакрилатных комплексов уранила;
- ✓ данные о кристаллической структуре и ИК спектроскопических характеристиках 22 новых комплексов уранила;
- ✓ полученный с помощью правила 18 электронов прогноз составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с ЭНЛ и заключение о влиянии природы ЭНЛ и характеристик межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий на строение комплексов;
- ✓ сведения о наличии вклада  $\pi \cdot \cdot \cdot \pi$  контактов метакрилат-анионов соседних триметакрилатоуранилатных комплексов в трехмерной сетке межмолекулярных контактов в структурах метакрилатоуранилатов одновалентных металлов;
- ✓ результаты кристаллохимического анализа с использованием систематики Сережкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов;
- ✓ Данные о нелинейных оптических свойствах у триметакрилатоуранилатов рубидия и цезия.

**Достоверность** полученных результатов определяется применением современного прецизионного научного оборудования и высокой точностью использованных методов исследования. Спектроскопические характеристики соединений коррелируют с их структурными характеристиками, что свидетельствует о надежности полученных выводов. Надежность полученных результатов подтверждается также воспроизводимостью экспериментальных данных.

#### **Апробация работы и публикации.**

Результаты работы были представлены на VIII, IX и X Всероссийских научных конференциях «Радиохимия – 2015», «Радиохимия – 2018», «Радиохимия – 2022», XIX, XX и XXI Всероссийских конференциях молодых

ученых-химиков, проходящих в Нижнем Новгороде в 2016, 2017 и 2018 годах, IX и X Национальных кристаллохимических конференциях (Суздаль, 2018 г. и Приэльбрусье, 2021 г.), XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Апатиты, 2019 г.), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019 г.), 14th Conference of the Asian Crystallographic Association (Ханой, 2016 г.), XXII и XXVII международные научные конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» и «Ломоносов-2020» (Москва).

По теме диссертации опубликованы 7 статей в журналах «Журнал неорганической химии», «Журнал физической химии», «Кристаллография», «Координационная химия», «Polyhedron», «European Journal of Inorganic Chemistry».

**Личный вклад соискателя** заключается в разработке методик синтеза соединений, получении монокристаллов, съемке и анализе ИК спектров, участии в интерпретации результатов рентгеноструктурного эксперимента, проведении кристаллохимического анализа, участии в подготовке статей и тезисов докладов.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и основные результаты, список использованных источников (130). Объем диссертации составляет 163 страницы. Диссертационная работа содержит 43 рисунка и 55 таблиц (в том числе 22 таблицы в приложении).

#### **Благодарности.**

Автор выражает глубокую благодарность сотруднику Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва) д.х.н. М.С. Григорьеву за помощь в проведении рентгенодифракционного эксперимента, д.х.н. В.Н. Сержкину, д.х.н. Л.Б. Сержкиной, к.х.н. В.В. Клепову за неоценимую помощь в подготовке диссертационной работы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы и ее практическая и теоретическая значимость, сформулированы цели и основные задачи исследования, указаны научная новизна, методология и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту.

#### **Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Глава посвящена обсуждению координационных возможностей иона уранила, кристаллохимической систематике координационных соединений. Произведен обзор кристаллических структур, содержащих в своем составе ион уранила и лиганды непредельных карбоновых кислот – акриловой и кротоновой, и определена их кристаллохимическая роль. Описаны основные положения стереоатомной модели строения вещества, в частности, рассмотрены возможности использования полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) в

кристаллохимическом анализе и молекулярных ПВД (МПВД) для анализа межмолекулярных невалентных взаимодействий.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава состоит из 5 частей. Применяемые в работе методы исследования (рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, кристаллохимический анализ) описаны *в первой части*. Рентгеноструктурный анализ был проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Apex II. Съемку монокристаллов вели при температуре 100 К и использовали молибденовый анод ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). ИК спектры были записаны на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел  $4000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ . Кристаллохимические характеристики получали с помощью новых методов кристаллохимического анализа в рамках стереоатомной модели строения вещества. Сведения об используемых в синтезах реагентах находятся *во второй части*.

*В третьей части* указаны условия синтеза и состав полученных соединений (табл. 1), которые были получены изотермическим испарением на воздухе водных, водно-спиртовых или водно-ацетоновых растворов. В ИК спектрах всех изученных комплексов, представленных в *четвертой части*, наблюдаются узкие интенсивные полосы поглощения в области  $942\text{-}922 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебанию  $\nu_3$  иона  $\text{UO}_2^{2+}$ . Антисимметричные и симметричные валентные колебания метакрилат-ионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям:  $1480 - 1564 \text{ см}^{-1}$  и  $1395 - 1441 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

*В пятой части* описано строение полученных соединений, установленное с помощью РСА монокристаллов (табл. 2).

В структуре  $[\text{UO}_2(\text{мас})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) КП атомов U – гексагональная бипирамида, на главной оси которой находятся атомы кислорода уранильных групп. В экваториальной плоскости бипирамиды находятся четыре атома кислорода двух метакрилат-ионов, каждый из которых координирован бидентатно-циклически (тип координации  $\text{B}^{01}$ ), и два атома кислорода молекул воды, проявляющих монодентатный тип координации  $\text{M}^1$  (рис. 1). Основная структурная единица кристаллов I – центросимметричный одноядерный комплекс  $[\text{UO}_2(\text{мас})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , относящийся к КХ группе  $\text{AB}^{01}_2\text{M}^1_2$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{мас}$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ .

Структура  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{DMUR}]$  (II) включает два одноядерных урансодержащих комплекса (в соотношении 1 : 1), один из которых –  $[\text{UO}_2(\text{mac})(\text{DMUR})_3]^+$  ( $\text{Q}^+$ ) – катионный, а второй –  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  ( $\text{Q}^-$ ) – анионный. КП атома урана в комплексе  $\text{Q}^+$  (рис. 2а) – пентагональная бипирамида  $\text{UO}_7$ .

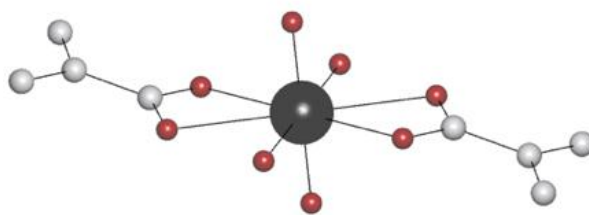


Рис. 1. Урансодержащая группировка  $[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Атомы водорода не показаны.

Таблица 1. Состав и некоторые условия синтеза метакрилатных комплексов уранила\*

№	Состав	Реагенты	Мольные соотношения
I	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac}$	1 : 8
II	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{DMUR}]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac} : \text{DMUR}$	1 : 10 : 20
III	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{TMUR}]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac} : \text{TMUR}$	
IV	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DEAA}]$	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] : \text{DEAA}$	1 : 5
V	$[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DMFA}]$	$\text{UO}_3 : \text{Hmac} : \text{DMFA}$	1 : 10 : 15
VI	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 2\text{Hmac}$	$\text{UO}_3 : \text{R}_2\text{CO}_3 : \text{Hmac} =$ $\text{R} = \text{Li}$ или $\text{Na}$	1 : 2 : 16
VII	$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$		
VIII	$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$		
IX	$\text{Tl}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$		
X	$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	$\text{R} = \text{Rb}, \text{Tl}$ или $\text{Cs}$	
XI	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 : \text{CoCO}_3 : \text{Hmac}$	1 : 3 : 16
XII	$\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2\}$	$\text{UO}_3 : \text{CaCO}_3 : \text{Hmac}$	1 : 2 : 16
XIII	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 : \text{R}(\text{NO}_3)_2 : \text{Hmac},$ $\text{R} = \text{Zn}$ или $\text{Mg}$	1 : 1 : 8
XIV	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
XV	$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 : \text{RO} : \text{Hmac},$ $\text{R} = \text{Sr}$ или $\text{Ba}$	1 : 2 : 16
XVI	$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$		
XVII	$\text{PbUO}_2(\text{mac})_4$		
XVIII	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	$\text{UO}_3 : (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl} : \text{Hmac}$	1 : 5 : 10
XIX	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	$\text{UO}_3 : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} : \text{Hmac}$	
XX	$\text{Bz}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$	$\text{UO}_3 : \text{Bz}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl} : \text{Hmac}$	



XX I	$C(NH_2)_3[UO_2(mac)_3]$	$UO_3 : C(NH_2)_3NO_3 : Hmac$	1 : 2 : 10
XX II	$(PhNH)_2CNH_2[UO_2(mac)_3] \cdot 0.5C_2H_5OH$	$UO_3 : (PhNH)_2NH : Hmac$	

\*mac =  $CH_2C(CH_3)COO^-$ , DMUR =  $CONH_2N(CH_3)_2$ , TMUR =  $CO(N(CH_3)_2)_2$ , DEAA =  $CH_3CON(C_2H_5)_2$ , DMFA =  $HCON(CH_3)_2$ , Ph =  $C_6H_5$ , Bz =  $C_6H_5CH_2$ .

В экваториальной плоскости ионов уранила два атома кислорода принадлежат бидентатно-циклическому метакрилат-иону ( $B^{01}$ ) и три атома кислорода – трем молекулам диметилкарбамида ( $M^1$ ). В комплексе  $Q^-$  (рис. 2б) КЧ атома урана равно 8. В экваториальной плоскости гексагональных бипирамид  $UO_8$  шесть атомов кислорода принадлежат трем бидентатно-циклическим метакрилат-ионам. В итоге имеем КХФ  $AB^{01}M^1_3 + AB^{01}_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ,  $M^1 = DMUR$ .

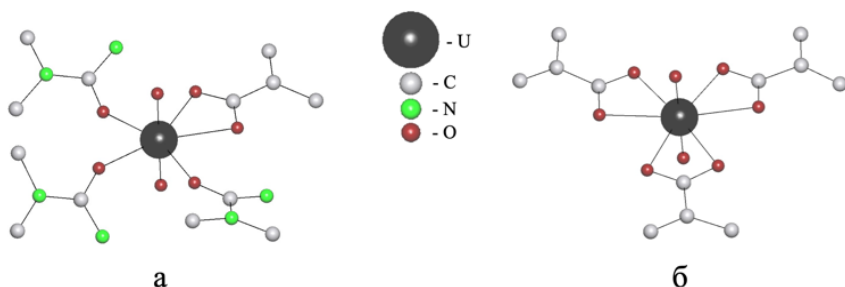


Рис. 2. Группировки в структуре  $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5DMUR]$ .

Кристаллы III-V имеют однотипное строение. Во всех трех структурах координационным полиэдром атома урана является пентагональная бипирамида  $UO_7$ , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов  $UO_2^{2+}$ . метакрилат-ионам ( $B^2$ ), два входят в состав бидентатно-циклического метакрилат-иона ( $B^{01}$ ) и один – в состав молекулы амида (TMUR, DEAA или DMFA). Основная структурная группировка – димеры  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$  (рис. 3), относится к кристаллохимической группе  $AB^2B^{01}M^1$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$  и  $B^2 = mac$ ,  $M^1 = TMUR, DEAA$  или  $DMFA$ ) комплексов уранила. Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два принадлежат двум бидентатно-мостиковым

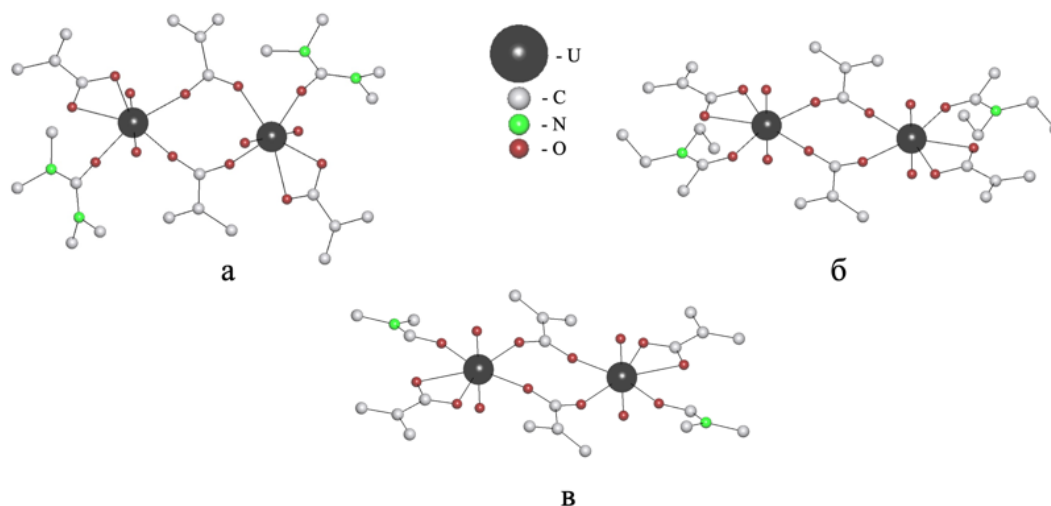


Рис. 3. Димеры  $[\text{UO}_2(\text{мас})_2\cdot\text{L}]_2$  в структурах кристаллов III (а), IV (б) и V (в).

В структурах VI-X атомы урана образуют КП  $\text{UO}_8$  в виде гексагональной бипирамиды. В экваториальной плоскости ионов уранила три метакрилат-иона координированы к урану бидентатно-циклически ( $\text{B}^{01}$ ). В результате, атомы урана(VI) и их окружение формируют КХФ  $\text{AB}^{01}_3$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{мас}$ . Одновалентные неорганические катионы определяют размерность основных структурных единиц кристаллов. В случае VI кристаллическая структура построена из электронейтральных молекулярных звеньев  $\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{мас})_3]\}$  (рис. 4). Структура VII состоит из электронейтральных цепочек вдоль направления  $[001]$  (рис. 5). Структуры VIII-X образованы

Таблица 2. Кристаллографические данные изученных соединений и некоторые параметры рентгеноструктурного анализа

№	Соединение, КХФ комплекса	Пр. гр., Z	a, Å α, град.	b, Å β, град.	c, Å γ, град.	R (I > 2σ(I))	N <sub>2</sub> /P*
I	[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	Cccm, 4	7.4222(2) 90	16.2190(4) 90	10.8353(2) 90	0.0114	1106 / 50
II	[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·1.5DMUR] AB <sup>01</sup> <sub>3</sub> + AB <sup>01</sup> <sub>1</sub> M <sup>1</sup> <sub>3</sub>	C2/c, 8	30.9642(7) 90	13.8995(3) 123.172(1)	20.6592(4) 90	0.0292	12720 / 439
III	[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·TMUR] AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	P $\bar{1}$ , 4	8.9950(4) 89.435(3)	13.8197(7) 73.737(3)	15.1528(8) 89.821(3)	0.0379	10680 / 416
IV	[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·DEAA] AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c, 2	11.4316(11) 90	16.2797(13) 99.246(6)	16.2797(13) 90	0.0741	2299 / 209
V	[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·DMFA] AB <sup>01</sup> <sub>2</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /n, 2	11.6275(3) 90	11.2770(3) 91.843(1)	12.2629(3) 90	0.0269	3632 / 185
VI	[Li(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·2Hmac AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	C2/c, 4	9.8061(2) 90	12.7995(3) 90.1670(10)	21.7984(4) 90	0.0325	3886 / 174
VII	Na[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> /n, 8	8.63240(10) 90	33.0471(6) 103.2780(10)	12.7440(2) 90	0.0458	6220 / 433
VIII	Rb[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> , 4	11.9192(3) 90	11.8775(3) 94.856(2)	11.9654(3) 90	0.0375	16659 / 398
IX	Tl[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> , 4	11.9030(3) 90	11.8478(3) 95.1270(10)	11.9614(3) 90	0.0207	13089 / 403
X	Cs[UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	R3, 12	17.5961(2) 90	17.5961(2) 90.00	19.7831(4) 90	0.0235	9020 / 265
XI	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][UO <sub>2</sub> (mac) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> /n, 2	6.8455(2) 90	24.0652(8) 90.078(2)	14.0593(6) 90	0.0297	5660 / 256

XII	$\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2\}$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2, 2	8.9635(3) 90	23.8200(7) 90	8.0466(2) 90	0.0170	7153 / 213
XIII	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1/n</sub> , 2	6.8372(3) 90	24.0780(10) 90.328(3)	14.1122(7) 90	0.0405	4894 / 255
XIV	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1/n</sub> , 2	6.83170(10) 90	24.0405(5) 90.0090(10)	14.0393(3) 90	0.0231	8463 / 256
XV	$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1/c</sub> , 2	24.2909(8) 90	13.7497(4) 100.680(1)	26.7629(8) 90	0.0421	16079 / 1000
XVI	$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P $\bar{1}$ , 2	13.8887(7) 100.326(1)	14.1874(7) 91.511(1)	24.4512(11) 109.307(1)	0.0401	9984 / 996
XVII	$\text{PbUO}_2(\text{mac})_4$ AB <sup>01</sup> M <sub>1</sub> <sub>3</sub>	P1, 2	8.8492(2) 85.480(1)	11.0952(3) 74.844(1)	11.9392(3) 69.905(1)	0.0319	7108 / 275
XVIII	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1/c</sub> , 4	10.9809(3) 90	8.3116(2) 97.144(2)	20.7164(6) 90	0.0385	5453 / 220
XIX	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	Pna2 <sub>1</sub> , 4	19.953(3) 90	12.3048(18) 90	8.1743(11) 90	0.0446	7586 / 238
XX	$\text{Bz}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2, 4	9.7309(5) 90	12.8624(7) 90	21.6602(12) 90	0.0232	10569 / 320
XXI	$\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> 3, 4	12.8633(1) 90	12.8633(1) 90	12.8633(1) 90	0.0317	5128 / 77
XXII	$(\text{PhNH})_2\text{CNH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ AB <sup>01</sup> <sub>3</sub>	Cc, 8	36.423(4) 90	9.1959(12) 123.690(5)	20.916(2) 90	0.0245	16725 / 705

\*Число отражений с I > 2σ(I) / число уточняемых параметров

трехмерными каркасами за счет участия атомов кислорода метакрилат-ионов в координации одновалентных катионов. Несмотря на разницу в симметрии, три соединения VIII - X имеют сходную структуру, фрагмент которой (для VIII) показан на рис. 6.

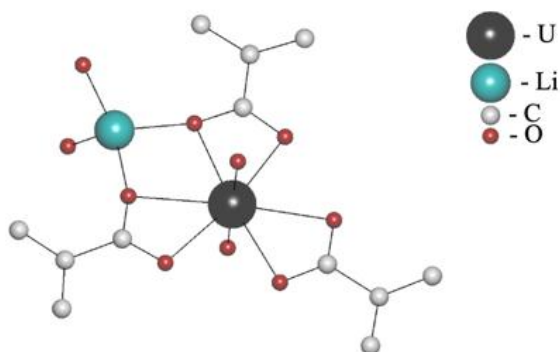
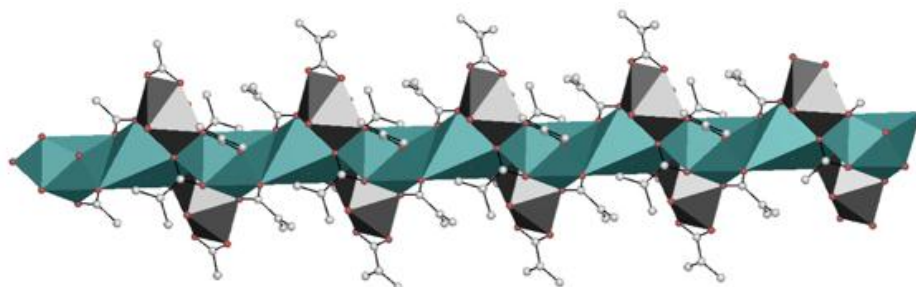
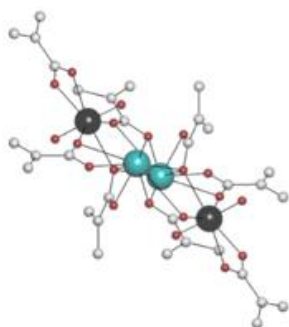


Рис. 4. Молекулярные звенья  $\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{UO}_2(\text{mac})_3]\}$  структуры VI.



а



б

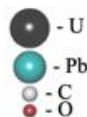


Рис. 5. Электронейтральные цепи структуры VII: а) направление [100]; б) направление [001].

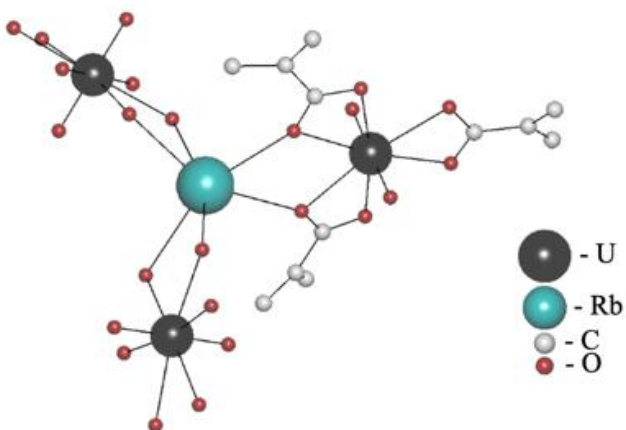


Рис. 6. Фрагмент структуры VIII.

В структурах XI-XVI, содержащих в своем составе двухвалентные катионы, атомы урана образуют КП  $UO_8$  в виде гексагональной бипирамиды, где метакрилат-ионы координированы к урану бидентатно-циклически ( $B^{01}$ ). В результате, атомы урана(VI) и их окружение формируют КХФ  $AB^{01}_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{mac}$ . Структурными единицами кристаллов XI, XIII и XIV являются триметакрилатоуранилатные комплексы  $[UO_2(\text{mac})_3]^-$  (рис. 7) и гексааквакомплексы  $[R(H_2O)_6]^{2+}$ , где  $R = \text{Zn}, \text{Co}$  или  $\text{Mg}$ .

В структурах XV и XVI присутствует по два кристаллографически неэквивалентных атома R ( $R = \text{Sr}$  или  $\text{Ba}$ ). Атомы R1 и Ba2 имеют КЧ 8 и образуют КП в виде тригональных додекаэдров, а Sr2 реализует КЧ 7 и КП в виде искаженной пентагональной бипирамиды.

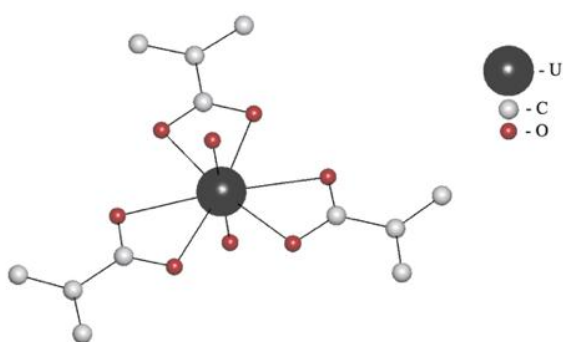


Рис. 7. Триметакрилатная группировка  $[UO_2(\text{mac})_3]^-$ .

В структуре XII природа катиона кальция определяет основную структурную единицу кристаллов как трехъядерный молекулярный комплекс (рис. 8), а природа катиона свинца в XVII полностью меняет геометрию КП  $U(VI)$ . Координационный полиэдр атома урана в XVII – пентагональная бипирамида  $UO_2O_5$  (рис. 9), в аксиальных позициях которой находятся два атома кислорода. В экваториальной плоскости находятся пять атомов кислорода, два из которых принадлежат одному метакрилат-иону, координированному к урану бидентатно-циклически (тип координации  $B^{01}$ ). Три других атома кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, связанным с атомом урана монодентатно ( $M^1$ ). В результате КХФ структурной группировки имеет вид  $AB^{01}M^1_3$ , где  $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01}$  и  $M^1 = \text{mac}$ .

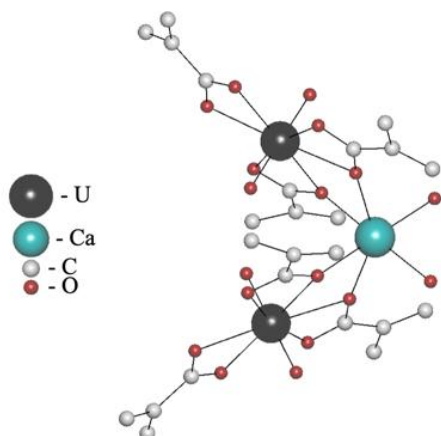


Рис. 8. Трехъядерные электронейтральные комплексы XII.

Кристаллы XVIII-XXII состоят из триметакрилатоуранилатных группировок (рис. 7), а органические катионы играют роль противоионов.

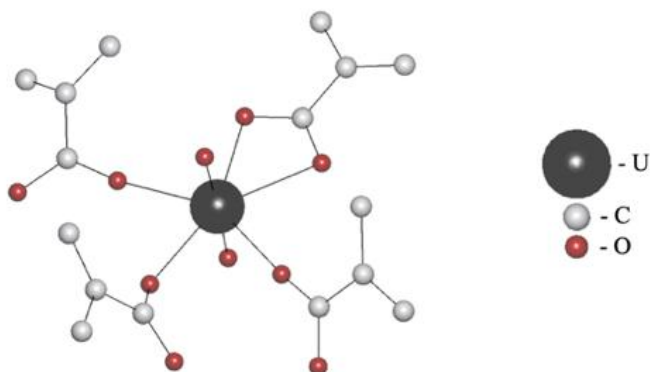


Рис. 9. Координационная сфера атома урана в XVII.

### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данная глава включает пять частей. В первой части рассмотрены особенности строения комплексов U(VI) с электронейтральными лигандами.

Проведено сравнение полученного дигидрата метакрилата уранила с уже известными аналогами: дигидратами карбоксилатов уранила  $[UO_2(Y)_2(H_2O)_2]$ , где Y – пропионат, i-бутират или п-валерат, а также пропионатов  $NpO_2^{2+}$  и  $PuO_2^{2+}$ . Отмечено образование слоев  $UO_8H_4$  (рис. 10) одной и той же гофрированной псевдогексагональной архитектуры и закономерное увеличение расстояние между слоями с ростом размера углеводородного радикала в карбоксилат-ионах.

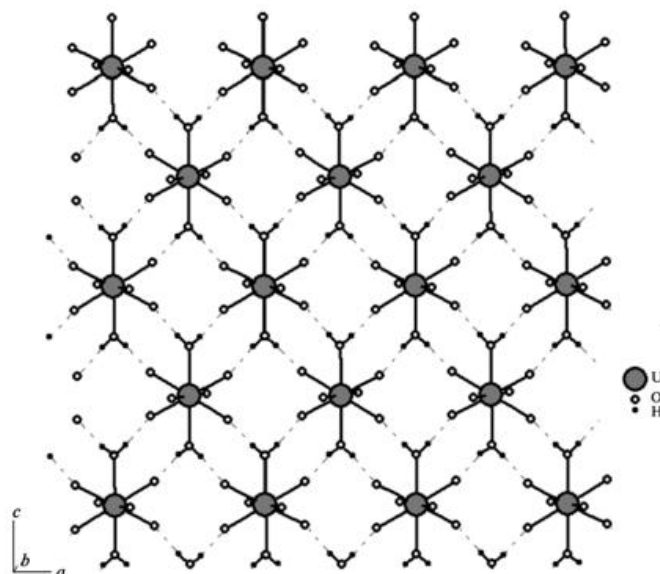
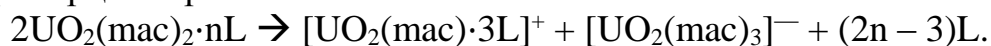


Рис. 10. Фрагмент слоя состава  $UO_8H_4$  в структуре I. Пунктиром показаны водородные связи.

Для комплексов  $[UO_2(mac)_2 \cdot nL] \cdot mH_2O$  отмечено влияние природы амида на строение образующихся аддуктов. Без учета внешнесферных молекул воды их можно разделить на две группы с одинаковым стехиометрическим составом:  $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5L]$ , где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид (группа K), и  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]$  (группа H), где L – тетраметилкарбамид, диэтилацетамид или диметилформаид. Для аддуктов группы K характерно диспропорционирование по схеме:



Двумерное распределение  $РГ = f(d)$  показало, что диспропорционирование комплексов происходит только в случае комплексов, содержащих в своем составе амиды, способные образовывать водородные связи  $N-H \cdots O$ . В то время как комплексы группы  $H$ , содержащие полностью замещенные амиды, образуют димеры и не склонны к диспропорционированию. С помощью правила 18 электронов для комплексов  $U(VI)$  найдены составы наиболее устойчивых комплексных частиц, способных существовать в водных растворах и твердых фазах.

Во второй части рассмотрены особенности строения метакрилатоуранилатов одно- и двухвалентных неорганических катионов. Показано как размер одновалентного катиона (табл. 3) влияет на изменение его КЧ, координационной роли и типа координации метакрилат-ионов в структуре. В структурах XI, XIII-XVI наблюдается практически параллельная упаковка комплексов  $[UO_2(mac)_3]^-$ , связанная, по-видимому, с межмолекулярным взаимодействием между сопряженными  $\pi$ -системами метакрилат-анионов. При этом метакрилат-анионы соседних комплексов расположены друг над другом на расстоянии порядка 3.40–3.45 Å, а среднее значение угла между плоскостями, рассчитанными по четырем атомам углерода ближайших метакрилат-анионов, равно 4.3° и 3.4° для XV и XVI соответственно. В структурах XI, XIII и XIV такая упаковка комплексов приводит к образованию бесконечных каналов, в которых находятся гидратированные комплексы  $[R(H_2O)_6]^{2+}$  и молекулы воды (рис. 11). Диаметр каналов составляет порядка 9 Å, а их внутренние стенки состоят как из гидрофильных (атомы кислорода метакрилат-анионов), так и из гидрофобных (винильные и метильные фрагменты метакрилат-анионов) группировок. В отличие от XI, XIII и XIV с бесконечными каналами, в структурах XV и XVI метакрилатоуранилатные комплексы объединяются в четырехслойные “пакеты” (рис. 11) высотой порядка 13 Å. Каждый пакет имеет пустоты, схожие по форме с гексагональными каналами в XI, XIII и XIV. Вследствие смещения пакетов друг относительно друга данные пустоты не накладываются друг на друга, как это происходит в XI, XIII и XIV. Внутри каждой пустоты располагаются по одному аквакомплексу  $[R(H_2O)_n]^{2+}$  ( $n = 7$  или  $8$  для XV и XVI соответственно) и внешнесферные молекулы воды.

Таблица 3. Некоторые параметры ионов  $R^+$  в структурах метакрилатоуранилатов\*

$R^+$	$R_{sd}, \text{Å}$	$R_{ион}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	КЧ атомов R	Число координированных атомов кислорода		Тип координации метакрилат-иона к атомам	
					Молекул $H_2O$	$O^L$	U	R
Li	1.363	0.74	0.011	4	2	2	$B^{01}$	$M^1$
Na1 Na2	1.562 1.498	1.02	0.237 0.076	5	1	4	$B^{01}$	$M^1, B^2$



Rb1	1.682	1.49	0.031	6	0	6	B <sup>01</sup>	B <sup>2</sup>
Rb2	1.789		0.052					
Tl1	1.729	1.47	0.046	6	0	6	B <sup>01</sup>	B <sup>2</sup>
Tl2	1.789		0.030					
Cs1	1.681	1.67	0.037	6	0	6	B <sup>01</sup>	B <sup>2</sup>
Cs2	1.787		0.051					

\*D<sub>A</sub> – смещение ядра атома R из центра тяжести его ПВД. O<sup>L</sup> – атом кислорода метакрилат-ионов

В третьей части рассмотрены особенности строения метакрилатоуранилатов органических катионов. В структурах всех комплексов XVIII-XXII присутствует группировка [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (рис. 7), а органические катионы играют роль доноров протонов в образовании водородных связей, объединяющих островные группировки в каркасные структуры.

В четвертой части приведен анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода МПВД [2] в структурах синтезированных соединений, а в пятой части - анализ кристаллохимической роли метакрилат-ионов в координационных соединениях металлов.

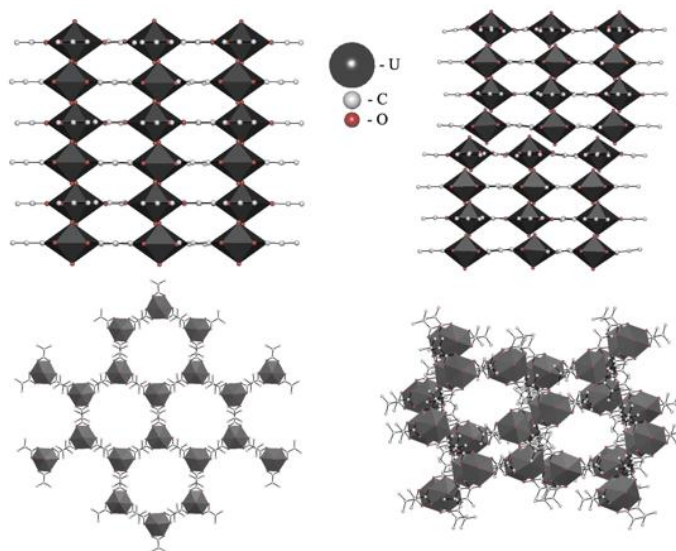


Рис. 11. Взаимное расположение урансодержащих комплексов в структурах [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (XIII, слева) и Sr<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>·26H<sub>2</sub>O (XV, справа). В правой нижней части рисунка показано смещение двух четырехслойных пакетов друг относительно друга.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и идентифицированы 22 соединения U(VI), в том числе 5 метакрилатных комплексов с ЭНЛ, а также 12 метакрилатоуранилатов с одно- и двухвалентными металлами и 5 – с одновалентными органическими катионами.
2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов всех полученных соединений позволил установить, что по отношению к ионам уранила метакрилат-ионы во всех 22-х структурах проявляют бидентатно-циклический тип координации

$V^{01}$ , образуя в структурах 18 соединений устойчивый комплекс  $[UO_2(mac)_3]^-$ . При этом только в трех структурах с ЭНЛ метакрилат-ион реализует наряду с  $V^{01}$  бидентатный мостиковый  $V^2$  тип координации, а в структуре метакрилатоуранилата свинца играет также роль монодентатного концевой лиганда  $M^1$ .

3. Установлено влияние природы органических амидов (L) на состав и строение аддуктов метакрилата уранила  $[UO_2(mac)_2 \cdot nL]$ . Сделано заключение о том, что в структуре аддуктов с амидами, способными образовывать только водородные связи  $C-H \cdots O$ , присутствуют электронейтральные димеры  $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ . Способность молекулы амида к образованию связей  $N-H \cdots O$  обуславливает диспропорционирование аддуктов с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов. С помощью правила 18 электронов дан прогноз составов устойчивых аддуктов метакрилата уранила с ЭНЛ.
4. Обнаружены нелинейные оптические свойства – способность к генерации второй оптической гармоники - у соединений  $M[UO_2(mac)_3]$  ( $M = Rb^+$  или  $Cs^+$ ).
5. Получены экспериментальные доказательства влияния природы двухвалентных катионов на специфику супрамолекулярной структуры метакрилатоуранилатов.
6. Кристаллохимический анализ с использованием систематики Сержкина роли метакрилат-ионов в координационных соединениях p-, d- и f-металлов позволил установить, что метакрилат-ионы по отношению к атомам металлов могут проявлять 8 типов координации:  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $V^2$ ,  $V^3$ ,  $V^4$ ,  $V^{01}$ ,  $V^{11}$ ,  $V^{21}$ , из которых в подавляющем количестве комплексов реализуются бидентатно-циклический  $V^{01}$ , бидентатно-мостиковый  $V^2$  и монодентатно-концевой  $M^1$  типы.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V, Serezhkina L.B. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45-53.
2. Serezhkin V.N., Yu Lian, Savchenkov A.V. ROY: Using the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra to examine the fine features of conformational polymorphism // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 6717–6725.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных журналах, перечень которых установлен Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и базах Scopus и Web of Science:*

1. Сержкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Клепов В.В., Сержкин В.Н. Первые метакрилатсодержащие комплексы уранила – синтез и строение. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746–757, 1,3/0,26 п.л.

2. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Shimin N.A. и др. Uranyl Complexes with (Meth)acrylate Anions (Комплексы уранила с (мет)акрилат-анионами). // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 1. P. 118–125, 0,5/0,1 п.л.
3. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Stefanovich S.Yu. и др. Morphotropy in alkaline uranyl methacrylate complexes (Морфотропия в метакрилатсодержащих комплексах уранила и щелочных металлов). // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 40-47, 0,5/0,1 п.л.
4. Сereжкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Сereжкин В.Н. Синтез и строение  $PbUO_2(CH_2C(CH_3)COO)_4$ . // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 272–280, 0,5/0,1 п.л.
5. Сereжкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В., Шимин Н.А., Сereжкин В.Н. Метакрилатоуранилаты стронция и бария - синтез и структура. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 252–258, 0,4/0,02
6. Сereжкин В.Н., Шимин Н.А., Григорьев М.С., Сereжкина Л.Б. Метакрилатоуранилаты кобальта и кальция - синтез и строение. // Координационная химия. 2022. Т. 48. № 9. С. 558–565, 0,5/0,1 п.л.
7. Сereжкин В.Н., Шимин Н.А., Григорьев М.С., Сereжкина Л.Б. Синтез и строение аддуктов метакрилата уранила с диэтилацетамидом и диметилформаимидом. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 12. С. 1739–1745 0,4/0,1

*Научные работы, опубликованные в трудах конференций:*

1. Клепов В.В., Григорьев М.С., Сергеева О.А., Шимин Н.А., Пушкин Д.В. Синтез и структура новых акрилатных и метакрилатных комплексов уранила. // Тезисы докладов VIII всероссийской научной конференции «Радиохимия – 2015». С. 58. Железногорск. 28 сентября – 2 октября 2015 г.
2. Шимин Н.А. Синтез и строение метакрилатоуранилатов магния и цинка. // Тезисы докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015». С. 77. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Москва. 15-17 апреля 2015 г.
3. Шимин Н.А. Новые метакрилатные комплексы U(VI) с одновалентными катионами. // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков. С. 169. Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. Нижний Новгород. 17 – 19 мая 2016 г.
4. Sergeeva O.A., Klepov V.V., Shimin N.A., Grigor'ev M.S., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V. Crystal Structure of Uranyl (Meth)acrylate Complexes. // 14th Conference of the Asian Crystallographic Assotiation, 4-7 Dec, 2016, Hanoi, Vietnam.
5. Клепов В.В., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Сereжкина Л.Б., Сereжкин В.Н. Метакрилатсодержащие комплексные соединения уранила с двухвалентными

- катионами. // Программа и тезисы VIII Национальной кристаллохимической конференции. С. 210. Суздаль. 30 мая–3 июня 2016 г.
6. Шимин Н.А., Клепов В.В. Новые метакрилатоуранилаты Sr и Ba. // XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2017. С. 288-289.
  7. Шимин Н.А., Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В., Сережкин В.Н. Метакрилатоуранилаты двухвалентных катионов – синтез и структура. // Программа и тезисы IX Национальной кристаллохимической конференции. С. 208. Суздаль. 4 – 8 июня 2018 г.
  8. Шимин Н.А. Синтез и строение  $PbUO_2(CH_2C(CH_3)COO)_4$  // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. С. 265-266.
  9. Шимин Н.А., Григорьев М.С., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Синтез и строение новых метакрилатоуранилатов двухвалентных катионов. // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2018». 2018. С. 110.
  10. Shimin N.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. The new U(VI) complexes with methacrylate ions as ligands // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. 2019. V. 6. P. 204.
  11. Shimin N.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. Noncovalent interactions in the new methacrylate uranyl complexes with organic monovalent cations // XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction AND Spectroscopy of Minerals. Book of Abstracts. Апатиты. 2019. С. 137.
  12. Шимин Н.А., Пустовалова А.Д. Новые метакрилатоуранилаты аммониевых оснований. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», МГУ, Москва, 2021.
  13. Шимин Н.А. Новые метакрилатсодержащие комплексы U(VI) с некоторыми амидами. // Программа и тезисы X Национальной кристаллохимической конференции. Приэльбрусье, Кабардино-Балкарская республика, 2021. С. 403.
  14. Шимин Н.А. Синтез и строение аддуктов метакрилата уранила с некоторыми амидами. // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022», г. Санкт-Петербург, 2022. С. 65.
  15. Шимин Н.А. Новые метакрилатоуранилаты аммониевых и гуанидиниевых оснований – синтез и исследование невалентных контактов. // Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023», г. Иркутск, 2023. С. 216.