

УДК 548.31

ФТОРОГЛУТАРАТОУРАНИЛАТЫ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И СТРОНИЦЯ — СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. Н. Серезкин^{а, *}, М. С. Григорьев^б, М. В. Сукачева^а,
Д. В. Пушкин^а, Л. Б. Серезкина^а

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

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 04.12.2023, после доработки 25.01.2024, принята к публикации 31.01.2024

С помощью рентгеноструктурного анализа впервые изучено строение кристаллов $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III). Урансодержащими структурными единицами в кристаллах I являются 1D комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$ с кристаллохимической формулой $\text{AQ}^{0.5}\text{M}_{0.5}^2\text{M}^1$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{0.5} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$, $\text{M}^2 = \text{F}^-$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$, а в II и III — одинаковые по составу и строению 1D комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$ с кристаллохимической формулой AQ^0M^2 . Во всех соединениях атомы U(VI) реализуют гексагонально-бипирамидальную координацию, образуя координационные полиэдры UO_2FO_5 (I) или $\text{UO}_2\text{F}_2\text{O}_4$ (II и III). Выяснено, что давно охарактеризованный фтороглутарат уранила {UJUBEG}, для которого ошибочно указан состав $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, противоречащий принципу электронейтральности, следует рассматривать как $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: комплексы уранила, глутараты, фториды, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831124020018

Систематический анализ структурных группировок, образованных атомами U(VI), F и O, независимо от природы, состава и строения кислородсодержащих экваториальных лигандов, был проведен только недавно [1]. Выяснилось, что в большинстве из почти 200 охарактеризованных комплексов UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c \neq 0$ атомы U(VI) проявляют координационное число (КЧ) 7 и образуют координационные полиэдры (КП) в виде пентагональной бипирамиды, на главной оси которой находятся атомы кислорода практически линейного иона UO_2^{2+} с $d(\text{U}=\text{O}) \approx 1.77 \text{ \AA}$. При этом КЧ 8 и КП в форме гексагональной бипирамиды, которые долго считались наиболее вероятными для фторсодержащих комплексов U(VI) [2], реализуются очень редко. Так, согласно [1], известно всего три соединения такого рода, а именно: UO_2F_2 {31630} [3], фтороглутарат уранила {UJUBEG} [4] и $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_6[(\text{UO}_2)_5(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)\text{F}_4]_2$ {TONDAC} [5]. В фигурных скобках здесь и далее указан числовой или буквенный код соединения соответственно в базе кристаллоструктурных данных [6] или [7].

Недавно [8] были охарактеризованы два новых соединения, содержащих комплексы UO_bF_c с КЧ 8: $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3\text{F}_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hgl})\text{F}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, где *suc* и *glt* — соответственно $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ (сукцинат-ион) и $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ (глутарат-ион). Результаты

структурного исследования этих двух соединений с учетом данных для фтороглутарата {UJUBEG} [4] позволили предположить, что образованию оксофторидных комплексов с гексагонально-бипирамидальной координацией атомов U(VI) способствует наличие в составе соединений дикарбоксилат-ионов, для которых характерна квадридентатная (бис-бидентатная) координация ионов уранила, обозначаемая в соответствии с методом [9] как $\text{Q}^{0.5}$ –44. Именно проверка указанной гипотезы явилась одной из основных целей данной работы, посвященной исследованию строения и некоторых свойств впервые полученных нами фтороглутаратуранилатов $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза кристаллов были взяты гексагидрат нитрата уранила, глутаровая кислота, фториды лития, натрия и стронция квалификации не ниже ч.д.а.

Синтез кристаллов I. Водный раствор гексагидрата нитрата уранила (0.200 г, 0.398 ммоль) и глутаровой кислоты (0.210 г, 1.591 ммоль) нагревали на водяной бане до 90°C. К горячему раствору добавляли десятикратный избыток фторида лития (0.103 г,

3.980 ммоль) по отношению к нитрату уранила и тщательно перемешивали в течение 30 мин. После отделения непрореагировавшего фторида лития раствор подвергали медленному испарению на воздухе. pH раствора был равен 2. Через 5–6 дней из раствора формировались игольчатые желтые кристаллы **I**. По результатам химического анализа:

Найдено, %: U52.4.

Для $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: U50.96. Выход около 65%.

Синтез кристаллов II и III. Твердые гексагидрат нитрата уранила (0.200 г, 0.398 ммоль), глутаровую кислоту (0.210 г, 1.591 ммоль) и фторид натрия (0.350 г, 3.980 ммоль) (мольное соотношение 1: 4: 10) перетирали. К полученной реакционной смеси добавляли 10 мл воды и нагревали при 90°C при перемешивании до полного растворения осадка. Полученный раствор имел pH, равный 3. Раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 6–7 дней выделялись желтые игольчатые кристаллы **II**. По результатам химического анализа:

Найдено, %: U47.8.

Для $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: U46.30. Выход около 70%.

Замена фторида натрия фторидом стронция при мольном соотношении $\text{UO}_2^{2+} : \text{H}_8\text{C}_5\text{O}_4 : \text{SrF}_2$, равном 2 : 3 : 1, приводила к образованию игольчатых желтых кристаллов **III**. По результатам химического анализа:

Найдено, %: U45.0.

Для $\text{Sr}(\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: U44.49. Выход около 55%.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APX II при 100(2) и 296(2) К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [10]. В экспериментальные интенсивности рефлексов для структур **I** и **III** внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [11]. Кристалл **II** представлял собой двойник, в котором второй домен повернут относительно первого на 180° вокруг нормали к плоскости (100). Учет поглощения для этого кристалла был проведен с помощью программы TWINABS-2008/4 [12]. Так как вклад второго домена составлял ~0.25, для расшифровки и уточнения использованы рефлексы, относящиеся только к первому домену. Структуры расшифрованы с помощью программы SHELXT-2018/2 [13] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [14]) по F_2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме атомов O разупорядоченных молекул воды в структуре **III**). Атомы водорода глутарат-ионов размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{equ}}(\text{C})$. В структуре **I** атомы H двух молекул

воды были локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{equ}}(\text{O})$, для разупорядоченной по двум позициям молекулы воды атомы H не были найдены. Кристалл **II** маленький, двойникование ухудшает качество эксперимента. В результате атомы H объективно не локализованы. Однако в структуре имеется ряд коротких контактов O...O, которые могут быть отнесены к H-связям молекул воды. Атомы O1w и O2w имеют по два контакта с расстояниями соответственно 2.84 и 2.82 Å с атомами O3w молекул кристаллизационной воды. В свою очередь, атом O3w имеет контакт 2.82 Å с атомом O3 глутарат-иона и контакт O3w...O3w 2.76 Å, соответствующий H-связи с участием разупорядоченного атома H. В структуре **III** все молекулы воды входят в окружение атома Sr и разупорядочены, уточнение заселенностей их позиций дает КЧ, близкое к 8.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов не Достоверности для кристаллов **I–III** приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов КП атомов U(VI) — в табл. 2. КЧ всех атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [15]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC2309759, 2309760 и 2309761 для **I**, **II** и **III** соответственно.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы **I–III** относятся соответственно к триклинной, моноклинной и ромбической сингонии и содержат по одному кристаллографически независимому атому U(VI). В структуре **I** они находятся в общих позициях с симметрией C_1 , а в **II** и **III** занимают частные позиции соответственно с точечной симметрией C_2 и C_{2v} . По данным метода пересекающихся сфер [15], все атомы урана имеют КЧ 8 и образуют КП в виде гексагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} , для которых $d(\text{U}=\text{O})$ лежат в области 1.745–1.761 Å (табл. 2). Из шести экваториальных атомов в структуре **I** один является фторид-ионом, а остальные пять — атомами кислорода. Четыре из них принадлежат двум глутарат-ионам, а пятый экваториальный атом кислорода (O7) входит в состав молекулы воды и по отношению к урану является монодентатным концевым лигандом (согласно [9], тип координации M^1). В структурах **II** и **III** уже два атома экваториальной плоскости являются фторид-ионами, а остальные четыре представляют собой атомы кислорода двух глутарат-ионов. По отношению к атомам урана все фторид-ионы

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $\text{Li}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III)

Параметр	I	II	III
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Простр. группа, Z	$P, 1$	$C2/m, 4$	$Immm, 2$
$a, \text{Å}$	7.8422(5)	12.038(2)	7.3031(13)
$b, \text{Å}$	8.4207(5)	17.809(3)	10.0179(16)
$c, \text{Å}$	9.2496(6)	7.3285(12)	18.076(3)
α , град	88.635(2)	90	90
β , град	70.991(2)	123.669(7)	90
γ , град	75.400(2)	90	90
$V, \text{Å}^3$	557.72(6)	1307.6(4)	1322.5(4)
ρ , г/см ³	2.782	2.612	2.687
Излучение (λ ; Å)	MoK α ; 0.71073		
μ , мм ⁻¹	14.589	12.499	14.319
T , К	100(2)	296(2)	296(2)
Размеры кристалла, мм	0.34 × 0.08 × 0.06	0.12 × 0.04 × 0.03	0.14 × 0.06 × 0.04
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2		
Учет поглощения	Полуэмпирический, по эквивалентам		
$T_{\min}; T_{\max}$	0.083, 0.475	0.315, 0.706	0.239, 0.598
θ_{\max} , град	29.998	27.491	27.488
Область h, k, l	-11 < h < 11 -11 < k < 11 -12 < l < 12	-16 < h < 16 -24 < k < 24 -8 < l < 8	-9 < h < 9 -11 < k < 13 -23 < l < 23
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	9949/3225, 0.0268/2959	9713/1544, 0.1607/1131	11324/886, 0.1344/684
Число уточняемых параметров	168	90	62
R_1 по N_2	0.0209	0.0552	0.0426
wR_2 по N_1	0.0435	0.1171	0.0898
S	1.041	0.988	1.032
Остаточная электронная плотность (min/max), эл/Å ³	-0.927/1.066	-1.782/1.804	-1.487/1.325

в I–III являются мостиковыми лигандами, которые связывают два атома урана и, согласно [9], имеют тип координации M^2 . В изученных кристаллах глутарат-ионы проявляют наиболее характерный для них мостиковый квадридентатный (иначе говоря, бис-бидентатный) тип координации Q^{02-44} [9], при котором каждый анион одновременно образует четырехчленные металлоциклы с двумя атомами урана. Поэтому в структурах I–III четыре экваториальных атома кислорода каждого иона уранила принадлежат двум мостиковым глутарат-ионам. Как известно, глутарат-ионы обладают значительной конформационной гибкостью, для оценки которой можно использовать расстояние между двумя карбоксильными атомами углерода одного дианиона (далее d_{C-C}). В трех кристаллографически разных глутарат-ионах

в структурах I–III d_{C-C} лежит в узком интервале 5.06–5.07 Å, почти совпадающим с верхней границей значений d_{C-C} (3.79–5.09 Å), известных для глутарат-ионов в соединениях уранила [16].

Экваториальные связи U–O в структурах I–III длиннее (лежат в диапазоне 2.466–2.513 Å), чем связи U–F (2.335–2.344 Å, табл. 2). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI), которые имеют форму гексагональной призмы и в структуре I дуальны КП состава $\text{UO}_2(\text{FO}_5)$, равен 9.27 Å³. Для КП $\text{UO}_2(\text{F}_2\text{O}_4)$ с цис-размещением атомов F в структурах II и III объем ПВД атомов урана составляет 9.04 и 9.02 Å³. Данные для I–III подтверждают, что для гетеролигандных комплексов UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c \neq 0$ объем ПВД (V_{VDP}) атомов U(VI) закономерно уменьшается с ростом параметра $\lambda = c/(b + c)$ [1].

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структурах $\text{Li}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III)

Li[(UO ₂) ₂ (C ₅ H ₆ O ₄) ₂ F(H ₂ O) ₂] \cdot 4H ₂ O (I)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %*		Угол	ω, град	
Гексагональные бипирамиды UO ₇ F						
U–O1	1.761(3)	21.89		O1UO2	178.72(13)	
U–O2	1.755(3)	21.81		O3UO4	51.45(8)	
U–O3	2.494(2)	8.88		O4UO6	63.71(8)	
U–O4	2.510(2)	8.77		O5UO6	50.74(9)	
U–O5	2.477(3)	8.75		O3UO7	62.79(9)	
U–O6	2.513(3)	8.63		O5UF	65.87(7)	
U–O7	2.466(3)	9.69		O7UF	66.03(7)	
U–F	2.335(16)	11.37				
Параметры водородных связей (BC)**						
D–H \cdots A	Расстояние, Å			Угол D–H \cdots A, град	Ω(D–H), %	Ω(H \cdots A), %
	D–H	H \cdots A	D \cdots A			
O7–H1 \cdots O8	0.843	1.968	2.797	167.09	31.66	14.17
O7–H2 \cdots O5	0.840	1.825	2.657	170.74	32.48	22.32
O8–H3 \cdots O3	0.851	1.982	2.820	168.14	31.92	19.55
O8–H4 \cdots O2	0.838	2.801	3.407	130.75	31.43	10.90
C2–H6 \cdots O1	0.990	2.773	3.617	143.58	28.08	11.01
C3–H8 \cdots O10	0.990	2.678	3.554	147.66	27.98	12.14
C4–H9 \cdots O1	0.990	2.479	3.417	158.09	28.12	15.44
C4–H10 \cdots O1	0.990	2.631	3.448	139.93	28.09	13.69
Na[(UO ₂)(C ₅ H ₆ O ₄)F] \cdot 4H ₂ O (II)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %*		Угол	ω, град	
Гексагональные бипирамиды UO ₆ F ₂						
U–O1 \times 2	1.747(9)	21.79		O1UO1	179.9(6)	
U–O2 \times 2	2.502(8)	8.39		O2UO3	51.3(2)	
U–O3 \times 2	2.489(7)	9.19		O3UO3	67.6(3)	
U–F \times 2	2.337(8)	10.63		O2UF	64.3(2)	
				FUF	62.1(4)	
Параметры водородных связей (BC)**						
D–H \cdots A	Расстояние, Å			Угол D–H \cdots A, град	Ω(D–H), %	Ω(H \cdots A), %
	D–H	H \cdots A	D \cdots A			
C2–H1 \cdots O1	0.970	2.581	3.440	147.64	27.98	14.08
C2–H1 \cdots O3	0.970	2.895	3.713	143.64	27.98	10.10
C2–H2 \cdots O1	0.970	2.840	3.636	139.91	27.99	10.41
C3–H3 \cdots O6	0.970	2.959	3.804	146.26	27.87	10.32
Sr[(UO ₂)(C ₅ H ₆ O ₄)F] ₂ \cdot 8H ₂ O (III)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %*		Угол	ω, град	
Гексагональные бипирамиды UO ₆ F ₂						
U–O1 \times 2	1.745(10)	22.01		O1UO1	178.4(7)	
U–O2 \times 2	2.477(9)	8.88		O3UO3	65.6(3)	
U–O3 \times 2	2.507(8)	8.51		O2UO3 \times 2	51.9(3)	
U–F \times 2	2.344(4)	10.59		FUF	62.4(4)	
				O2UF \times 2	64.1(3)	

Окончание таблицы 1 на стр. 111

Таблица 1 (окончание)

Li[(UO ₂) ₂ (C ₅ H ₆ O ₄) ₂ F(H ₂ O) ₂]·4H ₂ O (I)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %*			Угол	ω, град
Параметры водородных связей (ВС)**						
D–H···A	Расстояние, Å			Угол D–H···A, град	Ω(D–H), %	Ω(H···A), %
	D–H	H···A	D···A			
C2–H1···O1	0.970	2.581	3.440	147.64	27.98	14.08
C2–H1···O3	0.970	2.895	3.713	143.64	27.98	10.10

*Ω — телесный угол (выражается в процентах от 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.
 **Представлены ВС с *d*(H···A) < 3 Å, углом D–H···A > 130° и Ω > 10%.

Заметим, что в работе [1] на примере семи типов комплексов UO_bF_c с КЧ 7 или 8 с разной величиной λ в диапазоне от 0 до ≈0.72 была выявлена линейная зависимость

$$V_{\text{VDP}} = 9.23 - 0.896\lambda \quad (1)$$

с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.84$. При этом выяснилось, что значительное отклонение от линии регрессии (1) отвечает только единственной точке для комплексов UO₂F₂O₄, без учета которой величина R^2 увеличивается до 0.98. С учетом результатов работы [8] и полученных сведений для II и III к настоящему времени установлены характеристики уже восьми (а не трех, как в работе [1]) кристаллографически разных комплексов UO₂F₂O₄, для которых среднее $V_{\text{VDP}} = 9.15 \text{ \AA}^3$. При учете этого значения (вместо исходного 9.21 \AA^3) обсуждаемая линейная зависимость для комплексов UO_bF_c приобрела вид:

$$V_{\text{VDP}} = 9.24 - 0.919\lambda \quad (2)$$

с $R^2 = 0.90$ (рис. 1).

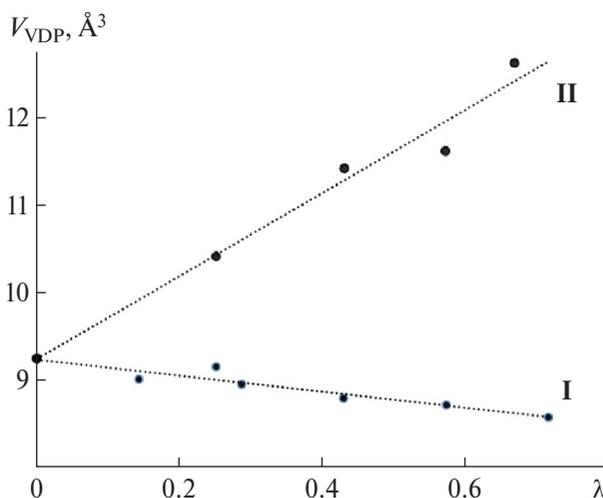


Рис. 1. Зависимость объема ПВД (V_{VDP}) атомов U(VI) в комплексах UO_bF_c (I) и UO_bCl_c (II) от λ, где $\lambda = c/(b+c)$. Линии регрессии для UO_bF_c отвечает уравнение (2). Для UO_bCl_c использованы данные работы [17].

Уранилсодержащими группировками в изученных кристаллах I являются 1D ленты состава $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$ с кристаллохимической формулой $\text{AQ}^{02}\text{M}_{0.5}^2\text{M}^1$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$, $\text{M}^2 = \text{F}^-$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), тогда как в структурах II и III содержатся одинаковые по составу

и строению 1D ленты состава $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]$ —с кристаллохимической формулой AQ^{02}M^2 (рис. 3).

Как видно из рис. 2 и 3, оба типа лент содержат по две электронейтральных полимерных уранилглютаратных цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)]$, которые обрамляют внешнюю границу лент. В этих цепях каждый

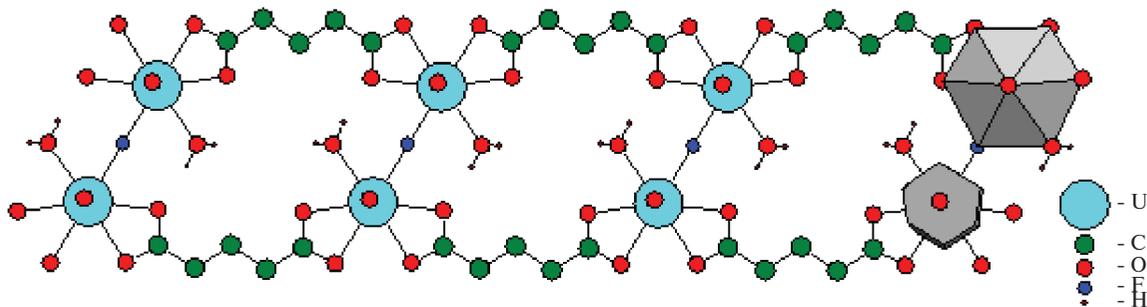


Рис. 2. Фрагмент ленты $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$ с кристаллохимической формулой $\text{AQ}^{02}\text{M}_{0.5}^2\text{M}^1$ в структуре I. Для упрощения рисунка указаны атомы Н только молекулы воды. Для атомов U на правом конце фрагмента указана проекция КП — гексагональной бипирамиды (вверху) и дуального ПВД — гексагональной призмы (внизу).

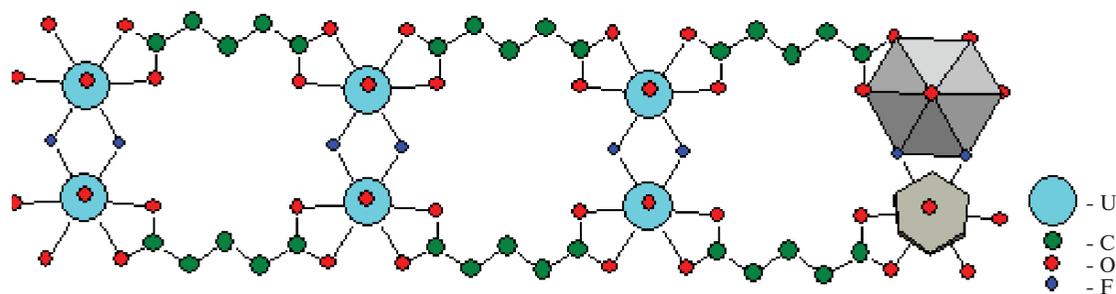


Рис. 3. Фрагмент ленты $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]$ —с кристаллохимической формулой AQ^{02}M^2 в структуре II или III. Атомы H глутарат-ионов для упрощения рисунка исключены. Для атомов U на правом конце фрагмента указана проекция КП — гексагональной бипирамиды (вверху) и дуального ПВД — гексагональной призмы (внизу).

ион уранила координирует по две карбоксильные группы двух соседних глутарат-ионов, атомы кислорода которых сообща занимают по четыре позиции в экваториальной плоскости иона уранила. Две оставшиеся вакантные позиции (далее — □) в координационной сфере каждого иона уранила располагаются между соседними цепями, состав которых можно описать формулой $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{□}_2]$. Если бы все позиции □ были заселены концевыми лигандами (например, молекулами воды, тип M^1), то показанные на рис. 2 и 3 ленты распались бы на гипотетические изолированные электронейтральные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{2/1}] = [\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Ситуация изменяется при наличии в реакционной среде мостиковых лигандов, например фторид-ионов, способных связывать сразу два атома урана (тип координации M^2). При высокой концентрации таких лигандов в процессе комплексообразования они могут заполнить все имеющиеся позиции □. В этом случае вещество приобретает состав $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{F}_{2/2})]^- = [\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$, а возникшие сшитые цепи (т.е. ленты) будут иметь строение, показанное на рис. 3. Если же концентрация мостиковых лигандов M^2 недостаточно высокая, то возможна ситуация, при которой они занимают только половину позиций □, а другую половину заполняют концевые лиганды M^1 (например, молекулы H_2O). В этом случае вещество приобретает состав $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{F})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]^{0.5-} = [\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$, а возникшие сшитые цепочки (т.е. ленты) будут иметь строение, показанное на рис. 2.

Имеющиеся данные позволяют считать, что выбор возможной структуры лент, указанных на рис. 2 или рис. 3, зависит не только от концентрации фторид-ионов в исходном водном растворе, но и от природы и заряда внешнесферных катионов R, способных участвовать в образовании координационных связей $\text{R}-\text{OH}_2$ или $\text{R}-\text{F}$ и влиять на степень заполнения позиций □ фторид-ионами. Так, при синтезе I и II исходные концентрации компонентов совпадают, хотя возникают разные структуры, тогда как в случае II и III структура и состав лент одинаковы, хотя концентрации фторид-ионов различаются. Хочется

надеяться, что влияние природы катионов R на способ заполнения позиций □ в цепях $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{□}_2]$ лигандами разной природы со временем удастся выяснить.

В структурах I—III урансодержащие ленты (рис. 2, 3) связаны в трехмерный каркас электростатическими взаимодействиями с внешнесферными катионами R ($\text{R} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ или Sr^{2+}), а также совокупностью координационных связей $\text{R}-\text{O}(\text{F})$ и водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Из-за статистического размещения некоторых атомов (Li и O в I, H и O в II и III) использовать метод молекулярных ПВД [18] для детального анализа супрамолекулярной структуры фтороглутаратуранилатов невозможно. Поэтому в табл. 2 указаны характеристики только наиболее значимых координационных и водородных связей в структурах I—III.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах $\text{Li}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III)

Волновое число, см^{-1} ^a			Отнесение
I	II	III	
3384 с.ш.	3424 с.ш.	3435 ср.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2919 сл.	2951 сл. 2917 сл.	2922 сл. 2853 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
1641 ср.	1631 ср.	1631 ср.	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1532 с.	1542 с.	1536 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1458 с. 1406 ср.	1456 с. 1407 ср.	1455 с. 1405 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1365 ср.	1360 ср.	1384 сл. 1365 сл.	$\delta(\text{CH}_2)$
1226 сл.	1224 сл.	1228 сл.	$\omega(\text{CH}_2)$
1066 сл.	1068 сл.	1064 сл.	$\nu(\text{CC})$
939 с.	934 с.	923 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
754 ср.	755 ср. 728 ср.	756 сл.	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{COO})$

^aИнтенсивность полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая.

Интересно, что уранилглутаратные ленты, обнаруженные в структурах **II** и **III** (рис. 3), присутствуют и в давно известной структуре фтороглутарата уранила {UJUBEG}, для которого как в исходной статье [4], так и в Кембриджской базе данных [7] указана формула $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отметим, что такой состав противоречит принципу электронейтральности химических соединений, поскольку имеющиеся данные указывают на присутствие в структуре кристаллов {UJUBEG} катионов уранила UO_2^{2+} и анионов F^- и $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ в соотношении 1 : 1 : 1. Поскольку авторы работы [4] не определили позиции атомов H молекул воды в {UJUBEG}, на наш взгляд, одну молекулу воды в «дигидрате» следует считать ионом гидроксония. В этом случае состав вещества можно описать формулой $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**IV**), которая удовлетворяет требованию электронейтральности.

Дополнительный анализ показал, что периоды повторяемости (t) вдоль оси лент $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$ (рис. 3) в структурах **II**, **III** и **IV** практически совпадают (соответственно $t = 10.040, 10.018$ и 10.003 \AA) и не зависят от природы или заряда внешнесферного катиона R ($\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}$ и H_3O^+). При этом в моноклинных **II** и **IV**, которые кристаллизуются в пространственной группе $\text{C}2/m$, ленты $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$ распространяются вдоль направления [101], тогда как в ромбическом **III** они проходят вдоль [010].

Предположительное отнесение колебаний в ИК спектрах **I–III** (табл. 3) предложено с учетом литературных данных [19, 20] и согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В спектрах присутствуют группы полос, связанные с колебаниями таких функциональных группировок в составе соединений, как глутарат-ионы, ионы уранила и молекулы воды. Координация глутарат-иона атомом урана(VI) сопровождается исчезновением полосы, отвечающей неионизированной глутаровой кислоте (1707 см^{-1} для свободной кислоты [21]), и появлением полос валентных колебаний аниона. Антисимметричные и симметричные валентные колебания глутарат-ионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 3). Высокохарактеристические антисимметричные валентные колебания уранильной группы, наблюдающиеся в узкой области $923\text{--}939 \text{ см}^{-1}$, не выходят за диапазон частот, характерных для линейной и симметричной уранильной группы в окружении атомов кислорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 122011300061–3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // *Радиохимия*. 2022. Т. 64. № 4. С. 359. <https://doi.org/10.31857/S0033831122040037>
2. *Chernyaev I.I.* Complex Compounds of Uranium. New York: Devy, 1966.
3. *Zachariasen W.H.* // *Acta Crystallogr.* 1948. Vol. 1. P. 277.
4. *Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D.* // *Dalton Trans.* 2003. P. 2813. <https://doi.org/10.1039/B306733P>
5. *Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L.* // *Chem. Commun.* 2008. P. 6037.
6. *Inorganic Crystal Structure Database.* Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2022.
7. *Cambridge Structural Database System.* Cambridge Crystallographic Data Centre. 2022.
8. *Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Сукачева М.В., Сережкина Л.Б.* // *ЖФХ*. 2023. Т. 97. № 4. С. 535. <https://doi.org/10.31857/S0044453723040283>
9. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M. Yu.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2009. Vol. 65. Part 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
10. *SAINT-Plus (Version 7.68).* Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
11. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. Part 1. P. 3.
12. *Sheldrick G.M.* TWINABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. Vol. 71. № 1. P. 3.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71 N1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
15. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *ЖНХ*. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
16. *Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Serezhkin V.N.* // *Polyhedron*. 2018. Vol. 141. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.031>
17. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Розалева Е.Ф., Сережкин В.Н.* // *Радиохимия*. 2021. Т. 63. № 4. С. 337. <https://doi.org/10.31857/S0033831121040043>

18. Serezhkin V.N., Yu Lian, Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2022. Vol. 22. P. 6717.
19. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009. Part B. 419 p.
20. Arjunan V., Marchewka M.K., Raj Arushma, Yang Haifeng, Mohan S. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. Vol. 135. P. 540.
21. Tarakeshwar P., Manogaran S. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1996. Vol. 362. P. 77.
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04375-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04375-6)

LITHIUM, SODIUM AND STRONTIUM FLUOROGLUTARATOURANYLATES: STRUCTURE AND SOME PROPERTIES

© V. N. Serezhkin^{a, *}, M. S. Grigoriev^b, M. V. Sukacheva^a, D. V. Pushkin^a, L. B. Serezhkina^a

^aSamara National Research University, Samara, 443011 Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Received December 4, 2023; revised January 25, 2023; accepted January 31, 2023

Using X-ray diffraction analysis, the structure of the crystals of $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) and $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III) was studied for the first time. The uranium-containing structural units in crystals of I are 1D complexes $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$ with the crystal chemical formula $\text{AQ}^{02}\text{M}_{0.5}^2\text{M}^1$, where $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$, $\text{M}^2 = \text{F}^-$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$, and in II and III, 1D complexes of the same composition and structure $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$ with the crystal chemical formula AQ^{02}M^2 . In all compounds, the U(VI) atoms implement hexagonal-bipyramidal coordination, forming coordination polyhedra UO_2FO_5 (I) and $\text{UO}_2\text{F}_2\text{O}_4$ (II and III). It was found that the long-characterized uranyl fluoroglutarate {UJUBEG}, for which the composition $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was erroneously indicated, contradicting the principle of electrical neutrality, should be considered as $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Keywords: uranyl complexes, glutarates, fluorides, crystal structure, Voronoi–Dirichlet polyhedra.