

УДК 548.31

НОВЫЕ СУКЦИНАТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ УРАНИЛА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2023 г. Л. Б. Сережкина^{1, *}, М. С. Григорьев², М. В. Сукачева¹,
Е. Ф. Рогалева¹, В. Н. Сережкин^{1, **}

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

**e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 04.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Проведены синтез, рентгеноструктурное и ИК-спектроскопическое и термогравиметрическое исследования двух сукцинатсодержащих полимеров уранила: $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), где Suc = сукцинат-ион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ (CCDC № 2202634 и 2202635 соответственно). Основными структурными единицами кристаллов I являются бесконечные зигзагообразные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})]^-$ с кристаллохимической формулой $\text{AQ}^{02}\text{B}^{01}$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{B}^{01} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$). Установлено, что в структуре II электронейтральным цепочкам $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ соответствует кристаллохимическая формула $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$). С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах I и II.

Ключевые слова: комплексы уранила, сукцинат-ионы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0132344X22600424, **EDN:** UQDFFB

Комплексообразование U(VI) с янтарной кислотой в водных растворах достаточно активно изучается разнообразными экспериментальными (в частности, спектроскопическими и дифракционными) и теоретическими (теории функционала плотности) методами. Выяснено, что в структурно охарактеризованных сукцинатсодержащих комплексах отношение Suc : U(VI) (Suc = сукцинат-ион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) обычно составляет 0.5, 1, 1.5 или 2 [1–10], хотя авторы [11] обнаружили комплекс, в котором отношение Suc : U(VI) равно 3. Как известно, янтарная кислота является членом гомологического ряда дикарбоновых кислот. Благодаря наличию двух карбоксильных групп сукцинат-ионы способны одновременно связывать от двух до четырех атомов U(VI) [12], поэтому уранил-сукцинаты являются частным случаем металл-органических координационных полимеров, активно изучающихся в последние годы [13–15]. В охарактеризованных уранилсукцинатах встречаются 1D, 2D или 3D структурные группировки, в которых

атомы U(VI) проявляют КЧ 7 или 8. Еще одним фактором, вызывающим разнообразие строения полимеров, является гибкость сукцинат-ионов, склонных к реализации как скошенной (ϕ^1), так и трансойдной (ϕ^3) конформации [16]. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению строения новых координационных полимеров уранила: сукцинатогидросукцинатоуранилата аммония моногидрата $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и сукцината уранила дигидрата $\text{UO}_2(\text{Suc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, использованные в статье, имели квалификацию не ниже “ч. д. а.”.

Синтез кристаллов $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). К водному раствору гексагидрата нитрата уранила (0.578 ммоль, 0.290 г) последовательно добавляли янтарную кислоту (2.305 ммоль, 0.272 г), фторид аммония (2.892 ммоль, 0.107 г) и перемешивали до полного растворения (pH раствора ра-

вен 2). Исходное мольное соотношение реагентов составляло 1 : 4 : 5. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 4–6 сут сформировались желтые кристаллы. Выход 65.8%.

Найдено, %: U 43.9.

Для $C_8H_{15}O_{11}NU$

вычислено, %: U 44.15.

ИК-спектр I (ν , cm^{-1}): 3597 ср, 3435 ср $\nu(H_2O)$, $\nu(NH)$; 3170 ш.ср $\nu(CH_2)$; 1704 сл $\nu(COOH)$; 1633 сл $\delta(H_2O)$; 1535 с $\nu_{as}(COO)$; 1453 с, 1404 ср $\nu_s(COO)$; 1298 сл, 1283 сл, 1230 сл $\nu(CO)$, $\delta(CH_2)$; 1189 сл, 1163 сл $\nu(CCC)$, $\delta(CH_2)$, $\omega(CH_2)$; 931 с $\nu_{as}(UO_2)$; 685 ср $\gamma(COO)$.

Синтез кристаллов $[UO_2(Suc)(H_2O)_2]$ (II). В нагретый до 60°C раствор янтарной кислоты (0.33 г, 2.8 ммоль в 10 мл воды) последовательно добавляли ацетамид (0.21 г, 2.8 ммоль) и оксид урана(VI) (0.2 г, 0.7 ммоль). Полученную суспензию продолжали нагревать при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения оксида (рН раствора равен 3). Мольное соотношение реагентов составляло 4 : 4 : 1. Через 3–4 сут из раствора выделялись желтые кристаллы. Выход 78.2%.

Найдено, %: U 56.7.

Для $C_4H_8O_8U$

вычислено, %: U 56.40.

ИК-спектр II (ν , cm^{-1}): 3389 ср.ш, 3219 ср $\nu(H_2O)$; 2947 сл $\nu(CH_2)$; 1629 сл $\delta(H_2O)$; 1513 с $\nu_{as}(COO)$; 1462 с, 1406 сл $\nu_s(COO)$; 1392 ср $\nu_s(COO)$, $\delta(CH_2)$, $\omega(CH_2)$; 1310 ср $\nu(CO)$, $\delta(CH_2)$; 1183 сл $\nu(CCC)$, $\delta(CH_2)$, $\omega(CH_2)$; 970 сл $\nu(CC)$; 937 с $\nu_{as}(UO_2)$; 901 сл $\nu(C-C)$; 699 ср $\gamma(COO)$; 597 ср $\rho(CH_2)$; 553 сл $\delta(CCC)$. В спектрах I и II наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают колебаниям иона уранила и сукцинатогрупп.

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, стержень ϕ - и ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [17]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [18]. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [19] и уточнены полноматричным МНК по F^2 SHELXL-2018/3 [20] по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н групп CH_2 размещены в геометрически вычисленных позици-

ях с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(C)$. Атомы Н катиона аммония, молекул воды и карбоксильной группы (в I) найдены из разностного Фурье-синтеза электронной плотности. Атомы Н катиона аммония в I уточнены с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(N)$ и наложением условий равенства расстояний N–H и углов HNH. Атомы Н молекулы воды в I уточнены с $U_{изо} = 1.5U_{экр}(O)$ и ограничением расстояний O–H и угла HOH. Атом Н карбоксильной группы в I уточнен с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(O)$. В структуре II атомы Н молекулы воды уточнены с индивидуальными изотропными температурными факторами и наложением условия равенства расстояний O–H.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 и параметры водородных связей – в табл. 2 и 3. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [21].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2202634 (I) и 2202635 (II)).

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы проводили на дериватографе Shimadzu DTG-60 при скорости нагрева 10 град/мин. Навески составляли 7–8 мг. Прокаливание проводили до 900°C в платиновых тиглях с использованием Pt-Pt/Rh термпары и эталона из прокаленного оксида алюминия в воздушной атмосфере.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. Отнесение полос проводили с использованием литературных данных [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные структуры содержат по одному кристаллографическому сорту атомов U(VI), которые в I занимают общие позиции 4e, а в II – centrosymmetric позиции 4c. В обоих случаях координационным полиэдром (КП) атомов урана является гексагональная бипирамида UO_8 , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Ионы уранила в структуре I практически симметричны и линейны, расстояния U=O равны 1.769 и 1.772 $\text{\AA}$, угол O=U=O равен 178.8°, а в II – U=O 1.751 $\text{\AA}$, угол O=U=O 180° (табл. 2, 3). Объем полиэдра Вороного–Дирихле

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа, Z	$P2_1/n$, 4	$C2/c$, 4
a , Å	11.8569(4)	12.7711(11)
b , Å	9.5179(4)	7.5930(6)
c , Å	12.7079(5)	10.6556(9)
β , град	103.437(1)	122.375(1)
V , Å ³	1394.86(9)	872.67(13)
ρ , г/см ³	2.568	3.213
μ , мм ⁻¹	11.694	18.615
T , К	100(2)	296(2)
Размеры кристалла, мм	$0.18 \times 0.16 \times 0.16$	$0.10 \times 0.08 \times 0.06$
$\theta_{\max}$, град	29.997	29.976
Область h, k, l	$-16 \leq h \leq 16$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$	$-17 \leq h \leq 17$, $-10 \leq k \leq 10$, $-14 \leq l \leq 14$
Число отражений измеренных/независимых (N_1)	24 143/4064	4741/1277
R_{int}	0.0256	0.0215
Число отражений с $I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	3757	871
Число уточняемых параметров	212	70
R_1 по N_2	0.0294	0.0271
wR_2 по N_1	0.0144	0.0133
S	1.071	0.991
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.655/0.751	-0.922/0.730

(ПВД) атома урана, имеющего форму гексагональной призмы, в структурах I и II равен 9.40 и 9.39 Å³ соответственно, что в пределах σ совпадает со средним значением 9.2(2) Å³, установленным для атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9 [24].

В структуре I четыре из шести экваториальных атомов кислорода принадлежат сукцинат-ионам, которые проявляют тип координации Q^{02} , а два — гидросукцинат-ионам, координированным по типу B^{01} . Согласно [25], символы “Q” и “B” (первые буквы слов “quadridentate” и “bidentate”) характеризуют общую дентатность лигандов. Сукцинат-ионы типа Q^{02} связаны с каждым координированным атомом урана бидентатно, поэтому надстрочная цифра “2”, указывающая общее число таких атомов металла, стоит во второй позиции. Каждый

гидросукцинат-ион связан бидентатно только с одним атомом урана, поэтому тип координации этого лиганда обозначается как B^{01} . В структуре I сукцинат- и гидросукцинат-ионы реализуют, соответственно, скошенную (Φ^1) и трансидную (Φ^3) конформации, при которых торсионные углы C—C—C—C равны 72.4° и 176.9°. Обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов даны в соответствии с [25]. В структуре I атомы урана объединены сукцинат-ионами в бесконечные зигзагообразные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})]^-$, которым отвечает КХФ $\text{AQ}^{02}\text{B}^{01}$, где $A = \text{UO}_2^{2+}$, $Q^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $B^{01} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$ (рис. 1).

В структуре II из шести экваториальных атомов кислорода бипирамид UO_8 четыре принадлежат сукцинат-анионам, которые проявляют та-

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдра урана(VI) и параметры водородных связей в структуре $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$		
Гексагональная бипирамида UO_8						
U–O(1)	1.7688(15)	21.65	O(1)UO(2)	178.79(7)		
U–O(2)	1.7722(15)	21.96	O(3)UO(4)	52.76(5)		
U–O(3)	2.4342(15)	9.78	O(7)UO(8)	52.52(5)		
U–O(4)	2.4818(15)	9.30	O(8)UO(9)	66.25(5)		
U–O(7)	2.4605(14)	9.60	O(9)UO(10)	52.48(5)		
U–O(8)	2.4839(14)	9.10	O(3)UO(10)	66.82(5)		
U–O(9)	2.4882(15)	9.13	O(4)UO(7)	69.22(5)		
U–O(10)	2.4595(14)	9.48				
Параметры водородных связей **						
D–H $\cdots$ A	Расстояния, $\text{\AA}$			Угол D–H $\cdots$ A, град	$\Omega(\text{D–H}), \%$	$\Omega(\text{H}\cdots\text{A}), \%$
	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A			
O(6)–H(1) $\cdots$ O(8)	0.74(3)	2.02(3)	2.723(2)	160(3)	36.48	18.00
O(11)–H(3) $\cdots$ O(4)	0.852(16)	1.999(18)	2.825(2)	163(3)	32.01	20.48
N(1)–H(4) $\cdots$ O(11)	0.790(14)	2.008(14)	2.797(2)	177(2)	24.68	19.12
N(1)–H(5) $\cdots$ O(9)	0.780(14)	2.398(16)	3.117(2)	154(2)	25.29	14.86
N(1)–H(6) $\cdots$ O(5)	0.799(14)	2.088(16)	2.816(2)	152(2)	24.14	20.63
N(1)–H(7) $\cdots$ O(10)	0.772(14)	2.165(15)	2.886(2)	156(2)	25.89	18.03
C(2)–H(8) $\cdots$ O(2)	0.99	2.55	3.423(3)	147	28.24	15.19
C(6)–H(12) $\cdots$ O(5)	0.99	2.54	3.467(3)	156	28.06	14.54
C(7)–H(15) $\cdots$ O(1)	0.99	2.50	3.257(2)	133	27.96	14.88

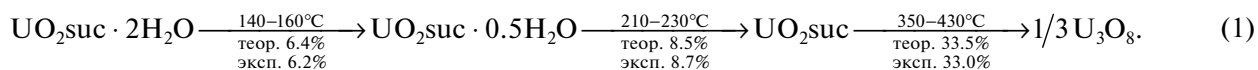
* Здесь и далее телесный угол Ω (выражается в % от 4π стерadian), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

** Здесь и далее представлены водородные связи с $\text{H}\cdots\text{A} < 3 \text{\AA}$, углом $\text{D–H}\cdots\text{A} > 130$ град и $\Omega > 10\%$.

кой же тип координации Q^{02} , что и в I. Два остальных атома кислорода отвечают молекулам воды, которые находятся в *транс*-положении друг к другу. Сукцинат-ионы в II реализуют конформацию ϕ^1 с торсионным углом C–C–C–C 59.4° . В структуре II атомы урана соединены сукцинат-ионами в бесконечные зигзагообразные электро-

нейтральные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$, которым отвечает КХФ $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

По данным совмещенного дифференциального термического и термогравиметрического анализа (рис. 3), разложение II можно описать схемой 1.



Цифры над стрелками указывают температурные интервалы наблюдающихся эффектов, под стрелками указаны вычисленные и экспериментальные значения потери массы соответственно.

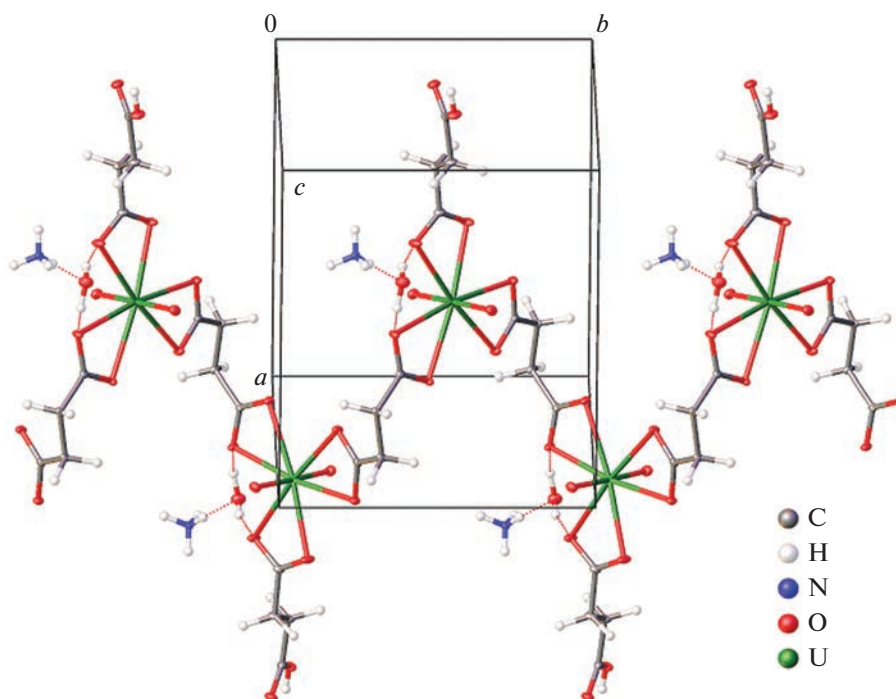
В структурах I и II удалось установить координаты всех независимых атомов, поэтому для этих кристаллов возможен анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью метода молекуляр-

Таблица 3. Геометрические параметры структуры $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II)

Гексагональная бипирамида UO ₈					
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %	Угол	ω, град	
U(1)—O(1)	1.751(3) × 2	22.11	O(1)U(1)O(1)	180.0	
U(1)—O(2)	2.537(2) × 2	8.37	O(3)U(1)O(2)	51.50(7) × 2	
U(1)—O(3)	2.462(2) × 2	9.29	O(4)U(1)O(2)	64.35(9) × 2	
U(1)—O(4)	2.456(3) × 2	10.20	O(4)U(1)O(3)	64.27(9) × 2	
Параметры водородных связей					
D—H⋯A	Расстояние, Å			Угол D—H⋯A, град	Ω (H⋯A), %
	D⋯A	D—H	H⋯A		
O(4)—H(1)⋯O(2)	2.895(4)	0.72(4)	2.21(4)	157	17.3
O(4)—H(2)⋯O(3)	2.813(4)	0.72(4)	2.11(4)	167	17.4
C(2)—H(3)⋯O(1)	3.750(5)	0.97	2.84	157	12.5
C(2)—H(4)⋯O(1)	3.334(5)	0.97	2.47	148	17.1

ных полиэдров Вороного–Дирихле (ММПВД) [26], который учитывает все возможные меж-атомные контакты A/Z , а не только те, которые принято считать важными. Поскольку в составе I и II присутствуют атомы пяти и четырех элементов, то в структурах кристаллов теоретически могло возникнуть соответственно 15 и 10 типов

контактов, различающихся природой атомов A и Z . Однако согласно полученным данным, в обеих структурах реализуются межмолекулярные взаимодействия лишь шести типов с идентичным сочетанием контактов: H/H , H/C , C/C , H/O , C/O и O/O (табл. 4). Максимальный вклад в общую площадь граней молекулярных ПВД (0S в табл. 4) в I


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

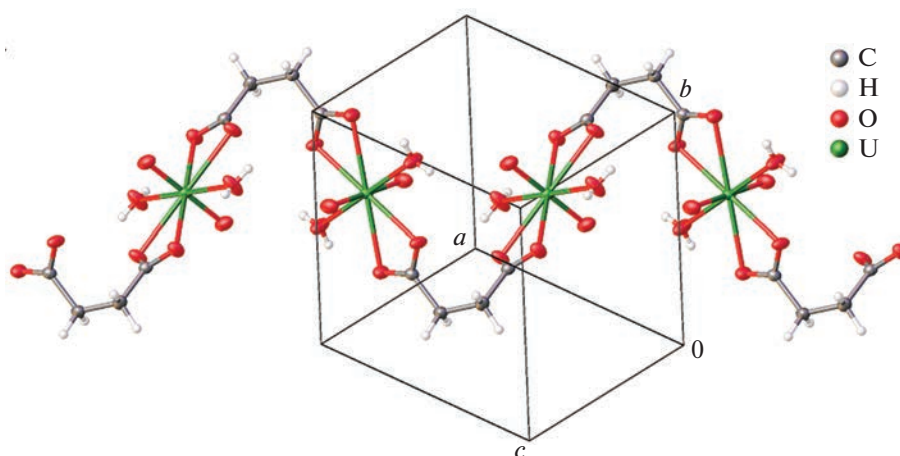


Рис. 2. Фрагмент зигзагообразной цепочки $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ с КХФ $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$ в структуре II.

и II вносят водородные связи (контакты Н/О), которым соответствуют парциальные вклады ~64 и 68%. Вторыми по значимости являются дисперсионные взаимодействия Н/Н (~25%), совместно с контактами Н/О им отвечает ~90–93% величины ^0S . Общий парциальный вклад остальных четырех типов межмолекулярных контактов (табл. 4) в сумме не превышает 10%. Детальные характеристики ряда наиболее важных водородных связей в I и II, которые по классификации [27] относятся к связям средней прочности, указаны в табл. 2, 3.

Отметим, что кроме впервые изученного в данной работе дигидрата сукцината уранила II уже давно был известен моногидрат сукцината

уранила (III), для которого к настоящему времени охарактеризованы три модификации: α - [6], β - [7] и γ - [28]. Интересно, что несмотря на особенности строения 3D-каркасов в кристаллах α -, β - и γ - $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})]$ (различия подробно обсуждены в [28]), эти три моногидрата имеют идентичную КХФ AQ^4M^1 , где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$. Согласно указанной КХФ, в моногидратах все атомы U проявляют КЧ 7, а не 8, как в дигидрате II, которому отвечает КХФ $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$. Согласно данным дифференциального термического и термогравиметрического анализов (рис. 4), разложение γ - $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})]$ можно описать схемой 2.

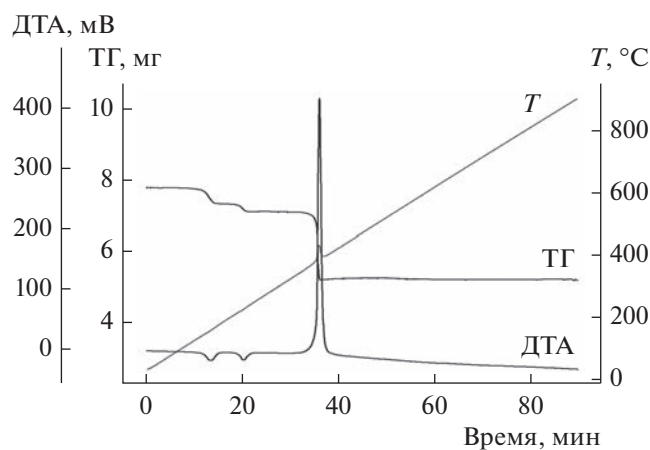
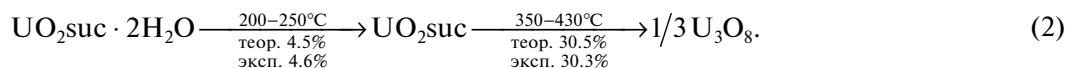


Рис. 3. Дериватограмма $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

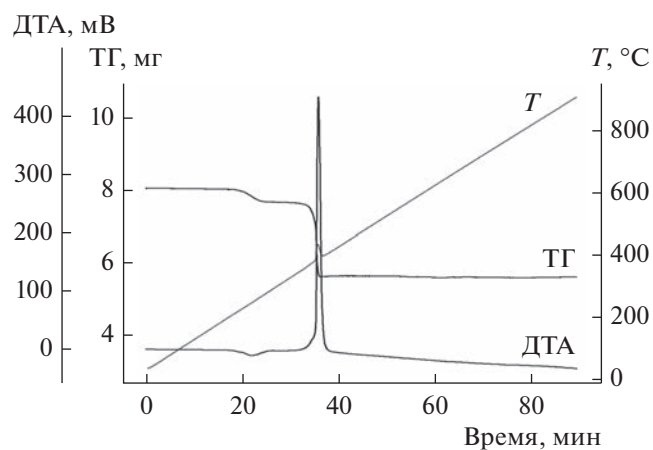


Рис. 4. Дериватограмма γ - $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})]$.

Таблица 4. Основные параметры межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов I и II*

Контакты A/Z	NH ₄ [UO ₂ (Suc)(HSuc)] · H ₂ O (I)				[UO ₂ (Suc)(H ₂ O) ₂] (II)			
	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %
H/H	83	2.35–4.29	105.88	26.03	44	2.62–4.28	47.39	24.95
H/C	20	3.04–4.24	9.22	2.27	12	2.83–3.41	6.75	3.55
C/C	4	3.60–3.77	0.42	0.10	2	3.80–3.80	0.04	0.02
H/O	140	2.00–4.31	261.70	64.33	64	2.12–4.23	129.93	68.41
C/O	16	3.00–3.95	12.47	3.07	8	3.75–4.21	0.24	0.13
O/O	31	3.04–4.31	17.14	4.21	12	3.22–4.19	5.60	2.95
Сумма	294	2.00–4.31	406.84	100	142	2.12– 4.28	189.94	100

* *k*_{AZ} — общее число всех граней ПВД с рангом грани = 0; *d* — диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z; *S*_{AZ} — общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} — парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $S = \sum S_{AZ}$ молекулярного ПВД.

Существенно, что при термическом разложении дигидрата невозможно получить моногидрат, поскольку уже на первой стадии разложения II, как видно из схемы А, образуется UO₂(Suc) · 0.5H₂O. Этот результат обусловлен, по-видимому, тем, что гипотетический моногидрат с КХФ AQ⁰²M¹ неустойчив, а одновременное изменение типа координации всех сукцинат-ионов в структуре кристалла от Q⁰² в Q⁴ (при этом синхронно должны разорваться и изменить пространственную ориентацию, по крайней мере, половина имеющихся экваториальных связей U–O) энергетически невыгодно.

Результаты ИК-спектроскопии для I и II согласуются с приведенными данными РСА.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № 122011300061-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М. и др. // Коорд. химия. 1985. Т. 11. С. 1010.
2. Mihalcea I., Falaise C., Volklinger C. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 44. P. 63.
3. Juan Wang, Zhen Wei, Fengwan Guo et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13809.
4. Qing Lin Guan, Feng Ying Bai, Yong Heng Xing et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 59. P. 36.
5. Серезжкин В.Н., Пересыпкина Е.В., Серезжкина Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 1684 (Serezhkin V.N., Peresyapkina E.V., Serezhkina L.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1437). <https://doi.org/10.1134/S0036023614120237>
6. Bombieri G., Benetollo F., Del Pra A., Rojas R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 201.
7. Kim Jong-Young, Norquist A.J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. P. 2813.
8. Qing Lin Guan, Xue Gao, Jing Liu et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. P. 1026.
9. Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // J. Solid State Chem. 2017. V. 248. P. 178.
10. Sladkov V., Bessonov A., Roques J. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 10. P. 7780. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04061J>
11. Lucks C., Rossberg A., Tsushima S. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 12. P. 12288. <https://doi.org/10.1021/ic301565p>

12. *Сережкин В.Н., Рогалева Е.Ф., Шилова М.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1289 (*Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Shilova M.Yu. et al.* // R. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1535). <https://doi.org/10.1134/S0036024418080228>
13. *Andrews M.B., Cahill C.L.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cr300202a>
14. *Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.038>
15. *Su J., Chen J.* // Lanthanide Metal–Organic Frameworks / Ed. Cheng P. Berlin–Heidelberg: Springer, 2014. p. 265. https://doi.org/10.1007/430_2014_158
16. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983. С. 165.
17. SAINT-Plus (version 7.68). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
18. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
21. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
22. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt A, B. Hoboken (NY, USA): Wiley, 2009.
23. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // J. Mol. Struct. Theor. Chem. 1996. V. 362. P. 77. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04375-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04375-6)
24. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
25. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
26. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 8269. <https://doi.org/10.1039/d1ce01300a>
27. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 48. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:13.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:13.0.CO;2-U)
28. *Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Rogaleva E.F., Serezhkin V.N.* // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 4. P. 428. <https://doi.org/10.1134/S1066362221040056>