

Синтез и строение 2-фторбензоатов U(VI), Np(VI) и Pu(VI)

© В. Н. Сережкин^{*a}, М. С. Григорьев^б, А. М. Федосеев^б,
Н. А. Буданцева^б, Л. Б. Сережкина^a

^a Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1; * e-mail: Serezkin@samsu.ru

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Получена 07.05.2018, после доработки 07.05.2018, принята к публикации 22.05.2018

УДК 548.736

Осуществлены синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{NH}_4[\text{AnO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$, где $\text{An} = \text{U}$ (**I**), Np (**II**) или Pu (**III**), а $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO}^-$ – анион 2-фторбензойной кислоты. Соединения **I–III** изоструктурны, кристаллизуются в кубической сингонии, пространственная группа $P2_13$, $Z = 4$. Основными структурными единицами **I–III** являются одноядерные комплексы $[\text{AnO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]^-$, относящиеся к кристаллохимической группе AB_3^{01} ($\text{A} = \text{AnO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO}^-$). Актиnidное сжатие в структурах кристаллов **I–III** проявляется в закономерном уменьшении длины связей $\text{An}=\text{O}$ ионов AnO_2^{2+} и объема полизидров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов An в ряду $\text{U}=\text{Np}=\text{Pu}$. С помощью метода молекулярных ПВД проведен анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов **I–III**.

Ключевые слова: уранил, нептунил, плутонил, фторобензоаты, молекулярные полизидры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.1134/S003383111903002X

Как известно, одноядерные комплексы $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ (L^- – анион одноосновной карбоновой кислоты), в которых атомы U(VI) имеют гексагонально-бипирамидальную координацию, являются одним из самых распространенных типов ацидокомплексов уранила [1]. Наиболее подробно охарактеризованы комплексы, содержащие анионы насыщенных или ненасыщенных алифатических карбоновых кислот (в частности, [1–5]). В то же время комплексы с анионами одноосновных ароматических карбоновых кислот изучены сравнительно слабо. В настоящее время имеются данные для комплексов $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$, содержащих в качестве L анионы бензойной кислоты [6–8] или некоторые ее гидрокси-, амино- и алкилпроизводные [9–13].

В настоящей работе исследовано строение впервые полученных кристаллов $\text{NH}_4[\text{AnO}_2\text{L}_3]$, где $\text{An(VI)} = \text{U}$ (**I**), Np (**II**) или Pu (**III**), а L – анион 2-фторбензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOOH}$, которые представляют интерес по нескольким причинам. Во-первых, кристаллоструктурные сведения о соединениях, содержащих в своей структуре галогензамещенные анионы бензойной кислоты в комплексах $[\text{AnO}_2\text{L}_3]^-$, до сих пор отсутствуют как для U(VI), так и для менее изученных Np(VI) и Pu(VI). Во-вторых, поскольку можно было ожидать, что соединения **I–III** окажутся изоструктурными, то на их примере было интересно оценить эффект актинидного сжатия в ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI). Кроме того, учитывая повышенное внимание к галогеновым связям [14], которые являются новым типом нековалентных взаимодействий, только недавно (в 2013 г.) узаконенным IUPAC [15], эти соединения

представляют интерес для анализа кристаллохимической роли атомов фтора в организации межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов соединений актинидов.

Экспериментальная часть

Для синтеза соединений использовали 2-фторбензойную кислоту Acros Organics, уранилнитрат марки ч.д.а., ^{237}Np и ^{239}Pu в виде запасных растворов в 3 моль/л HNO_3 . К водному раствору нитрата шестивалентного актинида добавляли водный раствор 1 моль/л 2-фторбензойной кислоты, нейтрализованный водным раствором аммиака. Призматические кристаллы желтого, розового и коричневатого цвета соответственно для U, Np и Pu выделялись в течение 1–3 ч при комнатной температуре. В твердом виде все соединения устойчивы, по крайней мере, в течение нескольких дней.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединений **I–III** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Измерения проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [16]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [17]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [18]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [19]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H фторбензоат-ионов размещены в

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

| Параметр | I | II | III |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Химическая формула | $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3$ | $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3$ | $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3$ |
| Сингония, пространственная группа, Z | | Кубическая, $P2_13$, 4 | |
| $a, \text{\AA}$ | 13.1050(4) | 13.0933(2) | 13.0817(6) |
| $V, \text{\AA}^3$ | 2250.7(2) | 2244.64(10) | 2238.7(3) |
| $D_x, \text{г}/\text{см}^3$ | 2.082 | 2.084 | 2.096 |
| Излучение, $\lambda, \text{\AA}$ | | MoK α (0.71073) | |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$ | 7.362 | 3.207 | 3.334 |
| T, K | | 100(2) | |
| Размеры кристалла, мм | 0.18 × 0.16 × 0.14 | 0.10 × 0.08 × 0.06 | 0.10 × 0.08 × 0.08 |
| Учет поглощения | | Полуэмпирический, по эквивалентам | |
| T_{\min}, T_{\max} | 0.325, 0.429 | 0.728, 0.809 | 0.706, 0.794 |
| $\theta_{\max}, \text{град}$ | 29.95 | 29.98 | 29.96 |
| Область h, k, l | $-18 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 18,$ $-18 \leq l \leq 18$ | $-18 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 18,$ $-18 \leq l \leq 17$ | $-18 \leq h \leq 18, -18 \leq h \leq 18,$ $18, -18 \leq h \leq 18$ |
| Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/\text{с} I > 1.96\sigma(I)$ (N_2) | 26461/2178, 0.0486/2114 | 38981/2182, 0.1051/2080 | 40828/2168, 0.0732/2112 |
| Метод уточнения | | Полноматричный МНК по F^2 | |
| Число уточняемых параметров | | 107 | |
| wR_2 по N_1 | 0.0297 | 0.0407 | 0.0322 |
| R_1 по N_2 | 0.0148 | 0.0202 | 0.0152 |
| S | 1.055 | 1.029 | 1.053 |
| Параметр абсолютной структуры, x | 0.007(4) | -0.008(15) | -0.011(11) |
| $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{e}/\text{\AA}^3$ | 0.283/-0.870 | 0.353/-0.441 | 0.334/-0.563 |

геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами, равными $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Атомы Н катионов аммония локализованы на разностных Фурье-синтезах электронной плотности и уточнены с изотропными температурными факторами, равными $1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$, и наложением условия равенства расстояний N–H. Параметры Флэка x [20] показывают правильность определения абсолютных структур.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III приведены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы, а также параметры водородных связей в I–III представлены в табл. 2. КЧ всех атомов определяли с помощью метода пересекающихся сфер [21]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных: CCDC 1833119–1833121.

Спектры поглощения кристаллических комплексов измеряли на спектрометрах IR Prestige21 и Shimadzu 3100 в диапазонах 4000–400 cm^{-1} (разрешение 2 cm^{-1} , число сканирований 60) и 400–1300 нм (разрешение 1 нм, ширина щели 1 нм) соответственно при комнатной температуре в матрице из плавленого NaCl.

Результаты и обсуждение

Полученные данные свидетельствуют об изоструктурности соединений I–III, кристаллизующихся в пространственной группе $P2_13$. Атомы актинидов (An) занимают позиции с точечной симметрией

C_3 и проявляют КЧ 8. Координационными полиэдрами An являются гексагональные бипирамиды, на главной оси которых располагаются атомы O актинильных групп AnO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамид AnO_8 находится шесть атомов O трех 2-фторбензоат-ионов. Каждый анион реализует бидентатный тип координации B^{01} с образованием четырехчленного металлоцикла (рис. 1). Основной структурной единицей кристаллов I–III являются одноядерные комплексы $[\text{AnO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]^-$, которым отвечает кристаллохимическая формула AB_3^{01} ($\text{A} = \text{AnO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO}^-$).

Расстояния An=O в структурах I–III находятся в диапазоне 1.74–1.77 \AA , а длина связей An–O в экваториальной плоскости лежит в области 2.46–2.47 \AA (табл. 2). Средняя длина каждого типа связей (An=O и An–O) закономерно уменьшается в ряду U–Np–Pu. Актиnidное сжатие также проявляется и в последовательном уменьшении объема полизидров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов An, который в I–III равен соответственно 9.34, 9.26 и 9.22 \AA^3 . В то же время безразмерный второй момент инерции ПВД (G_3) атомов An, который обычно закономерно увеличивается в ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI) [4], свидетельствует о понижении степени сферичности ПВД атомов An с ростом числа их 5f-электронов (для сферы $G_3 = 0.077$), в I–III изменяется нелинейно. Так, G_3 увеличивается только при переходе от U к Np (соответственно 0.083474 и 0.083595), тогда как при переходе от Np к Pu величина G_3 остается неизменной.

Таблица 2. Основные длины связей и величины валентных углов в I–III

| Расстояние, угол | I | II | III | Расстояние, угол | I | II | III |
|----------------------------------------------------|-----------------|----------|----------|--------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| Гексагональная бипирамида AnO_2O_6 | | | | Н-связь N(1)–H(2)…O(3) [для грани H(2)/O(3) ранг = 0] ^a | | | |
| связь | d , Å | | | $d[\text{N}(1)\cdots\text{O}(3)]$, Å | 2.953(3) | 2.962(4) | 2.957(3) |
| An(1)–O(1) | 1.762(4) | 1.750(5) | 1.744(4) | $d[\text{N}(1)\text{–H}(2)]$, Å | 0.89(3) | 0.86(4) | 0.84(3) |
| An(1)–O(2) | 1.766(4) | 1.753(6) | 1.751(4) | $d[\text{H}(2)\cdots\text{O}(3)]$, Å | 2.07(3) | 2.10(4) | 2.12(3) |
| An(1)–O(3) ($\times 3$) | 2.465(2) | 2.464(3) | 2.462(2) | $\Omega[\text{H}(2)\cdots\text{O}(3)]$, % ^b | 18.4 | 17.9 | 17.6 |
| An(1)–O(4) ($\times 3$) | 2.465(2) | 2.465(3) | 2.459(3) | Угол N(1)–H(2)…O(3), град | 175(4) | 174(5) | 173(4) |
| угол | ω , град | | | Н-связь C(4)–H(4)…O(1) [для грани H(4)/O(1) ранг = 0] | | | |
| O(1)An(1)O(2) | 180.0 | 180.0 | 180.0 | $d[\text{C}(4)\cdots\text{O}(1)]$, Å | 3.200(5) | 3.193(6) | 3.186(5) |
| O(3)An(1)O(4) ($\times 3$) | 52.70(7) | 52.71(9) | 52.92(8) | $d[\text{C}(4)\text{–H}(4)]$, Å | 0.95 | 0.95 | 0.95 |
| O(3')An(1)O(4') ($\times 3$) | 67.41(7) | 67.40(9) | 67.21(8) | $d[\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)]$, Å | 2.62 | 2.62 | 2.63 |
| Фторбензоат-анионы | | | | $\Omega[\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)]$, % | 15.3 | 15.0 | 14.8 |
| связь | d , Å | | | Угол C(4)–H(4)…O(1), град | 120 | 119 | 118 |
| C(1)–C(2) | 1.388(4) | 1.384(6) | 1.390(5) | Н-связь C(4)–H(4)…F(1) [для грани H(4)/F(1) ранг = 0] | | | |
| C(2)–C(3) | 1.380(4) | 1.372(6) | 1.381(5) | $d[\text{C}(4)\cdots\text{F}(1)]$, Å | 3.014(4) | 3.011(5) | 3.002(4) |
| C(3)–C(4) | 1.385(5) | 1.396(7) | 1.386(6) | $d[\text{C}(4)\text{–H}(4)]$, Å | 0.95 | 0.95 | 0.95 |
| C(4)–C(5) | 1.390(5) | 1.393(7) | 1.390(6) | $d[\text{H}(4)\cdots\text{F}(1)]$, Å | 2.62 | 2.62 | 2.61 |
| C(5)–C(6) | 1.380(5) | 1.384(6) | 1.388(5) | $\Omega[\text{H}(4)\cdots\text{F}(1)]$, % | 12.7 | 12.7 | 12.8 |
| C(6)–C(1) | 1.399(5) | 1.396(6) | 1.402(5) | Угол C(4)–H(4)…F(1), град | 105 | 105 | 105 |
| C(7)–C(1) | 1.491(4) | 1.488(6) | 1.487(4) | Н-связь C(6)–H(6)…O(2) [для грани H(6)/O(2) ранг = 0] | | | |
| C(7)–O(3) | 1.272(4) | 1.264(5) | 1.274(4) | $d[\text{C}(6)\cdots\text{O}(2)]$, Å | 3.489(4) | 3.489(5) | 3.481(4) |
| C(7)–O(4) | 1.260(4) | 1.271(5) | 1.264(4) | $d[\text{C}(6)\text{–H}(6)]$, Å | 0.95 | 0.95 | 0.95 |
| угол | ω , град | | | $d[\text{H}(6)\cdots\text{O}(2)]$, Å | 2.86 | 2.86 | 2.85 |
| C(2)C(1)C(6) | 117.5(3) | 117.7(4) | 117.5(3) | $\Omega[\text{H}(6)\cdots\text{O}(2)]$, % | 10.2 | 10.1 | 10.3 |
| C(2)C(1)C(7) | 123.3(3) | 123.0(4) | 123.4(3) | Угол C(6)–H(6)…O(2), град | 124 | 124 | 125 |
| C(6)C(1)C(7) | 119.2(3) | 119.3(4) | 119.1(3) | | | | |
| C(1)C(2)C(3) | 122.8(3) | 123.2(4) | 122.6(3) | | | | |
| C(2)C(3)C(4) | 118.3(3) | 118.2(4) | 118.7(4) | | | | |
| C(3)C(4)C(5) | 120.6(3) | 120.3(4) | 120.4(3) | | | | |
| C(4)C(5)C(6) | 119.9(4) | 119.8(5) | 120.0(4) | | | | |
| C(5)C(6)C(1) | 120.8(3) | 120.8(4) | 120.7(4) | | | | |
| C(1)C(7)O(3) | 121.3(3) | 122.0(4) | 121.3(3) | | | | |
| C(1)C(7)O(4) | 119.0(3) | 118.7(4) | 119.1(3) | | | | |
| O(3)C(7)O(4) | 119.6(3) | 119.3(4) | 119.5(3) | | | | |

^a Ранг грани (РГ) указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань. Межмолекулярным взаимодействиям отвечает РГ, равный 0, внутримолекулярным – РГ > 1.

^b Ω – телесный угол (в процентах от 4π ср), под которым общая грань ПВД указанных атомов «видна» из ядра любого из них.

Общей особенностью комплексов $[\text{AnO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]^-$, которая видна и на рис. 1, является значительный поворот фторбензольного цикла (Fbz) вокруг одинарной связи Fbz–COO⁻. В связи с этим отметим, что в кристаллах бензойной кислоты Bz–COOH диэдрический угол (λ) между плоскостями, проходящими через атомы С бензольного цикла (Bz) и атомы С и О карбоксильной группы, близок к нулю. В частности, по данным для кристаллов {BENZAC02} [22], {BENZAC11} [23] и {BENZAC18} [24] соответственно в бензойной кислоте $\lambda \approx 1.0, 0.7$ и 3.9° . В фигурных скобках здесь и далее указан код структуры в Кембриджской базе данных [25]. В то же время в пяти кристаллографически разных бензоатсодержащих комплексах $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$, содержащихся в структурах кристаллов Na[$\text{UO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] {QQQFMA01} [6], Na[$\text{UO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] {RACRES} [7] и

K₁₁[$(\text{UO}_2)_{23}(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{57}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] {AXUXAT} [8], величина λ для 11 разных бензоат-ионов увеличена в среднем до 10° . Таким образом, координация бензоат-ионов ионами уранила сопровождается заметным увеличением (примерно на 10°) угла λ . Похожий эффект наблюдается и в случае 2-фторбензоат-ионов. При этом в кристаллах 2-фторбензойной кислоты (по данным для {FBENZA01} [26] и {FBENZA02} [27]) из-за наличия атомов фтора величина λ увеличена до 10.6 и 10.2° . А в изученных кристаллах I–III в среднем $\lambda = 30.1(3)^\circ$, то есть координация 2-фторбензоат-ионов к ионам AnO₂²⁺ почти в три раза увеличивает угол поворота цикла Fbz вокруг одинарной связи Fbz–COO⁻.

Кратчайшее расстояние между атомами Н соседних карбоксилат-ионов, которые входят в состав одного комплекса $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$, сравнительно велико (≈ 6 Å). Поэтому поворот Bz или Fbz циклов вокруг

Таблица 3. Основные параметры межмолекулярных взаимодействий в структурах I–III^a

| Контакт A/Z | I | | | | II | | | | III | | | |
|-------------|----------|------------------|-------------------------|-------------------|----------|------------------|-------------------------|-------------------|----------|------------------|-------------------------|-------------------|
| | k_{AZ} | $d, \text{ \AA}$ | $S_{AZ}, \text{ \AA}^2$ | $\Delta_{AZ}, \%$ | k_{AZ} | $d, \text{ \AA}$ | $S_{AZ}, \text{ \AA}^2$ | $\Delta_{AZ}, \%$ | k_{AZ} | $d, \text{ \AA}$ | $S_{AZ}, \text{ \AA}^2$ | $\Delta_{AZ}, \%$ |
| F/F | 6 | 3.11–3.11 | 10.60 | 1.7 | 6 | 3.09–3.09 | 10.84 | 1.8 | 6 | 3.07–3.07 | 10.97 | 1.8 |
| O/F | 6 | 3.07–3.07 | 9.05 | 1.5 | 6 | 3.07–3.07 | 8.78 | 1.4 | 6 | 3.07–3.07 | 9.09 | 1.5 |
| C/F | 30 | 3.02–3.52 | 20.64 | 3.4 | 30 | 3.02–3.51 | 20.11 | 3.3 | 30 | 3.00–3.51 | 20.02 | 3.3 |
| H/F | 24 | 2.51–2.94 | 69.66 | 11.3 | 24 | 2.53–2.95 | 68.94 | 11.3 | 24 | 2.51–2.93 | 68.36 | 11.2 |
| C/O | 18 | 3.20–3.70 | 1.78 | 0.3 | 18 | 3.19–3.69 | 1.93 | 0.3 | 18 | 3.19–3.66 | 2.23 | 0.4 |
| H/O | 102 | 2.06–5.14 | 232.52 | 37.9 | 102 | 2.10–5.17 | 231.64 | 37.8 | 102 | 2.12–5.18 | 230.43 | 37.8 |
| C/C | 96 | 3.36–5.01 | 40.36 | 6.6 | 96 | 3.36–5.01 | 40.51 | 6.6 | 102 | 3.36–5.02 | 40.52 | 6.6 |
| H/C | 108 | 2.93–4.61 | 104.90 | 17.1 | 108 | 2.94–4.61 | 105.50 | 17.2 | 108 | 2.94–4.59 | 105.61 | 17.3 |
| H/H | 102 | 2.93–4.59 | 124.32 | 20.3 | 102 | 2.91–4.61 | 123.91 | 20.2 | 102 | 2.90–4.62 | 123.00 | 20.2 |
| Сумма | 492 | 2.06–5.14 | 613.83 | 100.0 | 492 | 2.10–5.17 | 612.15 | 100.0 | 498 | 2.12–5.18 | 610.22 | 100.0 |

^a k_{AZ} – общее число всех граней ПВД типа A/Z с рангом, равным 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 (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра ${}^0S = \sum S_{AZ}$ (указан в нижней строке) молекулярного ПВД.

одинарной связи C–C в лигандах L, по-видимому, обусловлен межмолекулярными взаимодействиями, которые возникают при упаковке комплексов $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$ и противоионов и/или внешнесферных молекул, содержащихся в структурах кристаллов. В пользу данного предположения говорит тот факт, что для кристаллографически разных бензоат-ионов в одной и той же структуре значения λ могут сильно различаться (например, в {AXUXAT} [8] от ≈ 6 до 23°).

Анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах I–III проводили с помощью метода молекулярных ПВД [28, 29], позволяющего без привлечения кристаллохимических радиусов с единичных позиций выявлять и характеризовать все невалентные контакты, а не только те, которые принято считать важными или значимыми. Согласно получен-

ным данным (табл. 3), в структурах I–III реализуется 9 из 15 теоретически возможных типов межмолекулярных контактов. Основной вклад в связывание комплексных групп вносят водородные связи (контакты H/O и H/F, табл. 3), на которые приходится $\approx 49\%$ общей площади граней (0S) молекулярных ПВД. Второй по значимости вклад соответствует дисперсионным взаимодействиям (контакты H/H, H/C, C/C и F/F, табл. 3), которым отвечает суммарный парциальный вклад $\approx 46\%$. Трем остальным типам контактов (O/F, C/F и C/O) в сумме соответствует всего $\approx 5\%$ величины 0S . Отметим, что в составе I–III мольная доля атомов O (16%) почти в три раза больше, чем доля атомов F (6%). Тем не менее, в структурах I–III реализуются межмолекулярные взаимодействия типа F/F, тогда как контакты O/O отсутствуют, хотя имеются взаимодействия O/F с Δ около 1.5% 0S (табл. 3). Отметим, что ожидающиеся галогеновые связи типа C–F…Z, для которых угол C–F…Z (α) должен быть близок к 180° [15], в структурах I–III отсутствуют. Наиболее близки к линейному идеалу межмолекулярные контакты C(2)–F…O(3), для которых $\alpha \approx 159^\circ$, однако $d[F\cdots O(3)] = 3.07 \text{ \AA}$, т.е. больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов F и O (2.99 \AA [30]).

Особенности строения соединений I–III различным образом влияют на характер их электронных спектров (УФ, видимый и ближний ИК диапазоны). Для U(VI) с электронной конфигурацией $5f^0$ невозможны электронные $f\cdots f$ -переходы, и в спектре комплекса $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$ наблюдается лишь типичная для соединений уранила серия полос в диапазоне 350–500 нм, наиболее интенсивная из которых смещена в длинноволновую область по сравнению с гидратированным ионом UO_2^{2+} (409 нм) [31] и имеет максимум при 424 нм. Измеренные в работе электронные спектры комплексов II и III представляются более интересными, поскольку со-

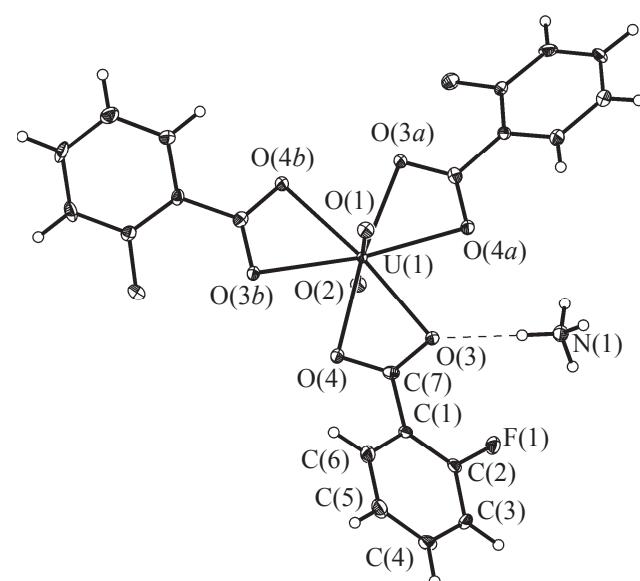


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$ (I). Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%.

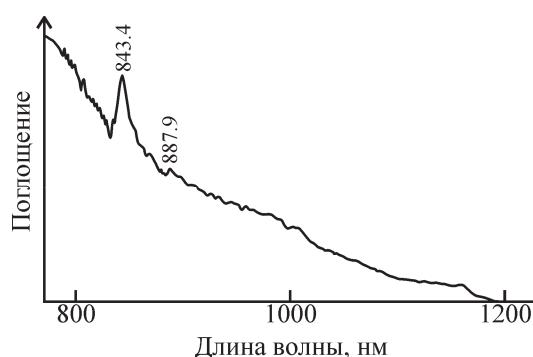


Рис. 2. Фрагмент электронного спектра поглощения $\text{NH}_4[\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$.

единения, в структуре которых ионы Np(VI) и Pu(VI) находятся в гексагонально-бипирамидальном окружении, не столь многочисленны, как в случае уринала. Спектры соединений, где актинил-ион имеет симметрию, близкую к D_{6h} , в видимом диапазоне обычно содержат достаточно интенсивные полосы частично запрещенных $5f-5f$ электронных переходов. Аналогичные полосы поглощения теоретически не должны проявляться в спектрах, если AnO_2^{2+} находится в симметричном координационном окружении. Однако даже небольшое искажение экваториального окружения актинил-иона в структуре из-за различий в межатомных расстояниях $\text{An}-\text{O}_{\text{y}}$ приводит к тому, что такие запрещенные (в соответствии с правилом Лапорта) переходы могут наблюдаться экспериментально. Действительно, измеренные в работе электронные спектры комплексов **II** и **III** в видимом диапазоне не являются «немыми» (рис. 2). В спектре $\text{NH}_4[\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$ наблюдается слабая, но хорошо выраженная полоса $f-f$ электронного перехода $^3H_4-^3H_6$ с максимумом при 843.4 нм. Коэффициент экстинкции в максимуме определен как $\varepsilon \approx 20 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что намного ниже, чем в спектре гидратированного иона Pu(VI) [32]. В длинноволновом диапазоне спектра поглощения $\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$ также проявляется очень слабая полоса с максимумом при 1160 нм, интенсивность которой трудно оценить достоверно. Отличительной особенностью спектра является наличие ряда хорошо выраженных регулярно разнесенных (примерно на 700 см^{-1}) полос, наблюдающихся в диапазоне 400–500 нм (рис. 3).

ИК спектры изоструктурных соединений **I–III** схожи по числу и форме полос поглощения. В качестве примера на рис. 4 приведен спектр комплекса уринала. Возможное отнесение колебаний (табл. 4) предложено с учетом литературных данных [33–37]. В высокочастотном диапазоне присутствует широкая полоса поглощения средней интенсивности. Ее диффузная составляющая обусловлена присутствием в образце окклюдированной воды. Идентифицировано также несколько компонент с

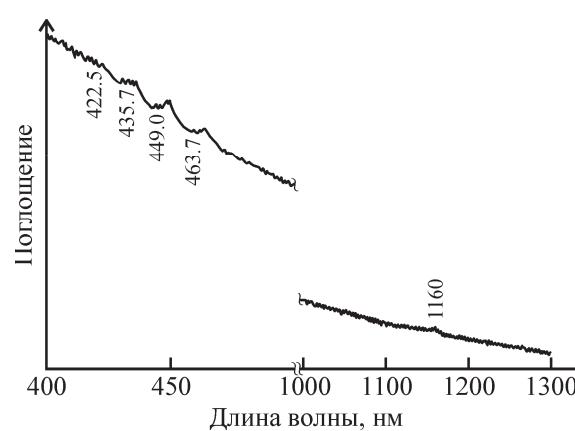


Рис. 3. Фрагмент электронного спектра поглощения $\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$.

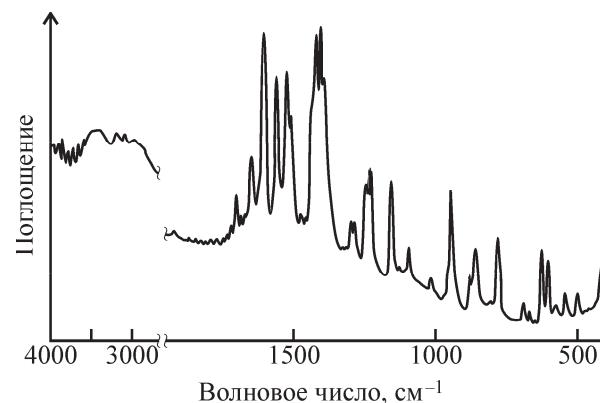


Рис. 4. ИК спектр $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$.

максимумами при 3206 , 3086 , 2966 и 2864 см^{-1} , первая из которых отвечает валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ внешнесферного иона аммония. Три другие отнесены к колебаниям метиновых групп кольца, причем их частота несколько выше, чем для бензойной кислоты, что связано с наличием атома фтора в ароматической системе [37]. Координация фторбензоат-иона уринал-ионом сопровождается исчезновением полосы, отвечающей неионизированной карбоксилатной группе (1686 см^{-1} для свободного лиганда), и появлением полосы валентных колебаний карбоксилат-иона. Валентные колебания $\nu(\text{CF})$ проявляются хорошо выраженной полосой средней интенсивности при 1236 см^{-1} . В интервале 970 – 900 см^{-1} присутствует узкая и очень сильная полоса при 945 см^{-1} , имеющая два плеча при 956 и 936 см^{-1} . Повидимому, к колебаниям уринальной группы следует отнести низкую частоту, попадающую в более характерную для $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$ область.

В заключение заметим, что кристаллы с кубической симметрией сравнительно редко реализуются в соединениях An(VI). Поэтому интересно, что изученные кубические соединения **I–III** кристаллизуются в той же пространственной группе $P2_13$, что и большинство уже известных комплексов аналогич-

Таблица 4. Положение максимумов основных полос поглощения в ИК спектре $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$ и их возможное отнесение

| Волновое число, см ⁻¹ | Отнесение | Волновое число, см ⁻¹ | Отнесение |
|----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 3206 ср | v(NH) | 1160 ср, 1095 сл, 1018 сл | $\delta(\text{CH})$, v(CC) |
| 3092 ср, 2966 сл, 2944 сл | v(CH) _{arom} | 956 ср, 945 ос | v(C—COO) |
| 1612 ос, 1560 ср | v(CC) _{ring} | 936 ср | $\nu_{as}(\text{UO}_2)$ |
| 1524 с, 1512 с | $\delta(\text{COC}) + v(\text{CC})_{arom}$ | 860 ср | $\delta(\text{CH})_{ip}$ |
| 1436 с, 1420 с | v(COO) + $\delta(\text{NH})$ | 784 ос | $\delta(\text{CH})_{oop}$ |
| 1396 ос | v(CO) | 694 ср | $\delta(\text{CC})_{oop}$ |
| 1336 ос | v(CC) | 564 ср | $\delta(\text{CC})_{ring}$ |
| 1298 с | $\delta(\text{CH})_{ip}$ | 496 сл | $\rho(\text{COO})$ |
| 1236 сл | v(CF) | | |

ного состава $\text{R}[\text{AnO}_2\text{L}_3]$. Примечательно, что в уже охарактеризованных таких соединениях роль карбоксилатных лигандов L играют анионы алифатических кислот (ацетат-, пропионат-, *n*-бутират-, акрилат- или метакрилат-ионы [38]). Поэтому соединения I–III являются первыми изученными представителями комплексов группы $\text{R}[\text{AnO}_2\text{L}_3]$, которые содержат в своем составе анионы ароматической карбоновой кислоты. С учетом результатов работы [38] можно ожидать, что и кристаллы I–III обладают нелинейными оптическими свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9. Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N AAAA-A18-118040590105-4).

Список литературы

- [1] Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.
- [2] Savchenkov A. V., Vologzhanina A. V., Serezhkina L. B. et al. // Z. anorg. allg. Chem. 2015. Bd 641, Hf. 6. S. 1182–1187.
- [3] Klepov V. V., Serezhkina L. B., Serezhkin V. N., Alekseev E. V. // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 244, N 1. P. 100–107.
- [4] Serezhkin V. N., Grigoriev M. S., Abdulmyanov A. R. et al. // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, N 12. P. 7151–7160.
- [5] Savchenkov A. V., Vologzhanina A. V., Dmitrienko A. O. et al. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, N 6. P. 1849–1856.
- [6] Bismundo A., Casellato U., Graziani R. // Inorg. Chim. Acta. 1994. Vol. 223, N 1–2. P. 151–153.
- [7] Benetollo F., Bombieri G., Herrero P., Rojas R. M. // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 225, N 1–2. P. 400–405.
- [8] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Кром Н. Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 2. С. 120–125.
- [9] Alcock N. W., Kemp T. J., Leciejewicz J., Pennington M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1989. Vol. 45, N 5. P. 719–721.
- [10] Nierlich M., Iroulart G., Vigner D. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1990. Vol. 46, N 6. P. 2459–2460.
- [11] Alcock N. W., Kemp T. J., Roe S. M., Leciejewicz J. // Inorg. Chim. Acta. 1996. Vol. 248, N 2. P. 241–246.
- [12] Левцова А. А., Андреев Г. Б., Буданцева Н. А. и др. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 4. С. 300–303.
- [13] Andrews M. B., Cahill C. L. // Angew. Chem. 2012. Vol. 51, N 27. P. 6631–6634.
- [14] Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 2478–2601.
- [15] Desiaru G. R., Ho P. S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85, N 8. P. 1711–1713.
- [16] SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
- [17] Sheldrick G. M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- [18] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
- [19] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
- [20] Parsons S., Flack H. D., Wagner T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2013. Vol. 69, N 3. P. 249.
- [21] Сережкин В. Н., Михайлов Ю. Н., Буслаев Ю. А. // ЖХХ. 1997. Т. 42, N 12. С. 2036–2077.
- [22] Feld R., Lehmann M. S., Muir K. W., Speakman J. C. // Z. Kristallogr. 1981. Bd 157, Hf. 1–4. S. 215–231.
- [23] Wilson C. C., Shankland N., Florence A. J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. Vol. 92, N 24. P. 5051–5057.
- [24] Weizhao Cai, Katrusiak A. // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, N 13. P. 4420–4424.
- [25] Cambridge Structural Database System. Univ. of Cambridge (UK), 2017.
- [26] Ferguson G., Islam K. M. S. // Cryst. Struct. Commun. 1975. Vol. 4, N 2. P. 389–391.
- [27] Hathwar V. R., Thakur T. S., Dubey R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115, N 45. P. 12852–12863.
- [28] Сережкин В. Н., Сережкина Л. Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57, N 1. С. 39–49.
- [29] Serezhkin V. N., Savchenkov A. V. // Cryst. Growth Des. 2015. Vol. 15, N 6. P. 2878–2882.
- [30] Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 83.
- [31] Clark D. L., Conradson S. D., Donohoe R. J. et al. // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. P. 1456.
- [32] Silva R. J., Nitsche H. // Radiochim. Acta. 1995. Vol. 70–71. P. 377–396.
- [33] Krishna Kumar V., John Xavier R. // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. Vol. 61. P. 253–260.
- [34] Reva I. D., Stepanian S. G. // J. Mol. Struct. 1995. Vol. 349. P. 337–340.
- [35] Yadav R. A., Shanker R., Ram S., Singh J. S. // Spectrochim. Acta. Part A. 1987. Vol. 43. P. 901–910.
- [36] Singh J. S., Singh D. N., Yadav R. A. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1999. Vol. 37. P. 97–103.
- [37] Lewandowski W., Baranska H., Moscibroda P., Dasiewicz B. // J. Mol. Struct. 1993. Vol. 293, N 3. P. 89–92.
- [38] Сережкин В. Н., Савченков А. В., Клепов В. В. и др. // ЖХХ. 2018. Т. 63, N 5. С. 616–624.