

Синтез и строение фенилацетатов U(VI), Np(VI) и Pu(VI)

© В. Н. Серезкин^{*а}, М. С. Григорьев^б, А. М. Федосеев^б, Н. А. Буданцева^б, Л. Б. Серезкина^а

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

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

Получена 02.04.2018, после доработки 02.05.2018, принята к публикации 02.05.2018

УДК 548.736

Осуществлены синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов фенилацетатов $[\text{AnO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$, где An = U (I), Np (II) или Pu (III). Соединения I–III изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$. Основными структурными единицами кристаллов I–III являются 1D цепочки $[\text{AnO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$, относящиеся к кристаллохимической группе AB_2^{11} ($\text{A} = \text{AnO}_2^{2+}$, $\text{B}^{11} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$). С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проанализированы межмолекулярные взаимодействия в структурах кристаллов $[\text{AnO}_2\text{L}_2]$, где L – бензоат- или фенилацетат-ион. Кристаллоструктурные данные подтверждены результатами исследования ИК и электронных спектров поглощения.

Ключевые слова: уранил, нептунил, плутонил, фенилацетаты, актинидное сжатие, молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.1134/S0033831119020011

К настоящему времени сравнительно подробно изучены дикарбоксилаты $\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в составе которых содержатся анионы одноосновных насыщенных или ненасыщенных алифатических кислот HL [1]. Сведения же о дикарбоксилатах уранила, содержащих анионы одноосновных ароматических кислот, весьма ограничены. Наиболее широко охарактеризованы соединения U(VI) с бензойной кислотой (далее Нбох) и некоторыми ее галоген-, гидроксил- или алкилпроизводными. В частности, установлено, что взаимодействие гидроксида уранила с Нбох при 400 К [2] или ацетата уранила с Нбох в смеси воды и этилового спирта [3] приводит к образованию $[\text{UO}_2(\text{box})_2]$. Согласно работам [2, 3], в 1D цепочечной структуре кристаллов бензоата уранила атомы U имеют КЧ 6, а все бензоат-ионы играют роль бидентатных мостиковых лигандов B^2 , поэтому уранилсодержащим комплексам отвечает кристаллохимическая формула AB_2^2 , где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, а $\text{B}^2 = \text{box}^-$. Здесь и далее обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов указаны в соответствии с методом [4, 5]. При взаимодействии раствора бензоата серебра в этаноле с водным раствором хлорида уранила были получены кристаллы $[\text{UO}_2(\text{box})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$ [6]. В их структуре уранилсодержащим комплексам, которые имеют 1D цепочечную структуру, отвечает КХФ $\text{AB}^2\text{B}^0\text{M}^1$. Согласно этой формуле, каждый атом U имеет КЧ 7, поскольку связан с двумя атомами O иона уранила, двумя атомами O мостиковых анионов B^2 , двумя атомами O бидентатного хелатного бензоат-иона B^0 , а также

атомом O молекулы воды, которая играет роль монодентатного концевой лиганда M^1 . Согласно работам [4, 5], для комплексов с КХФ $\text{AB}^2\text{B}^0\text{M}^1$ теоретически возможны два геометрических изомера, отличающихся взаимным положением (*цис*- или *транс*-) донорных атомов мостикового лиганда B^2 в экваториальной плоскости иона уранила. Для *транс*-изомеров реализуется цепочечная 1D структура, примером которой могут служить комплексы в указанных выше кристаллах $[\text{UO}_2(\text{box})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$ [6]. В то же время *цис*-изомеры имеют двухъядерную 0D структуру, известным примером которой является $[\text{UO}_2(\text{box})_2(\text{Dmf})]$, где Dmf – *N,N*-диметилформамид [7, 8]. Среди охарактеризованных бензоатсодержащих комплексов уранила известны также соединения, в которых атомы U реализуют и КЧ 8. Примером являются, в частности, одноядерные комплексы с КХФ AB_3^0 в структуре $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{box})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] и centrosymmetric комплексы с КХФ $\text{AB}_2^0\text{M}_2^1$ в кристаллах $[\text{UO}_2(\text{box})_2(\text{DmsO})_2]$, где DmsO – диметилсульфоксид [10].

В настоящей работе исследовано строение впервые полученных солей фенилуксусной кислоты (Hphac) $\text{AnO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2$ [An = U (I), Np (II), Pu (III)], которая является вторым членом гомологического ряда одноосновных ароматических кислот $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. В настоящее время известна структура только одного фенилацетата U(VI) – $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{phac})_3]$ [11]. Сведения о строении каких-либо соединений Np или Pu, содержащих phac-ионы, в базе данных [12] отсутствуют.

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

Параметр	I	II	III
Химическая формула	UO ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂	NpO ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂	PuO ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ COO) ₂
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, C2/c, 4	Моноклинная, C2/c, 4	Моноклинная, C2/c, 4
a, Å	19.6381(4)	19.706(3)	19.7025(7)
b, Å	10.6024(2)	10.3232(18)	10.4028(4)
c, Å	8.4733(1)	8.4158(14)	8.3929(2)
β, град	102.266(1)	102.127(5)	102.012(2)
V, Å ³	1723.96(5)	1673.8(5)	1682.55(10)
D _x , г/см ³	2.082	2.140	2.149
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073
μ, мм ⁻¹	9.441	4.036	4.188
T, К	296(2)	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.24 × 0.14 × 0.06	0.22 × 0.04 × 0.03	0.36 × 0.04 × 0.03
Учет поглощения	Полуэмпирический, по эквивалентам		
T _{min} , T _{max}	0.344, 0.601	0.635, 0.835	0.775, 0.891
θ _{max} , град	34.70	29.98	30.00
Область h, k, l	-28 ≤ h ≤ 31, -17 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13	-27 ≤ h ≤ 27, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 11	-27 ≤ h ≤ 27, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 11
Число отражений: измеренных/независимых (N ₁), R _{int} /c I > 1.96σ(I) (N ₂)	9358/3759, 0.0286/2353	10675/2446, 0.0817/1445	8669/2456, 0.0418/1569
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²		
Число уточняемых параметров	106	106	106
Весовая схема	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0107P) ² + 1.8029P], P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0218P) ²], P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0112P) ²], P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
wR ₂ по N ₁	0.0360	0.0711	0.0434
R ₁ по N ₂	0.0148	0.0300	0.0182
S	0.997	0.984	0.953
Δρ _{max} /Δρ _{min} , е/Å ³	0.610/-0.741	1.968/-1.668	0.780/-1.056

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали NpHAc, перекристаллизованную из водного раствора. При получении **I** твердый UO₃, прокаленный при 300°C непосредственно перед использованием, растворяли в насыщенном при 40–50°C водном растворе NpHAc при периодическом перемешивании. Мольное соотношение NpHAc : UO₃ составляло (1.2–1.4) : 1. В течение 1–2 ч в реакционной смеси формировались крупные призматические кристаллы ярко-желтого цвета. В случае синтеза **II** и **III** исходными веществами служили ²³⁷NpO₂(OH)₂ и ²³⁹PuO₂(OH)₂·xH₂O, приготовленные озонированием водной суспензии оксалатов четырехвалентных ²³⁷Np и ²³⁹Pu [13]. Реакцию проводили так же, как и в случае комплекса уранила, но температура реакционной смеси не превышала 40°C во избежание восстановления шестивалентных Np и Pu. В выбранных условиях побочная реакция восстановления не сказывается на росте кристаллов искомого соединения. Соли **II** и **III** выделяются в форме очень тонких игольчатых кристаллов, бледно-зеленых для Np и коричневатожелтых для Pu. 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 Арех II. Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных [14]. В экспериментальные интенсивности рефлексов вносили поправки на поглощение с использованием программы SADABS [15]. Структуры расшифровывали прямым методом (SHELXS97 [16]) и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [17]) по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н фенилацетат-ионов размещали в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами, равными 1.2 эквивалентного изотропного фактора атома С, с которым они связаны. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I–III** приведены в табл. 1. Основные длины связей и величины валентных углов, а также параметры водородных связей в структурах **I–III** представлены в табл. 2. КЧ всех атомов определяли с помощью метода пересекающихся сфер [18]. Координаты атомов и тепловые параметры депонированы в

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в I–III

Параметр	I	II	III
Гексагональная бипирамида AnO ₂ O ₆			
Связь	<i>d</i> , Å		
An(1)–O(1)	1.7476(18) (×2)	1.737(5) (×2)	1.735(3) (×2)
An(1)–O(2)	2.4940(14) (×2)	2.493(4) (×2)	2.495(3) (×2)
An(1)–O(3)	2.4343(14) (×2)	2.423(4) (×2)	2.419(2) (×2)
An(1)–O(3')	2.5318(13) (×2)	2.505(4) (×2)	2.504(2) (×2)
Угол	ω, град		
O(1)An(1)O(1)	180.0	180.0	180.0
O(2)An(1)O(3)	70.28(5) (×2)	70.21(13) (×2)	69.91(8) (×2)
O(2)An(1)O(3')	50.78(4) (×2)	51.19(12) (×2)	51.29(8) (×2)
O(3)An(1)O(3')	60.97(6) (×2)	60.85(14) (×2)	61.11(10) (×2)
Фенилацетат-анионы (тип координации B ^{II})			
Связь	<i>d</i> , Å		
C(1)–O(2)	1.244(2)	1.238(7)	1.249(4)
C(1)–O(3)	1.282(2)	1.294(7)	1.281(4)
C(1)–C(2)	1.493(3)	1.492(8)	1.508(5)
C(2)–C(3)	1.498(3)	1.499(8)	1.505(5)
C(3)–C(4)	1.365(4)	1.383(9)	1.373(5)
C(4)–C(5)	1.379(6)	1.383(11)	1.371(7)
C(5)–C(6)	1.343(7)	1.361(13)	1.371(7)
C(6)–C(7)	1.356(6)	1.370(12)	1.393(7)
C(7)–C(8)	1.385(4)	1.392(9)	1.384(6)
C(3)–C(8)	1.376(3)	1.370(9)	1.394(5)
Угол	ω, град		
O(2)C(1)O(3)	117.18(17)	117.0(5)	117.5(3)
O(2)C(1)C(2)	123.27(19)	124.2(6)	122.6(3)
O(3)C(1)C(2)	119.47(18)	118.7(5)	119.6(3)
C(1)C(2)C(3)	115.57(19)	114.5(5)	115.2(3)
C(2)C(3)C(4)	120.1(3)	119.6(6)	120.6(4)
C(2)C(3)C(8)	121.6(3)	122.3(6)	120.2(4)
C(3)C(4)C(5)	120.4(4)	121.5(8)	121.0(4)
C(4)C(5)C(6)	121.3(4)	118.7(8)	120.3(5)
C(5)C(6)C(7)	119.2(4)	121.8(7)	119.9(4)
C(6)C(7)C(8)	120.6(4)	118.4(7)	119.6(4)
C(3)C(8)C(7)	120.2(3)	121.5(6)	120.0(4)
Параметры водородных связей			
Связь C(2)–H(2)⋯O(2)	[контакту H(2)⋯O(2) отвечает грань ПВД с РГ = 5] ^a		
<i>d</i> [C(2)⋯O(2)], Å	3.146(3)	3.129(9)	3.151(5)
<i>d</i> [C(2)⋯H(2)], Å	0.97	0.99	0.99
<i>d</i> [H(2)⋯O(2)], Å	2.32	2.28	2.32
Ω[H(2)⋯O(2)], % ^b	17.8	17.9	17.5
Угол C(2)–H(2)⋯O(2), град	143	143	141
Связь C(6)–H(5)⋯O(1)	[контакту H(5)⋯O(1) отвечает грань ПВД с РГ = 0] ^a		
<i>d</i> [C(6)⋯O(1)], Å	3.152(4)	3.127(8)	3.125(5)
<i>d</i> [C(6)⋯H(5)], Å	0.93	0.95	0.95
<i>d</i> [H(5)⋯O(1)], Å	2.83	2.78	2.79
Ω[H(5)⋯O(1)], % ^b	12.2	12.8	12.6
Угол C(6)–H(5)⋯O(1), град	102	102	102
Связь C(7)–H(6)⋯O(2)	[контакту H(6)⋯O(2) отвечает грань ПВД с РГ = 0] ^a		
<i>d</i> [C(7)⋯O(2)], Å	3.656(4)	3.558(9)	3.552(5)
<i>d</i> [C(7)⋯H(6)], Å	0.93	0.95	0.95
<i>d</i> [H(6)⋯O(2)], Å	2.73	2.61	2.61
Ω[H(6)⋯O(2)], % ^b	12.3	13.3	13.5
Угол C(7)–H(6)⋯O(2), град	174	174	174

^a РГ – ранг грани, указывает минимальное число химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань. Для межмолекулярных взаимодействий РГ = 0, а для внутримолекулярных РГ > 1.

^b Ω – телесный угол (выражен в процентах от 4π стерадиан), под которым общая грань полиэдров Вороного–Дирихле соседних атомов видна из ядра любого из них.

Кембриджском банке структурных данных, CCDC 1831774, 1831772 и 1831773 для **I**, **II** и **III** соответственно.

Спектры поглощения кристаллических комплексов измеряли при комнатной температуре на спектрометрах IR Prestige21 и Shimadzu 3100 в диапазонах 4000–400 см⁻¹ (разрешение 2 см⁻¹, число сканирований 60) и 400–1300 нм (разрешение 1 нм, ширина щели 1 нм) соответственно. Образцы для измерений готовили по обычной методике прессованием тонкодисперсной смеси соединения с расплавленным NaCl. Содержание исследуемого вещества в матрице составляло около 1% для ИК спектров и 2–10% для электронных спектров в зависимости от коэффициента экстинкции соответствующего актинил-иона.

Результаты и обсуждение

Полученные рентгенографические данные свидетельствуют об изоструктурности соединений **I–III**, кристаллизующихся в пространственной группе *C2/c*. Атомы актинида (An = U, Np или Pu) занимают частные позиции с симметрией *C_i* и проявляют КЧ 8. Координационными полиэдрами An являются гексагональные бипирамиды, на главной оси которых находятся атомы кислорода актинильных групп AnO₂²⁺. В экваториальной плоскости бипирамид AnO₈ находятся шесть атомов O четырех фенилацетат-ионов. Каждый анион реализует тип координации B¹¹, поскольку одновременно связан с двумя атомами U, причем с одним монодентатно, а с другим – бидентатно с образованием четырехчленного цикла (рис. 1). Расстояния An=O находятся в диапазоне 1.73–1.75 Å, а длины связей An–O в экваториальной плоскости лежат в области 2.42–2.53 Å (табл. 2). Основной структурной единицей кристаллов **I–III** являются электронейтральные 1D цепочки [AnO₂(phac)₂], которым отвечает КХФ АВ₂¹¹ (A = AnO₂²⁺, B¹¹ = phac⁻).

В цепочках [AnO₂(phac)₂] (рис. 2, *a*), которые распространяются вдоль направления [001], кратчайшие расстояния An–An равны *c*/2 и составляют ≈4.24 (**I**), 4.21 (**II**) и 4.20 Å (**III**). Отметим, что в цепочках упомянутой выше структуры [UO₂(box)₂] (**IV**) [2, 3] с КХФ АВ₂² (рис. 2, *b*) кратчайшее расстояние U–U в цепочке значительно больше и равно 5.30 Å (совпадает с трансляцией *c*). Различие более чем на 1 Å минимального *d*(An–An) в стехиометрически однотипных линейных цепочках [AnO₂(L)₂] является следствием изменения типа координации бидентатного карбоксилатного лиганда L от B² (бензоат-ион) к B¹¹ (фенилацетат-ион), что приводит к росту КЧ урана от 6 до 8. Заметим,

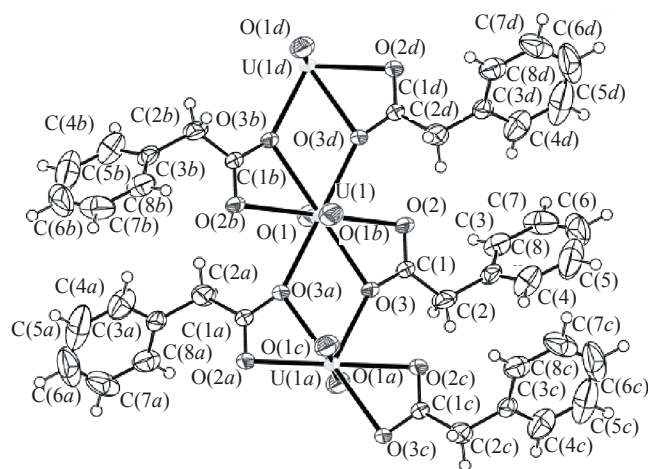


Рис. 1. Строение группы [UO₂(C₆H₅CH₂COO)₂] в структуре **I** (эллипсоиды 50%-ной вероятности).

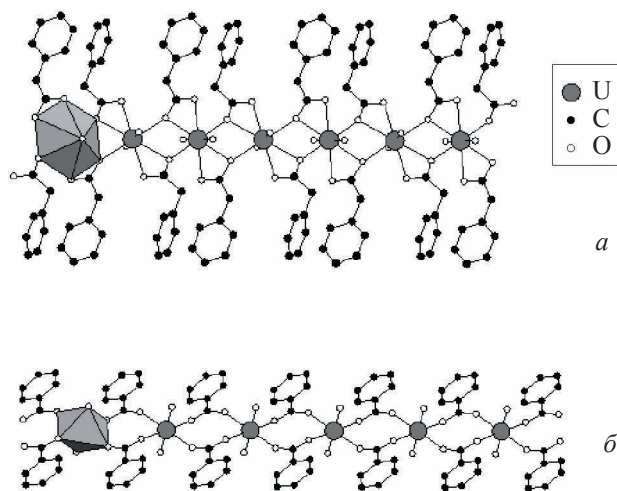


Рис. 2. Фрагмент уранилкарбоксилатной цепочки в структуре кристаллов. *a* – [UO₂(C₆H₅CH₂COO)₂] (**I**), *b* – [UO₂(C₆H₅COO)₂] (**IV**). Слева показан координационный полиэдр атома U. Для упрощения атомы H опущены.

что, несмотря на разные КЧ атомов U, объем полиэдров Вороного–Дирихле (*V_{вдп}*) в кристаллах **I** (9.43 Å³) и **IV** (9.10 Å³ [2] или 9.31 Å³ [3]) в пределах погрешности совпадает со средней величиной *V_{вдп}* атомов U(VI) в полиэдрах UO_{*n*} [9.3(4) Å³] при *n* от 5 до 9 [19].

Наличие метиленового мостика –CH₂– в фенилацетате позволяет бензольному циклу легко изменять пространственную ориентацию за счет вращения вокруг одинарной связи C–C. Если в бензоат-ионах диэдрический угол между плоскостью, проходящей через атомы C и O карбоксильной группы, и плоскостью бензольного цикла из-за сопряжения π-связей обычно близок к 0 (в структуре **IV** он составляет ≈13° [3], а в [UO₂(box)₂(DmsO)₂] [10] – ≈5°), то в структуре **I** такой угол равен ≈66°. Кро-

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

Контакт A/Z	I				II				III				IV [2]			
	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
O/O	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	4.37	3.3	1.3
C/O	16	3.15–3.92	7.6	2.3	16	3.13–3.88	7.1	2.1	16	3.13–3.91	7.3	2.2	16	3.77–3.82	7.7	3.0
H/O	52	2.73–5.92	95.5	28.8	52	2.61–5.86	95.1	28.9	52	2.61–5.87	94.3	28.6	72	3.02–4.20	124.6	48.4
C/C	2	3.66	<0.1	<0.1	2	3.54	0.4	0.1	2	3.56	0.3	0.1	76	3.56–4.09	41.6	16.1
H/C	90	2.95–4.26	69.9	21.1	94	2.83–4.67	73.5	22.3	90	2.84–4.16	73.8	22.4	56	3.25–4.02	19.2	7.5
H/H	80	2.64–5.51	158.2	47.8	78	2.53–5.69	153.2	46.5	78	2.56–5.69	154.2	46.7	22	2.45–3.81	61.1	23.7
Сумма	240	2.64–5.92	331.3	100.0	242	2.53–5.86	329.2	100.0	238	2.56–5.87	329.9	100.0	244	2.45–4.37	257.5	100.0

^a k_{AZ} – общее число всех граней A/Z с рангом, равным 0 у молекулярного ПВД, в расчете на одну формульную единицу $[\text{AnO}_2(\text{L})_2]$, 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 последней строке) молекулярного ПВД.

ме того, если в цепочках $[\text{UO}_2(\text{box})_2]$ бензольные циклы всех бензоат-ионов взаимно параллельны, то в цепочках $[\text{AnO}_2(\text{phac})_2]$ в результате поворота вокруг связи C–C бензольные циклы соседних фенилацетат-ионов практически взаимно перпендикулярны (в структурах I–III такие углы равны соответственно ≈ 81 , 83 и 82° , рис. 2). Разная взаимная ориентация соседних бензольных циклов в структурах I–III и IV отражается на особенностях невалентных взаимодействий, реализующихся в структурах их кристаллов, для анализа которых был использован метод молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [20, 21].

Согласно полученным данным, в структурах кристаллов I–III реализуется только 5 из 10 теоретически возможных типов межмолекулярных контактов (табл. 3). Основной вклад в связывание цепочек $[\text{AnO}_2(\text{phac})_2]$ вносят дисперсионные взаимодействия H/H, на которые приходится ≈ 46 – 48% общей площади граней молекулярного ПВД (0S), отвечающих межмолекулярным взаимодействиям. Второй по значимости вклад вносят водородные связи C–H \cdots O (контакты H/O в табл. 3, детальные характеристики некоторых из них указаны в табл. 2), которым отвечает парциальный вклад $\Delta_{\text{HO}} \approx 29\%$. Одновременно значительную роль (≈ 21 – 22%) играют и C–H \cdots π -взаимодействия, которым в табл. 3 отвечают контакты H/C. Вклад в связывание ураниланионных цепочек двух оставшихся типов межмолекулярных контактов – C/O и C/C соответственно с $\Delta \approx 2$ и 0.1% – близок к нулю.

По сравнению с I–III в кристаллах IV реализуется один дополнительный тип дисперсионных взаимодействий (контакты O/O с $\Delta \approx 1\%$, табл. 3). Основной же вклад в связывание цепочек $[\text{UO}_2(\text{box})_2]$ вносят водородные связи C–H \cdots O, для которых $\Delta_{\text{HO}} \approx 48\%$, тогда как вклад дисперсионных взаимодействий H/H снижен до $\approx 24\%$. В отличие от I–III в структуре IV значительную роль играет

π -стекинг (контакты C/C с $\Delta_{\text{CC}} \approx 16\%$), в то время как вклад C–H \cdots π -взаимодействий понижен до $\approx 8\%$ (табл. 3). Межмолекулярные взаимодействия C/O с $\Delta_{\text{CO}} \approx 3\%$ в структурах как IV, как и I–III являются малозначимыми.

Отметим, что в структурах I–III кратчайшее расстояние между центрами бензольных циклов (d_{Cg}) составляет $\approx 5.1 \text{ Å}$, тогда как в IV оно равно 4.06 Å . Поэтому заключение о наличии π -стекинга в структуре IV и его отсутствие в I–III, опирающееся на результаты анализа по методу молекулярных ПВД, полностью согласуется с критерием $\Delta_{\pi\pi}$ [22], согласно которому π -стекинг играет значимую роль в организации супрамолекулярной архитектуры кристаллов лишь при условии, что $\Delta_{\pi\pi} = \Delta_{\text{CC}} + \Delta_{\text{CN}}$ составляет не менее 2% величины 0S , а d_{Cg} не превышает 4.1 Å .

С ростом порядкового номера An в I–III наблюдается актинидное сжатие, сопровождающееся тремя эффектами, которые, как правило, наблюдаются в изоструктурных соединениях An(VI) [23]. Так, в ряду U–Np–Pu закономерно уменьшается длина связей An=O в диоксокатионе AnO_2^{2+} (соответственно 1.748 , 1.737 и 1.735 Å), уменьшается объем полиэдра Вороного–Дирихле атома An (9.43 , 9.28 и 9.25 Å^3) и увеличивается безразмерный второй момент инерции этого полиэдра (G_3), который равен 0.083936 , 0.083977 и 0.083984 соответственно. Рост G_3 показывает, что увеличение числа $5f$ -электронов в ряду U–Np–Pu сопровождается закономерным уменьшением степени сферичности ПВД атома актинида.

ИК спектры соединений I–III близки, что отвечает сходству их кристаллического строения. Большое число узких хорошо разрешенных полос поглощения различной интенсивности в спектрах соответствует колебаниям различных функциональных групп в составе соединений. Различия в положениях максимумов полос при переходе от

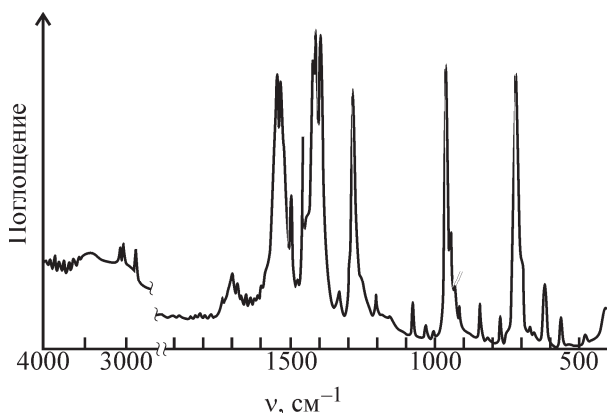


Рис. 3. ИК спектр $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$ (I).

одного соединения к другому не превышают нескольких обратных сантиметров. На рис. 3 представлен ИК спектр $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$. В табл. 4 приведены волновые числа максимумов основных полос поглощения и их предполагаемое отнесение, сделанное с учетом известного спектра свободного лиганда и литературных данных [24–27]. Слабая широкая полоса в высокочастотном диапазоне обусловлена колебаниями молекулярной воды, окклюзированной в ходе приготовления образца. Отмечено, что значения колебательных частот ароматического кольца мало изменяются относительно некоординированной Hrhas . Это, видимо, объясняется наличием метиленовой группы, экранирующей ароматический фрагмент от влияния карбоксильной группы и атома U. Как следствие координации аниона фенилуксусной кислоты уранил-ионом, в спектре исчезает полоса, отвечающая неионизированной Hrhas (1765 см^{-1} для свободного лиганда), и проявляются полосы валентных колебаний карбоксилат-иона. К валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ отнесена сильная полоса при 966 см^{-1} . Это значение не выходит за диапазон частот, характерных для комплексов уранила, в которых экваториальное окружение состоит из атомов O. Можно отметить, что $\nu_{\text{as}}(\text{AnO}_2^{2+})$ мало меняется для соединений Np(VI) и Pu(VI) . Это коррелирует со структурными данными, в соответствии с которыми межатомные расстояния An-O в кристаллической решетке комплексов I–III различаются мало.

Таблица 4. Положение максимумов основных полос поглощения в ИК спектре $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$ и их возможное отнесение

Волновое число, см^{-1}	Отнесение	Волновое число, см^{-1}	Отнесение
3070 сл, 3036 сл	$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	966 ср	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$
2896 сл	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph}}$	944 сл	$\nu(\text{C-COO})$
1548 с, 1540 с	$\nu(\text{COO}) + \nu(\text{CC})_{\text{arom}}$	914 ср, 842 сл	$\gamma(\text{CH})_{\text{ip}}$
1460 с, 1422 ср	$\nu(\text{COO}) + \delta(\text{CH})$	720 с	$\gamma(\text{CH})_{\text{oop}}$
1396 с	$\nu(\text{COO})$	698 ср, 668 ср	$\delta(\text{COO})$
1336 с	$\omega(\text{CH}_2)$	564 ср	$\delta(\text{CCC})_{\text{arom}}$
1286 с, 1254 ср	$\nu(\text{CC})_{\text{arom}} + \gamma(\text{CH})_{\text{ip}}$	480 сл	$\rho(\text{COO})$
1160 сл, 1080 сл, 1036 сл	$\delta(\text{CCC})$		

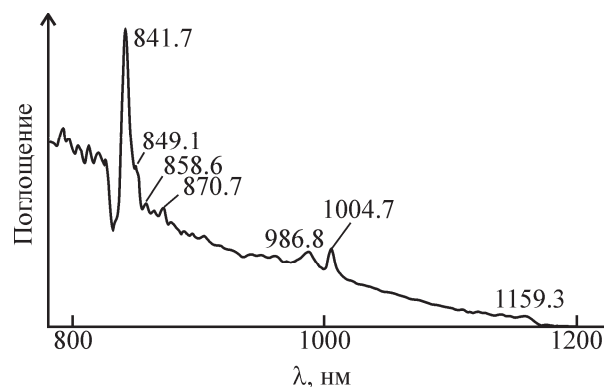


Рис. 4. Фрагмент оптического спектра $[\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$ (III).

Влияние координации лиганда на состояние актинильной группы отмечено и изменениями в электронных спектрах (ближний ИК и видимый диапазоны) изученных соединений, наиболее ярко проявляющимися в спектре комплекса Pu(VI) (электронная конфигурация $5f^2$). На рис. 4 дан фрагмент оптического спектра $[\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$, в котором наблюдается узкая интенсивная полоса $f-f$ -электронного перехода ${}^3\text{H}_4-{}^3\text{H}_6$ с максимумом при 841.7 нм и несколько длинноволновых сателлитов. Максимум основной полосы смещен в длинноволновую часть спектра по сравнению со спектром гидратированного плутонил-иона [28]. В коротковолновой части спектра присутствуют малоинтенсивные слабо разрешенные полосы “уранилоподобных” переходов. Рассчитанный коэффициент экстинкции в максимуме основной полосы поглощения равен $230 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Спектр $[\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2]$ менее выразителен, в нем присутствуют диффузные полосы $f-f$ -электронных переходов из основного состояния ${}^2\text{F}_5$, характерные для растворов и твердых комплексов NpO_2^{2+} -иона (электронная конфигурация $5f^4$). Основная полоса имеет малую интенсивность ($\epsilon = 40 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), ее максимум при 1228 нм , как и в случае комплекса Pu(VI) , несколько смещен в длинноволновую часть спектра по сравнению со спектром гидратированного NpO_2^{2+} -иона [29].

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 АААА-А18-118040590105-4).

Список литературы

- [1] *Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.
- [2] *Cousson A., Proust J., Pages M. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 1990. Vol. 46, N 6. P. 2316–2318.
- [3] *Gao X., Wang C., Shi Z.-F. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, N 25. P. 11562–11571.
- [4] *Сережкин В. Н., Медведков Я. А., Сережкина Л. Б., Пушкин Д. В.* // *ЖФХ.* 2015. Т. 89, N 6. С. 978–988.
- [5] *Serezhkin V. N., Vologzhanina A. V., Serezhkina L. B. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2009. Vol. 65, N 1. P. 45–53.
- [6] *Nierlich M., Iroulart G., Vigner D. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 1990. Vol. 46, N 6. P. 2459–2460.
- [7] *Navaza A., Iroulart M. G., Nierlich M. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 1993. Vol. 49, N 10. P. 1767–1770.
- [8] *Wang J.-L., Deng Z.-Y., Duan S.-B., Xing Y.-H.* // *J. Coord. Chem.* 2012. Vol. 65, N 20. P. 3546–3555.
- [9] *Bismondo A., Casellato U., Graziani R.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1994. Vol. 223, N 1–2. P. 151–153.
- [10] *Шелюков Р. Н., Михайлов Ю. Н., Орлова И. М. и др.* // *Кoordинац. химия.* 1985. Т. 11, N 6. С. 706–709.
- [11] *Bismondo A., Casellato U., Rizzo L., Graziani R.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1992. Vol. 191, N 1. P. 69–73.
- [12] *Cambridge Structural Database System.* Cambridge: Cambridge Crystallographic Data Centre, 2017.
- [13] *Федосеев А. М., Гоголев А. В., Шилов В. П. и др.* // *Радио-химия.* 2017. Т. 59, N 6. С. 502–509.
- [14] *SAINT-Plus (Version 7.68).* Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
- [15] *Sheldrick G. M. SADABS.* Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- [16] *Sheldrick G. M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
- [17] *Sheldrick G. M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
- [18] *Сережкин В. Н., Михайлов Ю. Н., Буслеев Ю. А.* // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, N 12. С. 2036–2077.
- [19] *Serezhkin V. N.* // *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds.* Eds S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tanaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
- [20] *Сережкин В. Н., Сережкина Л. Б.* // *Кристаллография.* 2012. Т. 57, N 1. С. 39–49.
- [21] *Serezhkin V. N., Savchenkov A. V.* // *Cryst. Growth Des.* 2015. Vol. 15, N 6. P. 2878–2882.
- [22] *Новиков С. А., Пересыпкина Е. В., Сережкина Л. Б. и др.* // *ЖНХ.* 2014. Т. 59, N 2. С. 190–199.
- [23] *Serezhkin V. N., Grigoriev M. S., Abdulmyanov A. R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 7151–7160.
- [24] *Nyquist R. A., Settineri S. E.* // *Appl. Spectrosc.* 1990. Vol. 44, N 10. P. 1629–1632.
- [25] *Castro J. L., Lopez Ramirez M. R., Lopez Tocon I., Otero J. C.* // *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 651–653. P. 602–606.
- [26] *Krishnamurthy M. V., Nagar M. S., Hon N. S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987. Vol. 117, N 2. P. 91–98.
- [27] *Lee H., Wilmshurst J. K.* // *Aust. J. Chem.* 1969. Vol. 22, N 4. P. 691–670.
- [28] *Gruen D. M.* // *J. Chem. Phys.* 1952. Vol. 20, N 11. P. 1818–1821.
- [29] *McGlynn S. P., Smith J. K.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1961. Vol. 6, N 2. P. 164–187.