

# Кристаллическое строение комплексов An(VI) с анионами янтарной кислоты, $[\text{PuO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ и $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (An = U, Np, Pu)

© И. А. Чарушникова\*, А. М. Федосеев, А. А. Бессонов

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; \* e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 11.04.2018, после доработки 15.05.2018, принята к публикации 16.05.2018

УДК 539.26:(546.791.6+546.798.21+546.798.22)

Синтезированы и исследованы методом рентгеноструктурного анализа комплексы An(VI) с анионами янтарной кислоты  $[\text{PuO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  и  $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{succ})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (An = U, Np, Pu), где succ =  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ . Соединение  $[\text{PuO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  изоструктурного с  $[\text{UO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  [1], его кристаллическая упаковка – трехмерный электронейтральный каркас. Экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды Pu(VI) формируют атомы O четырех анионов  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  и одной молекулы воды. Анионы  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  являются мостиковыми, каждый анион связывается монодентатно с четырьмя атомами Pu. В комплексах  $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{succ})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  основу структуры составляет анионный каркас. Экваториальную плоскость гексагональной бипирамиды An(VI) формируют атомы O трех анионов  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ , каждый анион выполняет хелатно-мостиковую функцию и связывает два атома An(VI). Измерены электронные спектры поглощения  $[\text{PuO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  и  $\text{Cs}_2[(\text{PuO}_2)_2(\text{succ})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключевые слова:** уран(VI), нептуний(VI), плутоний(VI), сукцинат, кристаллическая структура, электронные спектры поглощения.

**DOI:** 10.1134/S0033831119020023

Комплексы уранила с анионами янтарной кислоты  $(\text{HOOC})_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})$  изучены довольно подробно, в литературе имеются данные о строении моноклинной [1] и ромбической [2] модификаций моногидрата  $[\text{UO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  (succ =  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ ). Изучены также комплексы сукцината уранила с нейтральными органическими лигандами, входящими в координационное окружение уранила [3–5] и хлоридный комплекс  $[(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_6(\text{succ})]\cdot 4(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})$  [6]. Исследование комплексообразования U(VI) и Pu(VI) с янтарной кислотой в водных растворах [7, 8] показало, что в растворе существуют комплексы с соотношением актинид : сукцинат 1 : 1 и 1 : 2. В недавней работе [9] были синтезированы и структурно охарактеризованы анионные сукцинатные комплексы уранила 1 : 1.5 с калием и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в качестве внешнесферных катионов. Однако в литературе отсутствуют данные о строении сукцинатов трансурановых элементов в степени окисления +6. В настоящей работе синтезированы новые сукцинатные соединения U(VI), Np(VI) и Pu(VI), определено их строение.

## Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили янтарная, азотная, щавелевая кислоты, карбонат цезия марки х.ч., использованные без дополнительной очистки. Три-

оксид урана  $\text{UO}_3$  получали термическим разложением  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  при 330°C в течение 12 ч.

$[\text{PuO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  (I) синтезировали растворением  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полученного по методике работы [10], в водном растворе ~0.1 моль/л янтарной кислоты при нагреве до температуры не более 40°C. В течение нескольких часов в реакционной смеси формируются друзы розоватых кристаллов наряду с мелкокристаллическими продуктами. Попытки получения сукцината нептунила не приводят к получению искомым комплексов Np(VI) вследствие довольно быстрого восстановления нептунила даже при пониженной температуре (6–8°C) до Np(V) при различной концентрации янтарной кислоты в реакционной смеси.

Анионные сукцинатные комплексы состава  $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{succ})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (An = U, Np, Pu) (II) получали путем добавления водного раствора ~0.2 моль/л сукцината цезия, приготовленного взаимодействием эквимольных количеств янтарной кислоты и карбоната цезия в виде водных растворов (0.5 моль/л), к водным растворам 0.05 моль/л  $\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_2$ . В течение нескольких часов формируются друзы слабоокрашенных кристаллов. В случае Np(VI) за это время цвет маточного раствора из желтовато-зеленоватого меняется на зеленый, характерный для гидратированного  $\text{NpO}_2^+$ . Использо-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	IIa	IIb	IIc
Эмпирическая формула	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Pu	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>17</sub> Cs <sub>2</sub> U <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>17</sub> Cs <sub>2</sub> Np <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>17</sub> Cs <sub>2</sub> Pu <sub>2</sub>
Молекулярная масса	408.09	1172.11	1170.05	1174.05
Сингония	Моноклинная	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>I</i> 2 <sub>1</sub> 3	<i>I</i> 2 <sub>1</sub> 3	<i>I</i> 2 <sub>1</sub> 3
<i>a</i> , Å	7.5755(7)	13.4729(1)	13.4688(1)	13.4688(4)
<i>b</i> , Å	10.6380(8)	13.4729(1)	13.4688(1)	13.4688(4)
<i>c</i> , Å	9.4212(8)	13.4729(1)	13.4688(1)	13.4688(4)
β, град	90.459(5)			
Объем ячейки, Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	759.21(11); 4	2445.59(3); 4	2443.36(3); 4	2443.36(13); 4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	3.570	3.183	3.181	3.208
μ(MoK <sub>α</sub> ), мм <sup>-1</sup>	9.268	16.517	7.155	7.448
Число измеренных/независимых отражений	18381/4444	11966/1209	14268/1217	14456/1183
Число независимых отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3981	1028	1017	914
Число уточняемых/фиксированных параметров	117/3	52/2	52/2	51/2
<i>BASF</i>	0.221(2)			
<i>R</i> ( <i>F</i> ); <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0586; 0.1582	0.0302; 0.0705	0.0330; 0.0730	0.0358; 0.0680
<i>R</i> ( <i>F</i> ); <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [весь массив]	0.0652; 0.1651	0.0413; 0.0757	0.0454; 0.0789	0.0569; 0.0759
<i>GOOF</i>	1.146	1.056	1.065	1.066
Δρ <sub>max</sub> и Δρ <sub>min</sub> , e·Å <sup>-3</sup>	14.204; -8.030	1.356; -0.880	1.317; -0.958	1.055; -1.543

вание сукцинатов щелочных металлов, отличных от цезия, как правило, приводило к формированию либо стеклообразных, либо мелкокристаллических продуктов в изученных условиях при различных отношениях An : C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

Электронные спектры поглощения кристаллических PuO<sub>2</sub>(succ)(H<sub>2</sub>O) и Cs<sub>2</sub>[(PuO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(succ)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O регистрировали по методике работы [11].

Рентгеноструктурный эксперимент проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II (излучение MoK<sub>α</sub>, графитовый монохроматор) при 100 К. Параметры элементарных ячеек уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности вводили поправки на поглощение с помощью программы SADABS [12]. Структуры расшифровывали прямым методом (SHELXS97 [13]) и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXS-2014 [14]) по *F*<sup>2</sup> по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Результаты уточнения и основные кристаллографические данные приведены в табл. 1.

В структуре I конечное уточнение координат атомов и температурных параметров в анизотропном приближении привело к *R*-фактору ~12%. Введение поправки на мероздрическое двойникование позволило снизить *R*-фактор в два раза, значение коэффициента двойникования *BASF* приведено в табл. 1.

В кристаллах соединений состава II катионы Cs и молекулы воды размещаются в одних и тех же позициях. Уточнение их позиционных и темпера-

турных параметров проводили с кратностями 2/3 для атомов Cs и 1/3 для атомов O молекул воды.

Атомы Н у атомов С анионов [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в структурах I и II размещали в геометрически вычисленных позициях и уточняли с *U*<sub>H</sub> = 1.2*U*<sub>экв</sub>(C). Атомы Н у молекулы координационно связанной воды в структуре I и кристаллизационной воды в структурах II локализовали на разностных синтетах Фурье и уточняли с *U*<sub>H</sub> = 1.5*U*<sub>экв</sub>(O) и ограниченными значениями межатомных расстояний O–H и валентного угла H–O–H.

Длины связей и валентные углы в структурах I и II приведены в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1539108, 1539124, 1539125, 1539127.

**Таблица 2.** Длины связей (*d*, Å) и валентные углы (ω, град) в структуре I<sup>a</sup>

Связь	<i>d</i>	Угол	ω
Pu(1)=O(11)	1.743(8)	O(11)=Pu(1)=O(12)	179.0(4)
Pu(1)=O(12)	1.725(8)	O(1)–Pu(1)–O(3b)	74.0(3)
Pu(1)–O(1)	2.381(7)	O(1)–Pu(1)–O(4c)	71.2(3)
Pu(1)–O(2a)	2.370(8)	O(2a)–Pu(1)–O(3b)	71.1(3)
Pu(1)–O(3b)	2.385(7)	O(2a)–Pu(1)–O <sub>w</sub> (1)	73.2(3)
Pu(1)–O(4c)	2.364(8)	O(4c)–Pu(1)–O <sub>w</sub> (1)	70.6(3)
Pu(1)–O <sub>w</sub> (1)	2.434(7)	O(1)–C(1)–O(2)	122.6(9)
C(1)–O(1)	1.269(11)	O(3)–C(4)–O(4)	123.1(9)
C(1)–O(2)	1.246(11)	O(1)–C(1)–C(2)	118.9(8)
C(4)–O(3)	1.260(11)	O(2)–C(1)–C(2)	118.4(8)
C(4)–O(4)	1.260(11)	O(3)–C(4)–C(3)	118.6(8)
C(1)–C(2)	1.513(13)	O(4)–C(4)–C(3)	118.3(8)
C(2)–C(3)	1.513(12)	C(1)–C(2)–C(3)	114.7(8)
C(3)–C(4)	1.512(13)	C(2)–C(3)–C(4)	113.1(8)

<sup>a</sup> Операции симметрии: *a* – (1/2 + *x*, 1/2 – *y*, –1/2 + *z*), *b* – (3/2 – *x*, –1/2 + *y*, 5/2 – *z*), *c* – (1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*).

## Результаты и обсуждение

Кристаллы изоструктурного с  $[\text{UO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  [1] плутониевого соединения **I** состоят из катионов  $\text{PuO}_2^{2+}$ , анионов  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  и молекул координационно связанной воды. Кристаллографически независимый атом Pu(1) в структуре находится в общем положении, его координационное окружение в виде пентагональной бипирамиды формируют в экваторе атомы O четырех анионов  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  и одной молекулы воды (рис. 1). Атомы O группы  $\text{PuO}_2$  находятся в апикальных позициях бипирамиды. Средние длины связей внутри координационного полиэдра Pu изменяются следующим образом:  $\text{Pu}=\text{O}$  1.734(8) Å,  $\text{Pu}-\text{O}_{\text{succ}}$  2.375(8) Å, длина связи  $\text{Pu}-\text{O}_w$  равна 2.434 Å (табл. 2). Для сравнения отметим, что в уранильном комплексе [1], который также кристаллизуется в моноклинной ячейке, средние длины связей равны:  $\text{U}=\text{O}$  1.741(11) Å,  $\text{U}-\text{O}_{\text{succ}}$  2.39(1) Å, длина связи  $\text{U}-\text{O}_w$  равна 2.451(9) Å. Налицо тенденция к уменьшению длин связей внутри координационного полиэдра при переходе от U к Pu.

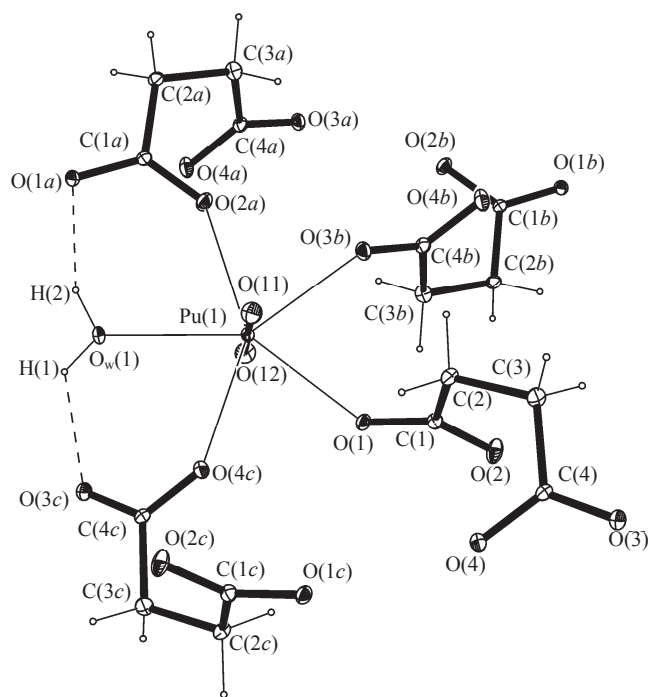
Кристаллографически независимый анион  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  в структуре **I** является мостиковым лигандом. Он связывает монодентатным способом через каждый атом O по четыре атома Pu, в результате чего в кристалле образуется трехмерный электронейтральный каркас (рис. 2).

Кристаллы соединений общего состава  $\text{Cs}_2 [(\text{AnO}_2)_2(\text{succ})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**II**) состоят из катионов  $\text{Cs}^+$  и

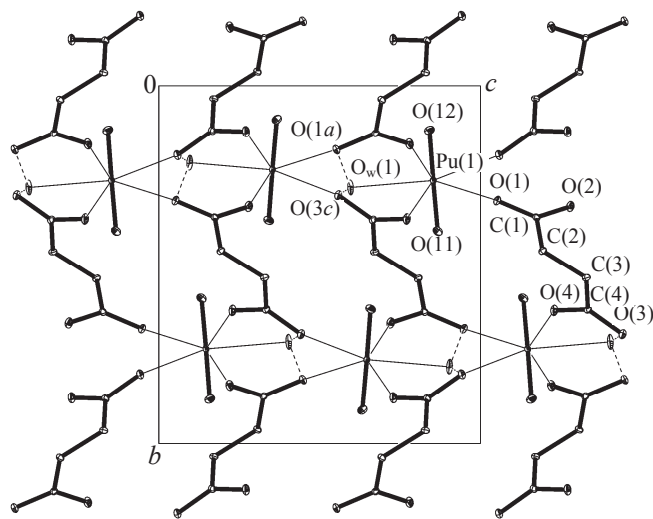
**Таблица 3.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структурах **II**<sup>a</sup>

Связь, угол	An = U (IIa)	An = Np (IIb)	An = Pu (IIc)
Длины связей			
An(1)=O(11)	1.758(9)	1.754(9)	1.759(11)
An(1)=O(12)	1.759(9)	1.752(9)	1.739(11)
An(1)-O(1)	2.463(5)	2.458(5)	2.461(6)
An(1)-O(2)	2.445(5)	2.444(6)	2.445(7)
C(1)-O(1)	1.258(9)	1.256(9)	1.257(11)
C(1)-O(2)	1.262(8)	1.255(9)	1.270(10)
C(1)-C(2)	1.511(10)	1.502(11)	1.479(14)
C(2)-C(2a)	1.484(17)	1.481(18)	1.582(19)
Углы			
O(11)=An(1)=O(12)	180.0(2)	180.00(19)	180.0(2)
O(1)-An(1)-O(2)	52.86(17)	52.74(18)	52.8(2)
O(1)-An(1)-O(2b)	67.71(17)	67.89(18)	68.0(2)
O(1)-C(1)-O(2)	120.3(6)	120.3(7)	119.3(8)
O(1)-C(1)-C(2)	119.8(6)	119.8(7)	117.6(8)
O(2)-C(1)-C(2)	120.0(7)	119.9(7)	123.1(8)
C(1)-C(2)-C(2a)	114.5(5)	114.6(6)	111.8(6)

<sup>a</sup> Операции симметрии: **a** – **IIa**:  $(1/2 - x, y, 1 - z)$ ; **IIb**:  $(2 - x, 3/2 - y, z)$ ; **IIc**:  $(1/2 - x, y, 2 - z)$ ; **b** – **IIa**:  $(z, x, y)$ ; **IIb**:  $(3/2 - y, 1 - z, -1/2 + x)$ ; **IIc**:  $(y - 1/2, 3/2 - z, 1 - x)$ .



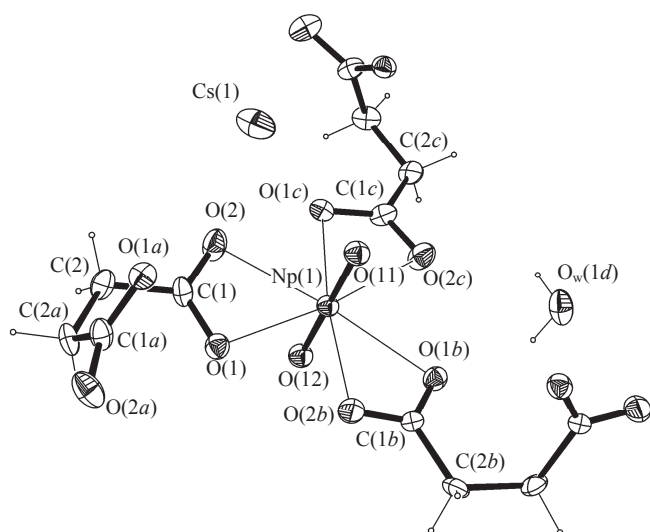
**Рис. 1.** Фрагмент структуры **I**, пунктирными линиями показаны водородные связи. Эллипсоиды тепловых колебаний даны с 30%-ной вероятностью, операции симметрии соответствуют приведенным в табл. 2.



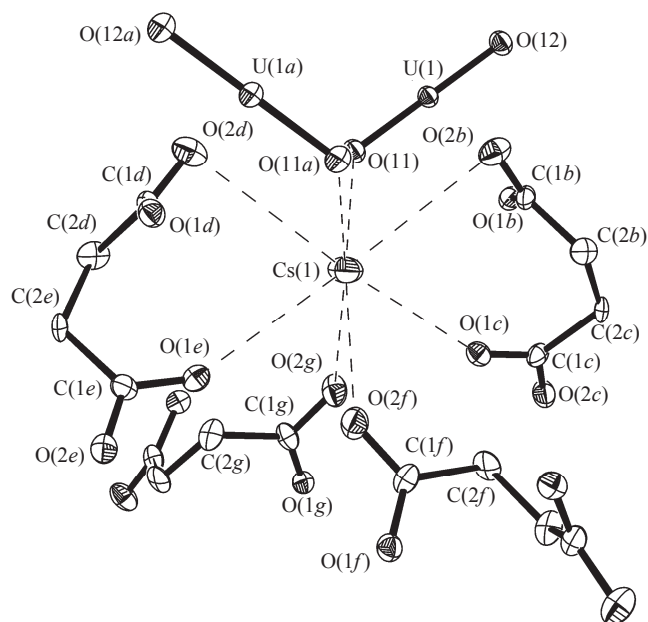
**Рис. 2.** Упаковка молекул в структуре **I** (проекция в направлении [100]). Пунктирными линиями показаны водородные связи с молекулами воды. Операции симметрии соответствуют приведенным в табл. 2.

$\text{AnO}_2^{2+}$ , анионов  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  и молекул кристаллизационной воды.

Кристаллографически независимый атом An(VI) находится в частном положении на оси третьего порядка, координационное окружение атома An(VI) показано на примере нептуниевого соединения **IIb** (рис. 3). Экваториальную плоскость гексагональной бипирамиды An(VI) формируют ато-



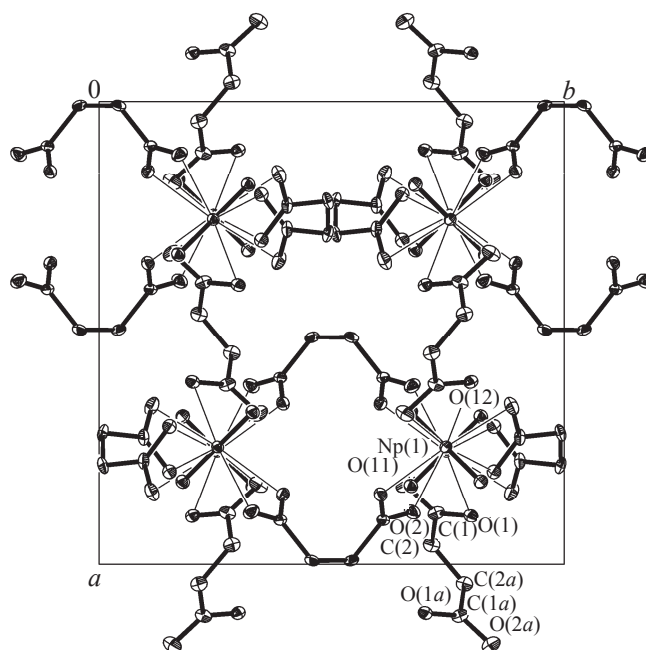
**Рис. 3.** Фрагмент структуры **IIb**. Эллипсоиды тепловых колебаний даны с 30%-ной вероятностью, операции симметрии:  $a - (2 - x; 3/2 - y, z)$ ,  $b - (3/2 - y, 1 - z, -1/2 + x)$ ,  $c - (1/2 + z, 3/2 - x, 1 - y)$ ,  $d - (1 - y, 1/2 + z, 1 - x)$ .



**Рис. 4.** Координационное окружение атома Cs(1) в структуре **IIa** (без атомов H). Эллипсоиды температурных колебаний даны с 30%-ной вероятностью. Операции симметрии:  $a - (3/2 - x, +y, 1 - z)$ ,  $b - (z, x, y)$ ,  $c - (1/2 - z, x, 1 - y)$ ,  $d - (-1/2 + y, 1/2 - z, 1 - x)$ ,  $e - (1 - y, 1/2 - z, x)$ ,  $f - (-1/2 + z, 1/2 - x, 1 - y)$ ,  $g - (1 - z, 1/2 - x, y)$ .

мы O трех анионов  $[C_4H_4O_4]^{2-}$ . Средние длины связей (Å) в полиэдрах An(VI) меняются следующим образом: An=O 1.758 (**IIa**), 1.753 (**IIb**) и 1.749 (**IIc**); An–O<sub>succ</sub> 2.454 (**IIa**), 2.451 (**IIb**) и 2.453 (**IIc**).

Кристаллографически независимый катион Cs<sup>+</sup> в структуре **II** находится в частном положении на оси второго порядка и имеет координационное окружение в виде 8-вершинника, которое формируют



**Рис. 5.** Упаковка молекул в структуре **IIb** (проекция в направлении [001]). Операция симметрии:  $a - (2 - x, 3/2 - y, z)$ .

атомы O двух катионов  $AnO_2^{2+}$  и четырех анионов  $[C_4H_4O_4]^{2-}$ . На рис. 4 на примере соединения **IIa** представлено окружение атома Cs(1). Длины связей внутри координационной сферы катионов Cs<sup>+</sup> (Å) изменяются следующим образом: 3.022(5)–3.491(7) (среднее 3.302) для **IIa**, 3.017(6)–3.452(6) (среднее 3.299) для **IIb**, 2.995(6)–3.483(10) (среднее 3.289) для **IIc**.

Кристаллографически независимый анион  $[C_4H_4O_4]^{2-}$  в структуре **II** находится на оси второго порядка и является хелатно-мостиковым лигандом для катионов  $AnO_2^{2+}$ . Он связывается с двумя катионами обеими карбоксилатными группами COO с образованием 4-членного металлоцикла, как видно на рис. 3. Катионы  $AnO_2^{2+}$  и анионы  $[C_4H_4O_4]^{2-}$  связываются в анионный каркас, как показано на рис. 5 на примере нептуниевого соединения **IIb**. В больших полостях анионного каркаса располагаются катионы Cs<sup>+</sup> и молекулы воды. Каждый анион  $[C_4H_4O_4]^{2-}$  связывается также с четырьмя катионами Cs<sup>+</sup>: с двумя катионами хелатным способом с образованием 7-членного металлоцикла (рис. 4), с двумя другими катионами Cs<sup>+</sup> – монодентатным способом.

В обеих структурах **I** и **II** присутствуют молекулы воды. В структуре **I** вода включена в координационное окружение Pu и участвует в сравнительно прочном водородном связывании (рис. 1, табл. 4). В структуре **II** молекула воды расположена на оси второго порядка в больших полостях анионного

**Таблица 4.** Водородные связи в структурах

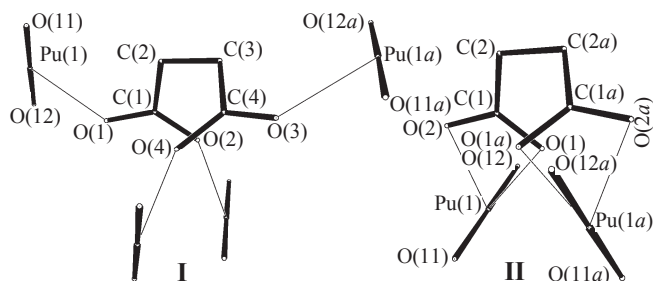
D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Операция симметрии
[PuO <sub>2</sub> (succ)(H <sub>2</sub> O)] (I)					
O <sub>w</sub> (1)–H(1)···O(3)	0.85(2)	2.08(15)	2.706(12)	129(16)	1 – x, 1 – y, 2 – z
O <sub>w</sub> (1)–H(2)···O(1)	0.85(2)	1.87(8)	2.657(12)	154(18)	1/2 + x, 1/2 – y, –1/2 + z
C(2)–H(4)···O(12)	0.99	2.55	3.371(13)	140.7	1/2 + x, 1/2 – y, 1/2 + z
Cs <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (succ) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O (IIa)					
O <sub>w</sub> (1)–H(1)···O(2)	0.86	2.35	3.022(5)	135.8	–1/2 + y, 1/2 – z, 1 – x
C(2)–H(2)···O(12)	0.99	2.49	3.425(10)	156.7	1 – x, 3/2 – y, –1 + z
Cs <sub>2</sub> [(NpO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (succ) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O (IIb)					
O <sub>w</sub> (1)–H(1)···O(2)	0.86	2.54	3.017(6)	116.2	1/2 + y, 1/2 + z, –1/2 + x
C(2)–H(3)···O(12)	0.99	2.51	3.443(10)	156.5	3/2 – x, y, –z
Cs <sub>2</sub> [(PuO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (succ) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O (IIc)					
O <sub>w</sub> (1)–H(1)···O(2)	0.85	2.53	2.995(6)	115.3	–x, 1/2 + y, 3/2 – z
C(2)–H(3)···O(12)	0.99	2.51	3.445(11)	156.7	–x, 1/2 – y, z

**Таблица 5.** Геометрические характеристики анионов [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> в плутониевых соединениях **I** и **IIc**: отклонения атомов C от среднеквадратичной плоскости (Δ, Å), углы поворота карбоксилатных групп (φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub>, град), угол между карбоксилатными группами (φ<sub>1,2</sub>, град)<sup>a</sup>

[PuO <sub>2</sub> (succ)(H <sub>2</sub> O)] (I)		Cs <sub>2</sub> [(PuO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (succ) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O (IIc)	
Δ[C(1)]	+0.139(4)	Δ[C(1)]	+0.142(6)
Δ[C(2)]	–0.311(6)	Δ[C(2)]	–0.290(12)
Δ[C(3)]	+0.306(6)	Δ[C(2a)]	+0.290(12)
Δ[C(4)]	–0.134(4)	Δ[C(1a)]	–0.142(6)
φ <sub>1</sub> [O(1)C(1)O(2)]	56.4(7)	φ <sub>1</sub> [O(1)C(1)O(2)]	49.0(7)
φ <sub>2</sub> [O(3)C(4)O(4)]	39.4(8)	φ <sub>2</sub> [O(1a)C(1a)O(2a)]	49.0(7)
φ <sub>1,2</sub>	76(1)	φ <sub>1,2</sub>	70(1)

<sup>a</sup> Операция симметрии: a – (1/2 – x, y, 2 – z).

каркаса, статистически чередуясь с катионами Cs<sup>+</sup>. Контакты O<sub>w</sub>···O, соответствующие наиболее вероятным водородным связям, возникают с атомами O (2g) и O(2f) (рис. 4), так как именно эти атомы образуют самые короткие межатомные расстояния с молекулами воды (табл. 4). Другие контакты заметно слабее, например, с атомами O(11) и O(11a) они равны 3.232(5), 3.242(5) и 3.250(6) Å для U, Np и Pu соответственно. Остальные контакты превышают 3.4 Å. Отметим также, что в структурах **I** и **II** имеют место слабые водородные связи типа C–H···O, акцепторами водорода в которых являются атомы O катионов ApO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (табл. 4). Эти связи возникают внутри каркасных структур, дополнительно стабилизируя упаковку.

**Рис. 6.** Разная функция анионов [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> в структурах **I** и **II**. Операция симметрии: 3/2 – x, 1/2 + y, 5/2 – z для **I** и 1/2 – x, y, 2 – z для **IIc**.

На примере плутониевых соединений **I** и **IIc** сравним особенности строения исследованных комплексов. На рис. 6 схематично изображены анионы [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> связанные с диоксокатионами PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> в структурах. Диоксокатионы PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> образуют друг с другом углы ~7° (**I**) и ~80° (**IIc**). В табл. 5 представлены геометрические характеристики сукцинат-ионов: отклонения атомов C от среднеквадратичной плоскости (Δ), углы поворота карбоксилатных групп относительно этой плоскости (φ<sub>1</sub> и φ<sub>2</sub>) и двугранный угол между обеими группами (φ<sub>1,2</sub>). Как видно из данных табл. 5, заметные различия наблюдаются только в угловых характеристиках, что обусловлено разной функцией анионов [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2–</sup>. В табл. 6 представлены торсионные углы в сукцинат-ионах, показывающие, что лиганды в соединениях имеют заслоненную *gauche*-конформацию – торсионные углы в углеродных цепочках **I** и **II** близки к 60°. Внутри координационных полиэдров Pu наблюдается различие в длинах связей Pu–O<sub>succ</sub>: в соединении **I** средняя длина связей равна 2.375 Å (табл. 2), в соединении **IIc** – 2.453 Å (табл. 3). Такое различие всегда наблюдается в комплексах с анионами монокарбоновых кислот, если анионы связываются с центральным атомом монодентатным или хелатным способом, например, в комплексах U(VI) с ацетат-ионом [15,

Таблица 6. Торсионные углы ( $\tau$ , град) в соединениях I и II<sup>a</sup>

I		II			
Угол	$\tau$	Угол	$\tau(\text{IIa})$	$\tau(\text{IIb})$	$\tau(\text{IIc})$
[O(1)C(1)C(2)C(3)]	164.8	[O(1)C(1)C(2)C(2a)]	-13.5	12.8	-14.6
[O(2)C(1)C(2)C(3)]	-17.1	[O(2)C(1)C(2)C(2a)]	167.4	-166.4	166.8
[C(1)C(2)C(3)C(4)]	-66.8	[C(1a)C(2a)C(2)C(1)]	-59.7	60.8	-59.5
[C(2)C(3)C(4)O(3)]	-179.4				
[C(2)C(3)C(4)O(4)]	0.2				

<sup>a</sup> Операции симметрии: **a** – **IIa**: (1/2 – x, y, 1 – z); **b**: (2 – x, 3/2 – y, z); **c**: (1/2 – x, y, 2 – z).

16], в комплексах U(VI) и Np(VI) с бензоат-ионом [17]. Такая же картина наблюдается и в соединениях An(VI) с анионами бензолдикарбоновых кислот, например, в димерном комплексе с кислым изофталатом  $[\text{AnO}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_2$  (An = U, Np) [18], в изофталате состава  $[\text{PuO}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$  [19] или терефталате  $\text{UO}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br})_2$  [20].

Сравним строение уранильного комплекса **IIa** с полуторсионными сукцинатами  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{succ})_3]$  и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{UO}_2)_2(\text{succ})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [9].

В калиевом соединении геометрические характеристики анионного комплекса  $[(\text{UO}_2)_2(\text{succ})_3]^{2-}$  близки к найденным в структуре **IIa**. Средние длины связей в полиэдре атома U(1) равны: U=O 1.771(3), U–O<sub>succ</sub> 2.469(3) Å. Два независимых аниона  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  имеют *gosh*-конформацию, они связывают уранил в анионные слои, параллельные плоскости (001). В структуре присутствуют два независимых катиона калия. Катионы с атомом K(1) располагаются в полостях внутри слоя, катионы с атомом K(2) связывают два соседних слоя. В соединении  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{UO}_2)_2(\text{succ})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  геометрические характеристики координационного окружения двух независимых атомов U(1) и U(2) характеризуются средними длинами связей: U=O 1.770(6), U–O<sub>succ</sub> 2.474(6) Å. Два из трех независимых сукцинат-анионов имеют *gosh*-конформацию, они связывают катионы  $\text{UO}_2^{2+}$  в цепочки вдоль направления [010] в кристалле. Третий независимый анион стягивает по две цепочки в ленты, у него заторможенная конформация, обуславливающая зигзагообразное строение углеродной цепочки C–C–C–C аниона. Гидратированные катионы  $\text{Mg}^{2+}$  располагаются между лентами. В кристалле присутствует трехмерная сеть водородных связей.

Очевидно, что два основных фактора влияют на строение соединений с катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  во внешней сфере. С одной стороны, влияют размеры и природа внешнесферного катиона. С другой стороны, важным фактором является способность сукцинат-иона иметь различные конформации. Это, например, является причиной полиморфизма соединения  $[\text{UO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  [5]. Мо-

ногидрат сукцината уранила существует в моноклинной модификации [1] с заслоненной конформацией аниона и в ромбической [2] – с заторможенной конформацией аниона.

В соединении  $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{succ})_3]$ , которое кристаллизуется в тетрагональной ячейке, оба независимых катиона  $\text{K}^+$  имеют кислородное окружение в виде нерегулярных 8-вершинников с межатомными расстояниями K–O в пределах 2.620(3)–3.004(3) Å для внутрислоевого катиона и 2.650(3)–3.378(3) Å для межслоевого катиона. Наименьшие межатомные расстояния U··K и K··K равны 4.145 и 5.029 Å соответственно. Отметим, что согласно анализу координационного окружения обоих независимых катионов  $\text{K}^+$  с использованием программы TOPOS [21] вклад атомов O во взаимодействие с катионами составляет ~94%.

При переходе к цезиевому соединению **IIa** наблюдается упорядочение структуры и сингония кристаллической решетки повышается до кубической. При этом у катионов  $\text{Cs}^+$  сохраняется кислородное окружение в виде 8-вершинника. В изоструктурных соединениях **II** каждый атом An связан с тремя атомами Cs, образуя тетраэдр с межатомными расстояниями An··Cs 4.482 (**IIa**), 4.488 (**IIb**) и 4.496 Å (**IIc**). Тетраэдры связываются через общие вершины – атомы Cs, следовательно, каждый атом Cs связан с двумя атомами An и четырьмя атомами Cs, как показано на рис. 7 на примере соединения **IIa**. Расстояния Cs··Cs равны 4.577 (**IIa**), 4.585 (**IIb**) и 4.608 Å (**IIc**). В результате формируется кубическая трехмерная катионная сетка, построенная из тетраэдров, объединенных через три общие вершины. Сетка строится из спиралей с винтовыми осями четвертого порядка.

В соединении  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{UO}_2)_2(\text{succ})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с ленточной структурой наименьшие межатомные расстояния U··Mg и Mg··Mg равны 5.983 и 6.873 Å соответственно. В этой структуре важную роль играет водородное взаимодействие. У двух независимых анионов с *gosh*-конформацией, связывающих катионы  $\text{UO}_2^{2+}$  в цепочки вдоль направления [010], один атом O не участвует в водородном связыва-

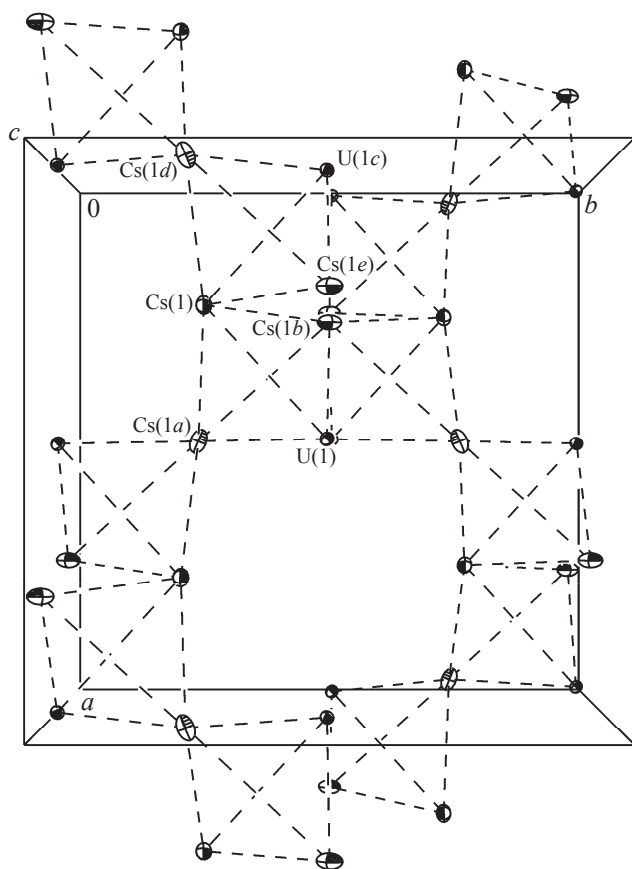


Рис. 7. Катионная сетка в структуре IIa. Операции симметрии:  $a - (z, x, y)$ ,  $b - (y, z, x)$ ,  $c - (1/2 - x, y, 1 - z)$ ,  $d - (-1/2 + z, 1/2 - x, 1 - y)$ ,  $e - (1/2 - y, z, 1 - x)$ .

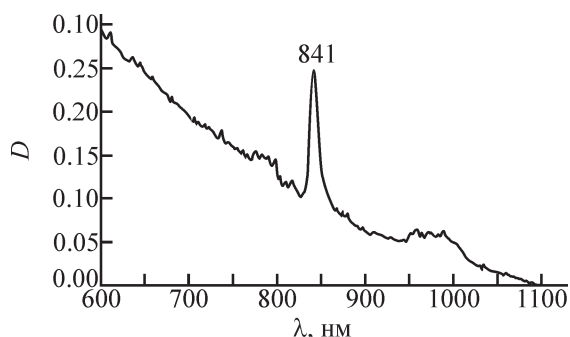


Рис. 8. ЭСП кристаллического  $[\text{PuO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  (I) [ $\sim 2$  мас%, NaCl (плавл.) 87 мг].

нии. У аниона, стягивающего цепочки в ленты, все четыре атома O задействованы в водородном связывании как акцепторы протонов.

В электронном спектре поглощения (ЭСП) кристаллического соединения I максимум поглощения найден при 841 нм (рис. 8). Можно предположить, что образованию моносукцинатного комплекса плутонила в растворе,  $\text{PuO}_2(\text{succ})$ , соответствует положение максимума полосы поглощения 836 нм, при переходе в кристаллическое состояние сдвиг в длинноволновую область увеличивается на 5 нм за

счет влияния кристаллического поля. Однако такого комплекса в растворе идентифицировать не удалось [8], лучшая деконволюция экспериментальных ЭСП  $\text{Pu}(\text{VI})$  в растворах янтарной кислоты позволила предположить существование следующих форм плутонила в растворе:  $\text{PuO}_2(\text{Hsucc})_2$ ,  $\text{PuO}_2\text{Hsucc}^-$  и  $\text{PuO}_2(\text{succ})_2^{2-}$  с максимумами поглощения при 836, 843 и 846 нм соответственно. Поэтому, видимо, кристаллизация моносукцинатного комплекса из раствора сопровождается депротонированием нейтрального бисукцинатного комплекса с частичным его разрушением для сохранения баланса электронейтальности. В ЭСП кристаллического соединения IIc интенсивность полосы поглощения  $f-f$ -электронного перехода  ${}^3H_4-{}^3H_6$  очень низкая, что объясняется правилом Лапорта, и экспериментально не определяется.

Таким образом, выделены в кристаллическом виде и исследованы комплексы  $\text{An}(\text{VI})$  с анионами янтарной кислоты с соотношением металл : лиганд 1 : 1 (I) и 1 : 1.5 (II). Комплекс  $[\text{PuO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  (I) изоструктурен  $[\text{UO}_2(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})]$  [1], основу его кристаллической упаковки составляет трехмерный электронейтральный каркас. В комплексах общего состава  $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{succ})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II, An = U, Np, Pu) основу структуры составляет анионный каркас. В структуре I анионы  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$  являются мостиковыми и каждый анион связывается монодентатно с четырьмя атомами Pu, в II каждый анион выполняет хелатно-мостиковую функцию и связывает два атома  $\text{An}(\text{VI})$ . Координационное окружение атомов  $\text{Pu}(\text{VI})$  в структуре I – пентагональная бипирамида, атомов  $\text{An}(\text{VI})$  в структуре II – гексагональная бипирамида.

Рентгеноструктурный эксперимент выполнен в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

### Список литературы

- [1] Kim J.-Y., Norquist A. J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. P. 2813–2814.
- [2] Bombieri G., Benetollo F., Del Pra A., Rojas R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. Vol. 41. P. 201–203.
- [3] Щёлоков П. Н., Михайлов Ю. Н., Орлова И. М. и др. // Координац. химия. 1985. Т. 11, N 7. С. 1010–1014.
- [4] Wang J.-L., Deng Z.-Y., Duan S.-B., Xing Y.-H. // J. Coord. Chem. 2012. Vol. 65, N 20. P. 3546–3555.
- [5] Серёжкин В. Н., Пересыпкина Е. В., Серёжкина Л. Б. и др. // ЖНХ. 2014. Т. 59, N 12. С. 1684–1691.
- [6] Mihalcea I., Falaise C., Volklinger C. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 44, N 1. P. 63–66.
- [7] Lucks C., Rossberg A., Tsushima S. et al. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 12288–12300.
- [8] Sladkov V., Bessonov A., Roques J. et al. // New J. Chem. 2018. Vol. 42, N 10. P. 7780–7788.
- [9] Novikov S. A., Grigoriev M. S., Serezhkina L. B., Serezhkin V. N. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 248. P. 178–182.

- [10] Федосеев А. М., Гоголев А. В., Шилов В. П. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 6. С. 502–509.
- [11] Бессонов А. А., Крот Н. Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 6. С. 500–502.
- [12] Sheldrick G. M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- [13] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
- [14] Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
- [15] Григорьев М. С., Антипин М. Ю., Крот Н. Н. // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 3. С. 206–211.
- [16] Чарушникова И. А., Крот Н. Н., Старикова З. А. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 2. С. 102–104.
- [17] Чарушникова И. А., Григорьев М. С., Крот Н. Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 2. С. 120–125.
- [18] Григорьев М. С., Чарушникова И. А., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 5. С. 413–416.
- [19] Григорьев М. С., Чарушникова И. А., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 4. С. 302–310.
- [20] Go Y. B., Wang X., Jacobson A. J. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6594–6600.
- [21] Blatov V. A. // IUCr CompComm Newslett. 2006. N 7. P. 4–38.