

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.31

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ГЛУТАРАТСОДЕРЖАЩИХ  
СОЕДИНЕНИЙ U(VI), Np(V) И Pu(VI)© 2020 г. Л. Б. Серезкина<sup>1,\*</sup>, М. С. Григорьев<sup>2</sup>, А. М. Федосеев<sup>2</sup>,  
С. А. Новиков<sup>1</sup>, В. Н. Серезкин<sup>1</sup><sup>1</sup>Самарский университет, Самара, Россия<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*E-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2018 г.

После доработки 23.07.2018 г.

Принята к публикации 01.08.2018 г.

Охарактеризовано строение трех новых глутаратсодержащих соединений:  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (III), где  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$  – глутарат-анионы, а  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  – катионы гуанидиния. Установлено, что структуры кристаллов I и II содержат слои  $[(\text{AnO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3]^{z-}$  ( $\text{An} = \text{U(VI)}, z = 2$  или  $\text{Np(V)}, z = 4$ ), которым отвечает кристаллохимическая формула  $A_2Q_3^{0z}$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$  или  $\text{NpO}_2^+$ , а  $Q^{0z} =$  глутарат-ионы. Структуре III, содержащей два взаимопроникающих 3D-каркаса  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ , соответствует кристаллохимическая формула  $AQ^{21}M^1$ , где  $A = \text{PuO}_2^{2+}$ ,  $Q^{21} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ , а  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$ . Обсуждается влияние топологической изомерии на строение глутаратсодержащих комплексов, принадлежащих к кристаллохимическим группам  $A_2Q_3^{0z}$  и  $AQ^{21}M^1$ .

DOI: 10.31857/S0023476120010221

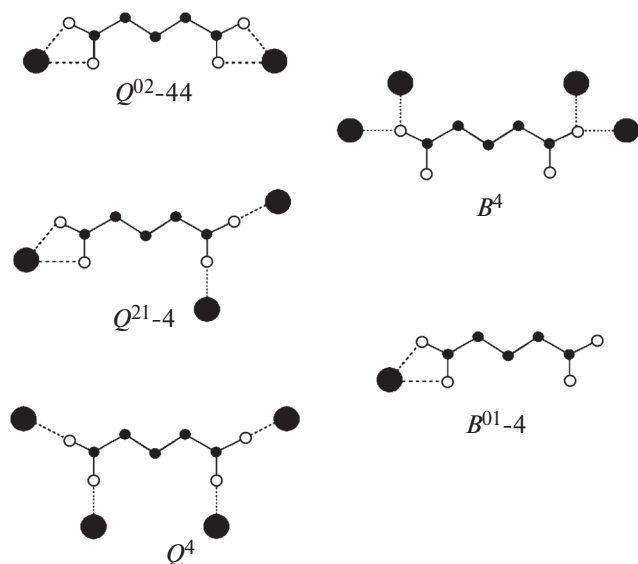
## ВВЕДЕНИЕ

Состав, строение и свойства карбоксилатсодержащих координационных полимеров актинидов активно изучаются в последние десятилетия [1–8]. Повышенный интерес к гибридным металл-органическим каркасам (MOFs) вызван потенциальными возможностями их использования при решении разнообразных прикладных задач, в том числе связанных с разделением или хранением газов, созданием эффективных катализаторов, разработкой селективных адсорбентов для переработки ядерного топлива и др. [8–11]. Исследование актинидсодержащих MOFs представляет также значительный теоретический интерес для развития инженерии кристаллов и кристаллохимии актинидов. Имеющиеся данные свидетельствуют, что структура и свойства кристаллов MOFs зависят от большого количества факторов, важнейшими из которых являются природа и валентное состояние актинида (An), а также состав и строение мостиковых лигандов L (линкеров) [1–10].

Однако даже при фиксированной природе атомов An (например, U(VI)) и линкеров (например, L – дианион одной из алифатических  $\alpha, \omega$ -

дикарбоновых кислот гомологического ряда  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ) состав, размерность и топология образующихся MOFs зависят от целого ряда дополнительных параметров, которые неоднократно отмечались [3–11]. Так, атомы U(VI), обычно присутствующие в виде практически линейных ионов уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ , могут образовывать в экваториальной плоскости от четырех до шести связей с атомами кислорода линкеров L или с электронодонорными атомами (O, N и др.) молекул растворителя и/или других солигандов (L'), содержащихся в реакционной системе. Состав и строение образующихся MOFs зависят не только от мольного соотношения U : L : L' и свойств лигандов L и L', но и от pH среды, условий кристаллизации и природы противоионов R, в общем случае обеспечивающих электронейтральность возникающих полимеров.

Строение MOFs зависит также от типа координации лиганда (ТКЛ). Эта, по мнению авторов, очень важная характеристика лигандов L по своей сути является аналогом понятий координационное число (КЧ) и координационный полиэдр (КП), которые широко применяются при анализе структурной роли атомов-комплексобразовате-



**Рис. 1.** Известные типы координации глутарат-ионов атомами U(VI). Крупные черные кружки — атомы U, маленькие серые — атомы C, светлые кружки — атомы O, пунктирные отрезки — координационные связи U—O. Для упрощения атомы H глутарат-ионов не показаны.

лей. Существенно, что символы ТКЛ позволяют компактно охарактеризовать кристаллоструктурную роль любого полидентатного мостикового лиганда  $L$ . С помощью ТКЛ и опирающихся на них кристаллохимических формул (КХФ) был успешно проведен анализ кристаллоструктурной роли ряда дикарбоксилатных лигандов, в частности оксалат- [12], малонат- [13], сукцинат- [14] и пиридин-2,6-дикарбоксилат-ионов [15]. Поскольку такие символы будут использоваться при обсуждении результатов данной работы, для удобства читателя на примере глутарат-ионов (член указанного выше гомологического ряда дикарбоксилатов при  $n = 3$ , далее  $glu^{2-}$ ) отметим важнейшие параметры ТКЛ.

В общем случае ТКЛ обозначается символом  $D^{mbtq...n_i}$ . Первая заглавная буква указывает общую дентатность ( $D$ ) лиганда в структуре. Реальный символ  $D$  зависит от числа атомов кислорода (1, 2, 3 или 4), использованных одним ионом  $glu^{2-}$  для образования связей с атомами металлов. Поэтому в структуре кристалла этот анион теоретически может играть роль моно- ( $D = M$ ), би- ( $D = B$ ), три- ( $D = T$ ) или квадريدентатного ( $D = Q$ ) лиганда. Надстрочные символы  $mbtq$  характеризуют парциальную дентатность лиганда по отношению к связанному атому металлов  $A$ . Численные значения в надстрочных позициях (соответственно  $m$  — моно,  $b$  — би,  $t$  — три и  $q$  — квадريدентатность) указывают общее количество атомов  $A$ , по отношению к которым лиганд про-

являет такую дентатность. Символ ТКЛ позволяет легко установить КЧ лиганда ( $Z_L = m + b + t + q$ ) по отношению к атомам  $A$  и общее число связей ( $N_b = 1m + 2b + 3t + 4q$ ) с атомами металлов, образованных одним лигандом. Одновременно символ ТКЛ дает возможность определить общее число металлоциклов ( $C^n = b + 2t + 3q$ ), образованных одним лигандом. Заметим, что число атомов, входящих в металлоцикл, зависит от состава и строения лиганда. Поэтому целочисленные индексы  $n_i$  в символе ТКЛ указывают число атомов (или связей между ними) в возникших металлоциклах. При образовании нескольких циклов для компактности все значения  $n_i$  записываются последовательно по мере их увеличения.

Например, если бы глутарат-ион смог бы присоединиться к одному и тому же атому  $A$  одновременно всеми четырьмя своими атомами кислорода, то такому гипотетическому лиганду отвечал бы тип координации  $Q^{001-448}$ . Возможно, подобно тому, как атом любого элемента имеет определенный набор характерных КЧ и КП, так и любому лиганду отвечает определенный набор характерных ТКЛ [12–15]. Заметим, что в Кембриджской базе данных [16] имеются сведения о 16 глутаратсодержащих соединениях U(VI), содержащих 24 кристаллографически разных дианиона  $glu^{2-}$  и 5 анионов  $Hglu^-$ . Анализ с помощью комплекса TOPOS-InterMol [13] показал, что анионы  $glu^{2-}$  проявляют четыре типа координации:  $Q^{02-44}$ ,  $Q^{21-4}$ ,  $Q^4$  и  $B^4$  (соответственно 17, 5, 1 и 1 ион), а все ионы  $Hglu^-$  имеют ТКЛ  $B^{01-4}$ . Пять указанных ТКЛ схематически показаны на рис. 1. Отметим, что два наиболее редких ТКЛ глутарат-ионов ( $Q^4$  и  $B^4$ ) реализуются в одной и той же структуре  $(C_{12}H_{12}N_2)[(UO_2)_6(glu)_3(O)_2(OH)_4] \cdot 9H_2O$  {PAPPUT} [7]. Здесь и далее в фигурных скобках указан буквенный код соединения в базе данных [16].

Настоящая работа была предпринята с целью получения и исследования строения комплексов  $(CN_3H_6)_2[(AnO_2)_2(glu)_3] \cdot nH_2O$ , где  $An(VI) = U, Np$  и  $Pu$ , а  $CN_3H_6^+$  — ион гуанидиния. Однако в ходе работы выяснилось, что такой полимер в виде тетрагидрата  $(CN_3H_6)_2[(UO_2)_2(glu)_3] \cdot 4H_2O$  (I) образует только уран. В случае нептуния из-за восстановления Np(VI) в растворах, содержащих глутаровую кислоту или ее соли, кристаллизуется  $(CN_3H_6)_4[(NpO_2)_2(glu)_3] \cdot 12H_2O$  (II), а в случае плутония образуется  $[PuO_2(glu)(H_2O)]$  (III). Поскольку все три соединения были получены впервые, исследование их строения представляло интерес, тем более что сведений о глутаратах Np или Pu в литературе не имеется.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Синтез

Для получения  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I) в качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), глутаровую кислоту (квалификации “ч.д.а.”) и карбонат гуанидиния (квалификации “ч.д.а.”). Оксид урана(VI) получали термическим разложением нитрата  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на воздухе при  $330^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Глутаровую кислоту (0.55 г, 4.16 ммоль) растворяли в дистиллированной воде, добавляли  $\text{UO}_3$  (0.30 г, 1.04 ммоль) и нагревали на кипящей водяной бане. К полученному раствору добавляли твердый карбонат гуанидиния (0.19 г, 1.04 ммоль). Медленное испарение раствора ( $\text{pH} \approx 3$ ) на воздухе при комнатной температуре приводило через 3–4 дня к формированию желтых кристаллов I (найдено (%): U, 41.7; вычислено (%): U, 42.20), выход – 67%.

Для синтеза кристаллов II и III в качестве исходных веществ использовали водные растворы нитратов шестивалентных Np или Pu, полученные в соответствии с [17]. При изотермическом испарении при комнатной температуре растворов, содержащих нитрат Np(VI) и глутарат гуанидиния при мольном отношении Np:глутарат-ион от 1 до 2–5, в течение 1–3 дней формируются монокристаллы  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (II) зеленого цвета. Кристаллы  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (III) бледно-розового цвета образуются в течение нескольких часов при комнатной температуре в растворе нитрата шестивалентного Pu в присутствии глутарата гуанидиния и избытка глутаровой кислоты.

## Рентгеноструктурный анализ

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Атомы водорода глутарат-ионов и катионов гуанидиния размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2U_{\text{экр}}(\text{C}, \text{N})$ . Атомы H молекул воды в I не были локализованы. Для части молекул кристаллизационной воды в структуре II и для молекулы координационно связанной воды в структуре III атомы H были локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены с ограничением расстояний O–H и углов H–O–H и изотропными температурными параметрами, равными  $1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$ . КЧ всех атомов рассчитывали методом пересекающихся сфер [22].

Координаты атомов и величины температурных параметров кристаллических структур I–III депонированы в Кембриджском центре кристал-

лографических данных (CCDC № 1849166–1849168).

ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре Spectrum 100 (Perkin Elmer) в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили путем прессования таблеток с KBr.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре I содержатся два кристаллографически неэквивалентных атома U(VI) с КЧ 8, КП которых имеют форму гексагональной бипирамиды  $\text{UO}_8$ . Эти бипирамиды сжаты вдоль главной оси вследствие образования кратных связей  $\text{U}=\text{O}$ , длина которых лежит в диапазоне  $1.74\text{--}1.79\text{ \AA}$ . Такие же КП образуют оба кристаллографически разных атома Np(V) в кристаллах II, однако из-за более низкой степени окисления металла связи  $\text{Np}=\text{O}$  в ионе нептуноила удлинены до  $1.97\text{--}2.00\text{ \AA}$ . В структуре III содержится только один атом Pu(VI). Он имеет КЧ 7 и КП в форме пентагональной бипирамиды  $\text{PuO}_7$ . Связи  $\text{Pu}=\text{O}$ , отвечающие почти линейному дикатиону  $\text{PuO}_2^{2+}$  (угол  $\text{O}=\text{Pu}=\text{O}$  равен  $179.3^\circ$ ), имеют длину  $1.732$  и  $1.742\text{ \AA}$ . В I и II ионы уранила и нептуноила также практически линейны (углы  $\text{O}=\text{An}=\text{O}$  лежат в интервале  $178.4^\circ\text{--}179.5^\circ$ ). Отметим, что объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов An в I ( $9.26$  и  $9.34\text{ \AA}^3$ ), II ( $10.52$  и  $10.57\text{ \AA}^3$ ), III ( $9.14\text{ \AA}^3$ ) хорошо согласуется с известными средними значениями объема ПВД атомов U(VI), Np(V) и Pu(VI) (соответственно  $9.3(2)$  [23],  $10.2(2)$  [24] и  $9.16(12)\text{ \AA}^3$  [25]) в комплексах  $\text{AnO}_n$  при  $6 \leq n \leq 8$ .

Шесть атомов экваториальной плоскости каждого An в структурах I и II принадлежат трем глутарат-ионам, которые играют роль лигандов с ТКЛ  $Q^{02}\text{-}44$  и, как видно из символа ТКЛ, образуют с каждым из двух бидентатно координированных атомов An четырехчленные металлоциклы. Актинилглутаратные комплексы  $[(\text{AnO}_2)_2(\text{glu})_3]^{z-}$  ( $\text{An} = \text{U(VI)}, z = 2$  или  $\text{Np(V)}, z = 4$ ) имеют слоистое строение (рис. 2) и относятся к кристаллохимической группе  $A_2Q_3^{02}$ , где  $A = \text{AnO}_2$ ,  $Q^{02} = \text{glu}$ . Экваториальные связи  $\text{U}=\text{O}$  и  $\text{Np}=\text{O}$  лежат соответственно в диапазонах  $2.40\text{--}2.50$  и  $2.37\text{--}2.58\text{ \AA}$ . Все межатомные расстояния и валентные углы в глутарат-ионах хорошо согласуются с таковыми для уже охарактеризованных глутаратсодержащих соединений U(VI) [5, 7, 10, 26–28]. В кристаллах I и II гофрированные графитоподобные слои  $[(\text{AnO}_2)_2(\text{glu})_3]^{z-}$  (рис. 2) распространяются соответственно параллельно плоскостям  $(10\bar{2})$  и  $(101)$ . Из рис. 2 видно, что при однотипной топологии слои  $[(\text{AnO}_2)_2(\text{glu})_3]^{z-}$  искажены из-за разной конформации глутарат-ионов, которую можно охарактеризовать расстоянием ( $d_{\text{CC}}$ ) между

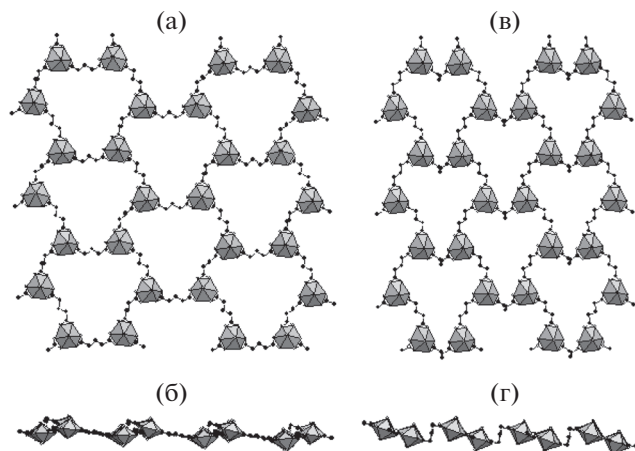
**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (III)

Параметр	I	II	III
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P2_1/n$ , 4	Моноклинная, $P2_1/c$ , 4	Ромбическая, $Pca2_1$ , 4
$a, b, c, \text{Å}$	9.1640(2), 17.4116(3), 20.6270(4)	17.6879(4), 16.9141(4), 15.4370(4)	13.1741(14), 6.0982(6), 11.0021(10)
$\beta$ , град	93.461(1)	100.021(1)	90
$V, \text{Å}^3$	3285.24(11)	4547.90(19)	883.89(15)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.270	2.023	3.149
Излучение, $\lambda, \text{Å}$		MoK $\alpha$ , 0.71073	
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	9.934	3.013	7.904
$T$ , К		100(2)	
Размеры кристалла, мм	0.18 × 0.10 × 0.08	0.40 × 0.40 × 0.30	0.10 × 0.08 × 0.04
Дифрактометр		Bruker KAPPA APEX II	
Тип сканирования		$\varphi$ и $\omega$	
Учет поглощения		Полуэмпирический, по эквивалентам	
$T_{\min}, T_{\max}$	0.355, 0.504	0.357, 0.420	0.562, 0.755
$\theta_{\max}$ , град	29.99	35.00	30.00
Пределы $h, k, l$	$-12 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 24,$ $-29 \leq l \leq 28$	$-28 \leq h \leq 28, -27 \leq k \leq 25,$ $-24 \leq l \leq 22$	$-16 \leq h \leq 18, -8 \leq k \leq 8,$ $-8 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/c I > 1.96\sigma(I)$ ( $N_2$ )	77467/9533, 0.1089/6322	108599/19970, 0.0409/16150	6644/2143, 0.0596/1700
Метод уточнения		Полноматричный МНК по $F^2$	
Число уточняемых параметров	406	604	124
$R_1/wR_2$ по $N_1$	0.0917/0.1229	0.0481/0.0830	0.0547/0.0613
$R_1/wR_2$ по $N_2$	0.0519/0.1060	0.0345/0.0757	0.0352/0.0560
$S$	1.048	1.029	1.022
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э/Å}^3$	8.956/−5.393	10.397/−6.970	1.775/−1.996
Программы	SAINT-Plus [18], SADABS [19], SHELXS97 [20], SHELXL-2014 [20]		

карбокислыми атомами углерода. В слоях, показанных на рис. 2, содержится по три кристаллографически разных аниона. В структуре I для двух из них  $d_{\text{CC}} = 5.11 \text{ Å}$ , а для одного –  $4.52 \text{ Å}$ , тогда как в II  $d_{\text{CC}} = 4.93, 4.91$  и  $3.77 \text{ Å}$ . Аналогичная вариация  $d_{\text{CC}}$  в диапазоне  $\approx 3.7\text{--}5.1 \text{ Å}$  наблюдалась для глутарат-ионов типа  $Q^{02}$ , в частности в  $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{glu})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  {OQOGIM} [27]. Между слоями размещаются ионы гуанидиния и молекулы воды, которые связывают слои в каркас за счет совокупности водородных связей и электростатических взаимодействий.

В структуре III в пентагональных бипирамидах  $\text{PuO}_2\text{O}_5$  четыре из пяти экваториальных позиций заняты атомами кислорода трех глутарат-ионов с ТКЛ  $Q^{21-4}$ , а в пятой находится атом кислорода молекулы воды, которая играет роль монодентатного концевой лиганда  $M^1$  (рис. 3). Самые корот-

кие связи Pu–O ( $2.322$  и  $2.360 \text{ Å}$ ) отвечают монодентатно координированным анионам, самые длинные ( $2.420$  и  $2.478 \text{ Å}$ ) – бидентатно связанному глутарат-иону, а связь с кислородом молекулы воды ( $2.412 \text{ Å}$ ) имеет промежуточную длину. Все геометрические параметры анионов  $glu^{2-}$  ( $d_{\text{CC}}$  для них равно  $4.64 \text{ Å}$ ) хорошо согласуются с таковыми в структурах I, II и других соединений U(VI), содержащих глутарат-ионы с ТКЛ  $Q^{21}$  [26, 28] или  $Q^{02}$  [27, 29]. В кристаллах III комплекс  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ , которому отвечает КХФ  $AQ^{21}M^1$ , где  $A = \text{PuO}_2^{2+}$ ,  $Q^{21} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ , а  $M^1 = \text{H}_2\text{O}$ , имеет 3D-структуру (рис. 4). Отметим, что структура III представляет собой два взаимопроникающих (или переплетенных) каркаса [30]. Оба 3D-каркаса идентичны по составу и строению (рис. 4) и подобно классическому аналогу – структуре куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  [31], который тоже состоит из двух

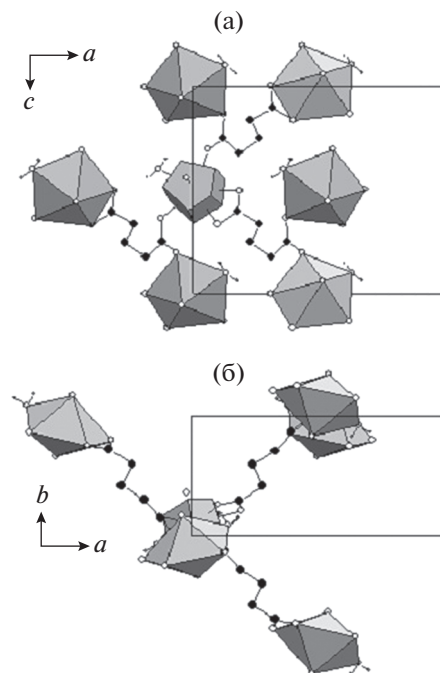


**Рис. 2.** Строение фрагмента слоя  $[(AnO_2)_2(glu)_3]^{2-} c$  КХФ  $A_2Q_3^{02}$  в структурах кристаллов **I** (а, б) и **II** (в, г). В каждом случае показаны две взаимно перпендикулярных проекции.

одинаковых взаимопроникающих каркасов, не имеют общих атомов.

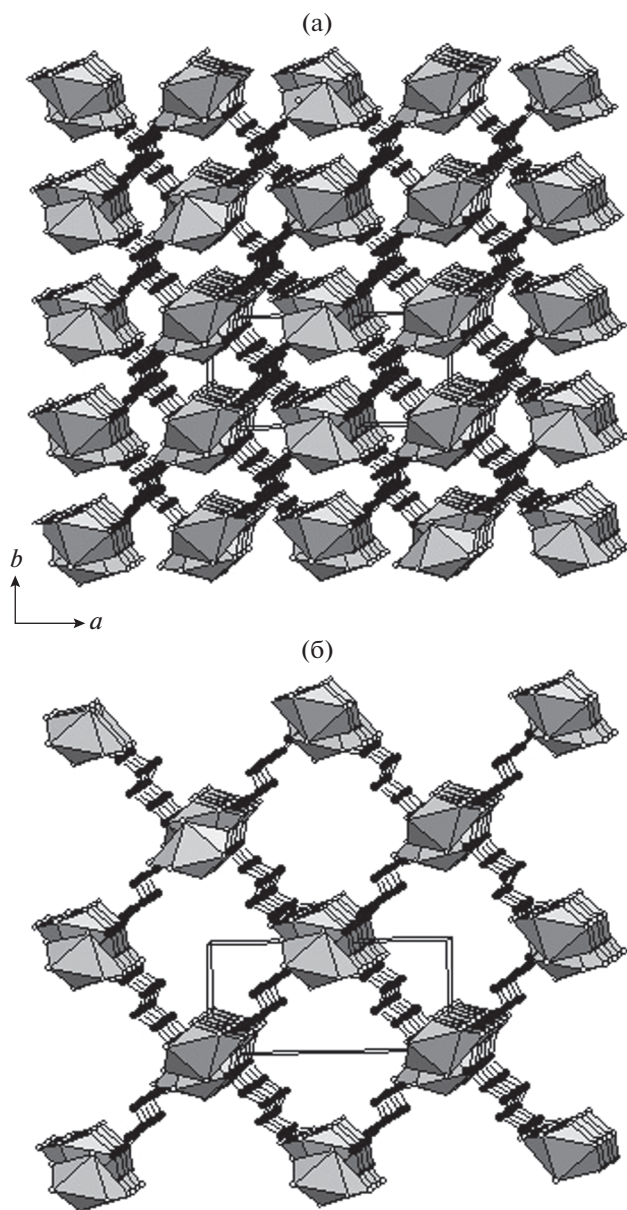
Отметим, что КХФ  $AQ^{21}M^1$  имеют уранилглутаратные комплексы и в структурах кристаллов  $[UO_2(glu)(Meur)]$  (**IV**) {YEDFIZ} [28],  $[UO_2(glu)(s-Dmur)]$  (**V**) {QUBQIP} [26] и  $[UO_2(glu)(Aa)]$  (**VI**) {YEDJID} [28], где *Meur* = N-метилкарбамид, *s-Dmur* = N,N'-диметилкарбамид, *Aa* = ацетамид. Хотя **III–VI** имеют однотипный стехиометрический состав  $[AnO_2(glu)(L)]$  и одинаковую КХФ  $AQ^{21}M^1$ , они являются топологическими изомерами. Следствием изомерии является разная размерность (3D для **III** и 1D для **IV–VI**) комплексов  $[AnO_2(glu)(L)]$ . Согласно [32] топологическая изомерия комплексов с идентичной КХФ обусловлена изменением числа ( $C_p^N$ ) соседних атомов металла *An*, связанных с базисным атомом всеми мостиковыми лигандами первой ( $N = 1$ ), второй ( $N = 2$ ) и последующих координационных сфер. Значения  $C_p^1, C_p^2, \dots, C_p^N$ , которые характеризуют координационную последовательность  $\{N_k\}$  некоторого полимерного комплекса [33], можно установить на основе кристаллоструктурных данных с помощью комплекса TOPOS-InterMol. Согласно полученным результатам, для первых пяти координационных сфер атома *An* комплексов  $[AnO_2(glu)(L)]$  координационная последовательность  $N_5$  для каркасной структуры **III** имеет вид {6, 24, 56, 106, 164}, а для топологически однотипных уранилглутаратных цепей в структурах **IV–VI** – {4, 4, 4, 4, 4}.

Так как в **III** (в отличие от **I** и **II**) удалось локализовать позиции всех атомов H, то для структуры **III** возможен анализ невалентных взаимодей-



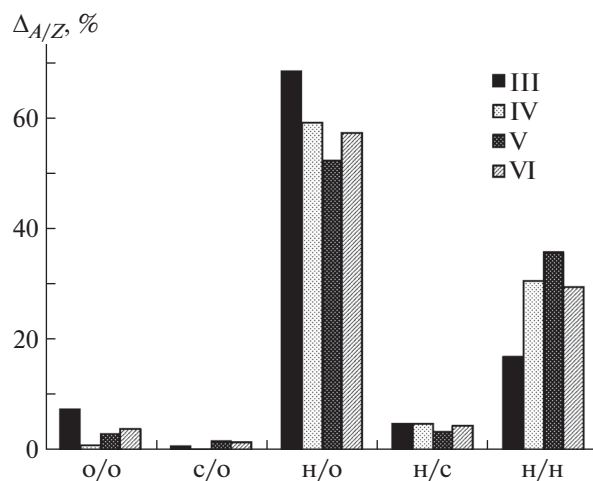
**Рис. 3.** Две взаимно перпендикулярные проекции фрагмента структуры **III** вдоль [010] (а) и [001] (б). Фрагмент включает в себя базисный атом Pu (показан его ПВД в виде пентагональной призмы), три связанных с ним глютарат-иона и координированные ими шесть атомов Pu (изображены их КП в виде пентагональной бипирамиды), отвечающие  $C_p^1 = 6$ . Черные кружки – атомы углерода, светлые – кислорода. Для упрощения указаны атомы H только молекул воды. Прямоугольники соответствуют элементарной ячейке **III**.

ствий методом молекулярных ПВД (ММПВД) [34, 35]. Полученные результаты показывают, что в **III** реализуется 5 из 10 теоретически возможных типов невалентных контактов (табл. 2). Сравнение данных для **III** с имеющимися результатами ММПВД для **IV–VI** [26, 28] свидетельствует (рис. 5, табл. 3), что основной вклад в связывание двух каркасов в структуре **III** вносят водородные связи, поскольку на контакты H/O приходится почти 70% общей площади поверхности молекулярного ПВД, тогда как в **IV–VI**  $\Delta_{H/O}$  существенно ниже ( $\approx 53–60\%$ ). Кроме того, в **III** почти на 5% увеличен вклад дисперсионных взаимодействий O/O, хотя значительно понижен парциальный вклад дисперсионных взаимодействий H/H ( $\Delta_{H/H} \approx 17\%$ ), на которые в **IV–VI** приходится  $\sim 30–36\%$ . Заметим, что из-за наличия атомов азота в составе *L* в структурах **IV–VI** имеются также взаимодействия типа N/O, H/N, N/N и C/N, суммарный парциальный вклад которых в площадь молекулярных ПВД составляет  $\sim 2–3\%$ . Имеющиеся данные показывают, что самые короткие межмолеку-



**Рис. 4.** Строение 3D-комплекса  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  в структуре **III**: (а) проекция структуры вдоль  $[001]$ , включающая в себя атомы обоих кристаллографически идентичных взаимопроникающих каркасов; (б) для той же самой проекции оставлены атомы, входящие в состав только одного из двух каркасов. В обоих случаях для упрощения рисунков атомы водорода не показаны. Черные кружки – атомы С, светлые – атомы О. Для атомов Рu указаны КП в виде пентагональной бипирамиды.

кулярные контакты ( $1.91 \text{ \AA}$ ) между двумя независимыми каркасами в **III** отвечают водородным связям  $\text{Pu}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{C}$  между одним из атомов водорода молекулы воды, координированной атомом Рu одного каркаса  $[\text{PuO}_2(\text{glu})(\text{H}_2\text{O})]$ , и атомом кислорода глутарат-иона соседнего каркаса.



**Рис. 5.** Гистограмма со значениями частичных вкладов ( $\Delta A/Z$ ) для межмолекулярных контактов в структурах кристаллов **III–VI**.

Отметим, что для комплексов  $[(\text{UO}_2)_2(\text{glu})_3]^{2-}$  с КХФ  $\text{A}_2\text{Q}_3^{02}$  в структурах кристаллов также характерна топологическая изомерия. По имеющимся данным одним из факторов, влияющих на “выбор” топологии комплекса, является природа катионов  $R$ , компенсирующих отрицательный заряд комплексного аниона. Так, графитоподобные слои, для которых координационная последовательность  $N_5$  имеет вид  $\{3, 6, 9, 12, 15\}$ , реализуются в изученных структурах **I** и **II**, содержащих в качестве  $R$  ионы гуанидиния. В то же время в кристаллах, содержащих ионы аммония (структуры  $\{\text{OQOGIM}\}$  и  $\{\text{OQOGOS}\}$  [27]) или дикатионы 4,4'-бипиридиния ( $\{\text{RERQUB}\}$  [5]), также образуются 2D-комплексы, но уже с  $N_5$   $\{3, 6, 12, 20, 28\}$ . Недавно было обнаружено, что при  $R = \text{Na}$   $\{\text{VECVUX}\}$  [10] комплексы  $[(\text{UO}_2)_2(\text{glu})_3]^{2-}$  имеют не 2D, а 3D-структуру, в которой для атомов урана  $N_5$  имеет вид  $\{3, 6, 12, 24, 35\}$ . По-видимому, можно ожидать, что со временем будут выявлены и другие топологические изомеры глутаратсодержащих комплексов актинидов с КХФ  $\text{A}_2\text{Q}_3^{02}$  и  $\text{AQ}^{21}\text{M}^1$ .

В ИК-спектре **I** присутствуют характерные полосы, отвечающие колебаниям ионов уранила [36, 37], гуанидиний- [38] и глутарат-ионов [39] и молекул воды (табл. 4). Частоты колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  глутарат-ионов проявляются при  $1671$  и  $1531 \text{ cm}^{-1}$ . Симметричные колебания  $\nu_s(\text{COO})$  наблюдаются при  $1452$ – $1412 \text{ cm}^{-1}$ . Валентным антисимметричным колебаниям ионов уранила отвечает частота  $922 \text{ cm}^{-1}$ , симметричным – слабое поглощение при  $843 \text{ cm}^{-1}$ .

**Таблица 2.** Основные длины связей и величины валентных углов в структурах  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $[\text{PuO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (III)

I				
Гексагональные бипирамиды $\text{UO}_8$				
Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
U1–O1	1.754(7)	22.35	O1–U1–O2	179.4(3)
U1–O2	1.768(7)	21.28	O5–U1–O6	51.9(2)
U1–O5	2.476(7)	9.19	O5–U1–O9	66.7(2)
U1–O6	2.486(7)	9.28	O9–U1–O10	52.81(19)
U1–O9	2.448(6)	9.42	O10–U1–O11	67.01(19)
U1–O10	2.449(6)	9.28	O11–U1–O12	53.0(2)
U1–O11	2.412(6)	9.81	O6–U1–O12	68.6(2)
U1–O12	2.466(6)	9.39		
U2–O3	1.743(7)	22.08	O3–U2–O4	178.4(3)
U2–O4	1.787(7)	21.52	O7–U2–O8	53.0(3)
U2–O7	2.492(7)	9.15	O8–U2–O14	66.5(2)
U2–O8	2.443(8)	9.53	O13–U2–O14	53.2(2)
U2–O13	2.402(6)	10.14	O13–U2–O16	67.5(2)
U2–O14	2.461(6)	9.16	O15–U2–O16	51.72(19)
U2–O15	2.496(6)	9.21	O7–U2–O15	69.1(2)
U2–O16	2.480(6)	9.20		
Глутарат-анион				
Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град}$
C3–O5	1.244(12)		O5–C3–O6	119.8(10)
C3–O6	1.263(12)		O5–C3–C4	120.2(9)
C3–C4	1.534(15)		O6–C3–C4	119.7(9)
C4–C5	1.539(17)		C3–C4–C5	109.4(9)
C5–C6	1.501(12)		C4–C5–C6	112.8(10)
C6–C7	1.506(14)		C5–C6–C7	114.0(10)
C7–O7	1.288(10)		C6–C7–O7	123.9(10)
C7–O8	1.274(13)		C6–C7–O8	117.6(10)
			O7–C7–O8	118.5(10)
II				
Гексагональные бипирамиды $\text{NpO}_8$				
Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Np1–O1	1.840(2)	21.17	O1–Np1–O2	178.84(10)
Np1–O2	1.857(2)	21.65	O5–Np1–O6	51.06(7)
Np1–O5	2.550(2)	9.27	O10–Np1–O9	51.86(7)
Np1–O6	2.531(2)	9.42	O11–Np1–O12	51.36(7)
Np1–O9	2.520(2)	9.68	O5–Np1–O9	69.84(7)
Np1–O10	2.499(2)	9.82	O11–Np1–O6	68.51(7)
Np1–O11	2.511(2)	9.67	O10–Np1–O12	67.72(7)
Np1–O12	2.538(2)	9.27		
Np2–O3	1.837(2)	21.47	O3–Np2–O4	178.50(10)
Np2–O4	1.849(3)	21.61	O7–Np2–O8	51.04(7)

Таблица 2. Окончание

II				
Гексагональные бипирамиды $\text{NpO}_8$				
Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Np2–O7	2.546(2)	9.36	O14–Np2–O13	51.98(7)
Np2–O8	2.552(2)	9.17	O15–Np2–O16	51.07(7)
Np2–O13	2.516(2)	9.65	O7–Np2–O13	70.53(7)
Np2–O14	2.503(2)	9.85	O8–Np2–O16	68.03(7)
Np2–O15	2.581(2)	8.92	O14–Np2–O13	67.77(7)
Np2–O16	2.504(2)	9.93		
Глутарат-анион				
Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град}$
C1–O5	1.272(3)		O5–C1–O6	119.4(3)
C1–O6	1.264(3)		O5–C1–C2	119.4(3)
C1–C2	1.506(4)		O6–C1–C2	120.7(3)
C2–C3	1.532(4)		C1–C2–C3	112.9(3)
C3–C4	1.534(4)		C2–C3–C4	113.1(3)
C4–C5	1.510(4)		C3–C4–C5	111.9(2)
C5–O7	1.275(4)		C4–C5–O7	119.2(3)
C5–O8	1.258(4)		C4–C5–O8	120.6(3)
			O7–C5–O8	120.2(3)
III				
Пентагональная бипирамида $\text{PuO}_7$				
Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Pu1–O1	1.741(9)	21.60	O1–Pu1–O2	179.3(4)
Pu1–O2	1.732(10)	22.36	O3–Pu1–O4	53.0(5)
Pu1–O3	2.420(10)	10.33	O3–Pu1–O6	79.8(3)
Pu1–O4	2.478(6)	9.45	O4–Pu1–O5	78.3(5)
Pu1–O5	2.322(10)	12.34	O5–Pu1–O7	72.9(3)
Pu1–O6	2.360(9)	12.38	O6–Pu1–O7	76.3(3)
Pu1–O7	2.412(9)	10.60		
Глутарат-анион				
Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град}$
C1–O3	1.281(15)		O3–C1–O4	119.0(13)
C1–O4	1.25(2)		O3–C1–C2	119.1(13)
C1–C2	1.52(2)		O4–C1–C2	121.8(12)
C2–C3	1.53(2)		C1–C2–C3	111.9(11)
C3–C4	1.53(2)		C2–C3–C4	114.7(11)
C4–C5	1.52(2)		C3–C4–C5	115.1(13)
C5–O5	1.257(15)		C4–C5–O5	118.8(12)
C5–O6	1.259(15)		C4–C5–O6	119.1(12)
			O5–C5–O6	122.1(13)

\*  $\Omega$  – телесный угол (в процентах от полного телесного угла  $4\pi$  стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.



**Таблица 3.** Характеристики межмолекулярных (межкаркасных) взаимодействий в структуре [PuO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (III) с позиций ММПВД\*

Контакт A/Z	$k_{AZ}$	$d, \text{Å}$	$S_{ij}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
O/O	8	3.32–4.04	11.15	7.59
C/O	6	3.67–3.86	1.45	0.99
H/O	46	1.91–4.02	101.68	69.20
H/C	10	2.74–3.76	7.37	5.02
H/H	24	2.60–4.02	25.29	17.21
сумма	94	1.91–4.04	146.94	100.00

\*  $k_{AZ}$  – общее число всех граней молекулярного ПВД, ранг которых равен 0;  $d$  – диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z;  $S_{AZ}$  – общая площадь всех граней нулевого ранга у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества;  $\Delta_{AZ}$  – парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра  $^0S = \sum S_{AZ}$  молекулярного ПВД.

**Таблица 4.** Отнесение полос поглощения в ИК-спектре (CN<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] · 4H<sub>2</sub>O (I)

Волновые числа, см <sup>-1</sup>	Отнесение
605 сл. } 704 сл. }	$\delta$ (COO)
748 сл.	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
843 сл.	$\nu_s$ (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )
922 с.	$\nu_{as}$ (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )
1002 сл. } 1069 сл. } 1158 сл. }	$\nu$ (CCC)
1225 сл.	$\tau$ (CH <sub>2</sub> )
1322 сл.	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )
1355 сл.	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1412 ср. } 1426 ср. } 1452 с. }	$\nu_s$ (COO)
1531 с.	$\nu_{as}$ (COO)
1671 с.	$\nu_{as}$ (COO), $\delta$ (H <sub>2</sub> O)
2852 ср. } 2920 ср. } 2960 ср. }	$\nu$ (CH)
3176 с.	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
3370 с. } 3422 с. }	$\nu$ (H <sub>2</sub> O)

Примечание. с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

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 № АААА-А18-118040590105-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su J., Chen J.* MOFs of Uranium and the Actinides // Lanthanide Metal-Organic Frameworks. Structure and Bonding / Ed. Cheng P. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014. V. 163. P. 265. [https://doi.org/10.1007/430\\_2014\\_1](https://doi.org/10.1007/430_2014_1).
2. *Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volklinger C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.038>
3. *Wang Kai-Xue, Chen Jie-Sheng* // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. № 7. P. 531. <https://doi.org/10.1021/ar200042t>
4. *Borkowski L.A., Cahill C.L.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 2241. <https://doi.org/10.1021/cg060329h>.
5. *Borkowski L.A., Cahill C.L.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 2248. <https://doi.org/10.1021/cg060330g>
6. *Andrews M.B., Cahill C.L.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cr300202a>
7. *Kerr A.T., Cahill C.L.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5634. <https://doi.org/10.1021/cg2011869>
8. *Thuéry P., Harrowfield J.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8093. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01323>
9. *Thuéry P., Harrowfield J.* // Cryst. Eng. Commun. 2016. V. 18. № 21. P. 3905. <https://doi.org/10.1039/C6CE00603E>
10. *Zehnder R.A., Boncella J.M., Cross J.N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 10. P. 5568. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01165>
11. *Bai Zhuanling, Wang Yanlong, Li Yuxiang et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 13. P. 6358. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00930>
12. *Серезжкин В.Н., Артемьева М.Ю., Серезжкина Л.Б., Михайлов Ю.Н.* // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1106.
13. *Серезжкин В.Н., Медведков Я.А., Серезжкина Л.Б., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978.
14. *Серезжкин В.Н., Рогалева Е.Ф., Шилова М.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1289.
15. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
16. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2017.
17. *Серезжкин В.Н., Григорьев М.С., Федосеев А.М. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 3. С. 217.
18. SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
19. *SADABS.* Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2008.
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

21. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
23. *Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97.
24. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 3.
25. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 3. С. 193.
26. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Манаков Н.В., Сережкин В.Н.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 406.
27. *Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. et al.* // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 644.
28. *Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. et al.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 53.
29. *Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Serezhkin V.N.* // Polyhedron. 2018. V. 141. P. 147.
30. *Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Рангтан С.* Новая геометрия для новых материалов. М.: Физматлит, 2010. 264 с.
31. *Уэллс А.* // Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 1. М.: Мир, 1987. С. 157.
32. *Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Вологжанина А.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 8. С. 1835.
33. *O'Keeffe M.* // Z. Kristallogr. 1995. V. 210. S. 905.
34. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597.
35. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 2878.
36. *Nakamoto K.* Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, B. New York, Wiley, 2009.
37. *McGlynn S.P., Smith J.K.* // J. Mol. Spectrosc. 1961. V. 6. P. 164.
38. *Drozd M.* // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 136. № 1. P. 20.
39. *Arjunan V., Marchewka M.K., Raj Arushma et al.* // Spectrochim. Acta. A. 2015. V. 135. P. 540.