

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

© В. Н. Сerezкин*^а, М. С. Григорьев^б, А. М. Федосеев^б,
Н. А. Буданцева^б, Л. Б. Сerezкина^а

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

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

Получена 07.05.2018, после доработки 07.05.2018, принята к публикации 22.05.2018

УДК 548.736

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

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

DOI: 10.1134/S003383111903002X

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

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

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

Экспериментальная часть

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

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

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

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

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

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

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

Результаты и обсуждение

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

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

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

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

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

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

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

Общей особенностью комплексов $[AnO_2 \cdot (C_6H_4FCOO)_3]^-$, которая видна и на рис. 1, является значительный поворот фторбензольного цикла (Fbz) вокруг одинарной связи Fbz–COO[−]. В связи с этим отметим, что в кристаллах бензойной кислоты Vz–COOH диэдрический угол (λ) между плоскостями, проходящими через атомы С бензольного цикла (Vz) и атомы С и О карбоксильной группы, близок к нулю. В частности, по данным для кристаллов {BENZAC02} [22], {BENZAC11} [23] и {BENZAC18} [24] соответственно в бензойной кислоте $\lambda \approx 1.0, 0.7$ и 3.9° . В фигурных скобках здесь и далее указан код структуры в Кембриджской базе данных [25]. В то же время в пяти кристаллографически разных бензоатсодержащих комплексах $[UO_2(L)_3]^-$, содержащихся в структурах кристаллов $Na[UO_2 \cdot (C_6H_5COO)_3] \cdot 2H_2O$ {QQQFMA01} [6], $Na[UO_2 \cdot (C_6H_5COO)_3] \cdot C_6H_5COOH \cdot 2H_2O$ {RACRES} [7] и

$K_{11}[(UO_2)_{23}(H_2O)_{18}(C_6H_5COO)_{57}] \cdot 7H_2O$ {AXUXAT} [8], величина λ для 11 разных бензоат-ионов увеличена в среднем до 10° . Таким образом, координация бензоат-ионов ионами уранила сопровождается заметным увеличением (примерно на 10°) угла λ . Похожий эффект наблюдается и в случае 2-фторбензоат-ионов. При этом в кристаллах 2-фторбензойной кислоты (по данным для {FBENZA01} [26] и {FBENZA02} [27]) из-за наличия атомов фтора величина λ увеличена до 10.6 и 10.2° . А в изученных кристаллах I–III в среднем $\lambda = 30.1(3)^\circ$, то есть координация 2-фторбензоат-ионов к ионам AnO_2^{2+} почти в три раза увеличивает угол поворота цикла Fbz вокруг одинарной связи Fbz–COO[−].

Кратчайшее расстояние между атомами Н соседних карбоксилат-ионов, которые входят в состав одного комплекса $[UO_2(L)_3]^-$, сравнительно велико (≈ 6 Å). Поэтому поворот Vz или Fbz циклов вокруг

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

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

^a k_{AZ} – общее число всех граней ПВД типа A/Z с рангом, равным 0; d – диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z, S_{AZ} – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра ${}^0S = \sum S_{AZ}$ (указан в нижней строке) молекулярного ПВД.

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

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

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

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

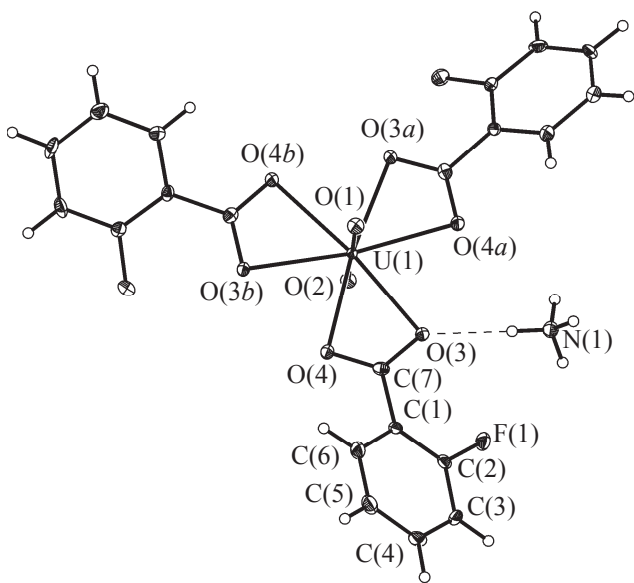


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$ (I). Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%.

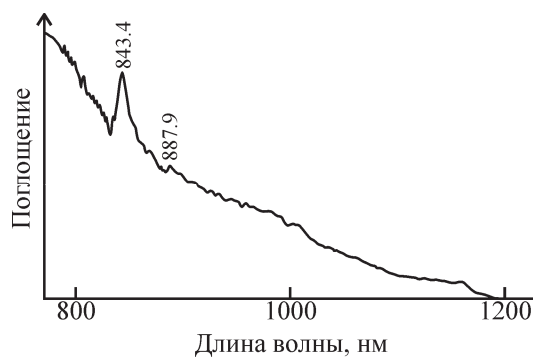


Рис. 2. Фрагмент электронного спектра поглощения $\text{NH}_4[\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$.

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

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

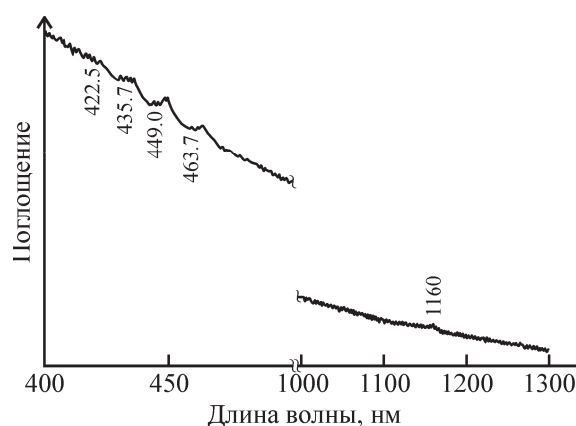


Рис. 3. Фрагмент электронного спектра поглощения $\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$.

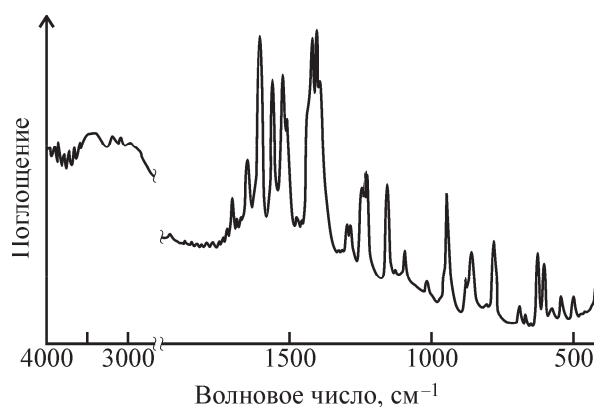


Рис. 4. ИК спектр $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{FCOO})_3]$.

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

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

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

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

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

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

Список литературы

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