

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА СУКЦИНАТА УРАНИЛА С ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И НОВОГО ПОЛИМОРФА МОНОГИДРАТА СУКЦИНАТА УРАНИЛА

© 2021 г. В. Н. Серезжкин^{а, *}, М. С. Григорьев^б, Е. Ф. Рогалева^а, Л. Б. Серезжкина^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

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

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 08.12.2020, после доработки 17.02.2021, принята к публикации 24.02.2021

Осуществлены синтез, ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ (**I**) и новой модификации $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**II**), где $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ – сукцинат-ионы, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – изоникотиновая кислота. Структура **I** образована цепями, в которых сукцинат-ионы играют роль мостиковых лигандов Q^{02} и B^2 , а молекулы изоникотиновой кислоты, находящиеся в виде цвиттер-иона, являются монодентатными лигандами M^1 . Цепям **I** отвечает кристаллохимическая формула $\text{AQ}_{0,5}\text{B}_{0,5}^2\text{M}^1_2$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, Q^{02} и $\text{B}^2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. С позиций правила 18 электронов в соединениях уранила объяснены причины изменения типа координации половины сукцинат-ионов в **I** от характерного Q^{02} до редкого B^2 . Структуре **II**, как и двум уже известным модификациям, соответствует кристаллохимическая формула AQ^4M^1 , где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$. На примере полиморфов моногидрата сукцината уранила выяснено, что подобно полиморфам кремнезема химически идентичные 3D уранилсодержащие каркасы могут различаться как топологией (реконструктивные изомеры), так и симметрией каркаса (деформационные изомеры). Установлено, что новая γ -форма **II** в области ≈ 180 К обратимо превращается в уже известную низкотемпературную β -модификацию. С помощью полиэдров Вороного–Дирихле показано, что имеющиеся данные для четвертого полиморфа $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, зарегистрированного в CSD как {SUCCUR02}, являются ошибочными.

Ключевые слова: уранил, сукцинаты, полиморфизм, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831121040055

ВВЕДЕНИЕ

Сукцинатсодержащие соединения U(VI) относятся к классу уранорганических координационных полимеров, которые сравнительно активно изучаются в последние десятилетия [1–11]. Недавно было установлено, что сукцинат-ионы ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} = \text{suc}^{2-}$), которые принадлежат к гомологическому ряду дианионов $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2]^{2-}$ алифатических дикарбоновых кислот, могут проявлять 10 топологически разных типов координации к атомам f -металлов [12]. Имеющиеся данные свидетель-

ствуют о том, что даже при одинаковом отношении $\text{suc}^{2-} : \text{UO}_2^{2+}$ возникающие полимеры из-за топологической изомерии могут различаться размерностью (1D, 2D или 3D) и строением образующихся уранилсукцинатных комплексов. Выяснилось также, что в некоторых системах $\text{UO}_2(\text{suc})-\text{L}-\text{H}_2\text{O}$, где L – электронейтральный азотсодержащий лиганд (в частности, карбамид [10] или N,N-диэтилацетамид [11]), в структуре образующихся кристаллов состава $\text{UO}_2(\text{suc}) \cdot n\text{L}$ (без учета кристаллизационных молекул воды) сосуществуют два типа комплексов U(VI), образование которых можно рассматривать

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

Параметр	I	II
Химическая формула	UO ₂ (C ₄ H ₄ O ₄)(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂	UO ₂ (C ₄ H ₄ O ₄)(H ₂ O)
Сингония, пространственная группа, <i>Z</i>	Триклинная, <i>P</i> -1, 2	Ромбическая, <i>Pnna</i> , 4
<i>a</i> , Å	7.5962(2)	9.4997(6)
<i>b</i> , Å	9.7100(3)	10.8501(6)
<i>c</i> , Å	13.3907(4)	7.5846(4)
α , град	103.813(2)	90.0
β , град	94.898(2)	90.0
γ , град	108.853(2)	90.0
<i>V</i> , Å ³	893.36(5)	781.77(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.351	3.434
μ , мм ⁻¹	9.147	20.762
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)
Излучение, λ , Å		MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.18 × 0.16 × 0.12	0.10 × 0.08 × 0.06
θ_{\max} , град	30.000	34.994
Область <i>h, k, l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	26280/17597, 0.0335/15843	14480/1721, 0.0280/1155
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	
Число уточняемых параметров	263	59
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0205P)^2 + 0.4545P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0124P)^2 + 0.7484P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:		
<i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0519	0.0292
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0260	0.0154
<i>S</i>	1.048	1.009
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, е/Å ³	1.458/-0.909	0.746/-1.657

как результат диспропорционирования по схеме $3\text{UO}_2(\text{suc}) \cdot n\text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})_x]^{2+} + [(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3]^{2-} + (3n - x)\text{L}$.

В процессе исследования фазовых равновесий в системе UO₂(suc)-L-H₂O, где L – пиридин-4-карбоновая (изоникотиновая – C₆H₅NO₂) кислота, нами были впервые получены кристаллы UO₂(C₄H₄O₄)(C₆H₅NO₂)₂ (**I**), исследованию строения которых посвящена данная работа. Одновременно в работе приведены характеристики новой модификации UO₂(C₄H₄O₄)(H₂O) (**II**), кристаллы которой были

получены в одном из экспериментов при попытке синтеза гетеролигандного сукцината-оксалатного комплекса уранила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов **I**. Изоникотиновую кислоту C₆H₅NO₂ (0.26 г, 2.11 ммоль) растворяли в 50 мл дистиллированной воды и приливали к горячему раствору янтарной кислоты (0.25 г, 2.11 ммоль в 6 мл воды). Затем добавляли оксид урана(VI) (0.20 г,

Таблица 2. Основные геометрические параметры КП атомов U(VI)

Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
[UO ₂ (suc)(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂] (I)				
Пентагональная бипирамида UO ₇				
U1–O1	1.766(3)	21.32	O1U1O2	178.13(15)
U1–O2	1.763(3)	21.69	O3U1O4	52.50(8)
U1–O3	2.473(3)	9.63	O3U1O7	78.01(10)
U1–O4	2.454(3)	9.40	O4U1O9	71.27(9)
U1–O5	2.276(3)	13.19	O5U1O7	81.38(11)
U1–O7	2.310(3)	13.10	O5U1O9	77.28(10)
U1–O9	2.367(3)	11.66		
[UO ₂ (suc)(H ₂ O)] (II)				
Пентагональная бипирамида UO ₇				
U1–O1	1.761(2) (×2)	21.73	O1U1O1	179.00(13)
U1–O2	2.391(2) (×2)	11.38	O3U1O2	71.90(6) (×2)
U1–O3	2.385(2) (×2)	11.46	O2U1O2	74.04(9)
U1–O1w	2.441(3)	10.87	O3U1O4	71.09(4) (×2)

^aΩ – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

0.70 ммоль) и нагревали полученную смесь на кипящей водяной бане до полного растворения. Исходное мольное соотношение реагентов составляло 3 : 3 : 1, pH раствора был равен 4. Через 7–9 дней выделялись игольчатые монокристаллы желтого цвета состава UO₂(suc)(C₆H₅NO₂)₂ (найдено, %: U 37.00; вычислено, %: U 37.66), выход 49%.

Синтез кристаллов II. К смеси оксида урана(VI) (0.20 г, 0.70 ммоль), янтарной кислоты (0.17 г, 1.40 ммоль), щавелевой кислоты (0.06 г, 0.70 ммоль) и гидрохлорида гидроксилamina NH₂OH·HCl (0.02 г, 0.35 ммоль) добавляли 8 мл дистиллированной воды и 2 мл ацетонитрила. Полученную суспензию помещали в автоклав на 30 ч при температуре 140°C. Мольное соотношение исходных веществ составляло 1 : 2 : 1 : 0.5. В результате были получены кристаллы желтого цвета состава UO₂(suc)(H₂O) (найдено, %: U 59.29; вычислено, %: U 58.91), выход 52%.

ИК спектроскопия. ИК спектры исследуемых веществ в виде таблеток с KBr были сняты на Фу-

рье-спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [13]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ TWINABS [14] для I и SADABS [15] для II. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [17]) по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Структура I определена с использованием двойникового кристалла; вклад второго домена, повернутого относительно первого на 180° вокруг направления [001], составил 0.5375(4).

Атомы водорода групп CH₂, CH и NH размещены в геометрически вычисленных позициях с U_H = 1.2U_{экр}(N, C). Атом водорода молекулы воды в структуре II локализован из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнен с

Таблица 3. Предположительное отнесение полос поглощения в ИК спектрах $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})]$ (II)

I		II	
Волновое число, см^{-1} ^a	Отнесение ^б	Волновое число, см^{-1} ^a	Отнесение
3436 сл.	$\nu(\text{NH})$	3328 с., ш.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3109 ср.	$\nu(\text{CH})_{\text{inic}}$	2961 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
3083 ср.	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{suc}}$	2943 с.	
3054 ср.			
1663 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{inic}}$	1620 – 1490 с., ш	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \delta(\text{H}_2\text{O})$
1638 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{suc}}$	1427 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}), \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$
1451 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{suc}}$	1393 с.	
1414 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{suc}}, \nu(\text{CC})_{\text{inic}}$	1384 с.	
1382 с.		1297 с.	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{CH}_2)$
1348 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{suc}},$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{inic}}$	1232 ср.	
1310 ср.	$\nu(\text{CO})_{\text{suc}}, \delta(\text{CH}_2)$	1190 с.	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$
1232 ср.		1109 сл.	
1209 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}, \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$	1072 сл.	
1140 ср.		995 ср.	$\nu(\text{CC})$
1076 ср.		973 ср.	
1057 ср.	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$	949 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
1036 сл.		937 с.	
1001 ср.			
964 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}$	891 ср.	$\nu(\text{CC})$
936 ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	862 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
911 с.			
883 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}, \delta(\text{CH})_{\text{ip}}$	689 ср.	$\gamma(\text{COO})$
866 ср.			
856 ср.			
838 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$	670 ср.	$\omega(\text{CH}_2)$
803 ср.	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$	594 ср.	$\rho(\text{CH}_2)$
769 с.			
683 с.	$\gamma(\text{COO})_{\text{suc}}, \delta(\text{CC})_{\text{oop}}$	565 ср.	$\delta(\text{CCC})$
549 ср.	$\delta(\text{CCC})_{\text{suc}}, \delta(\text{CC})_{\text{ring}}$		
528 сл.	$\delta_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{inic}}$		

^a Интенсивность полос: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, ш. – широкая.

^б inic – изоникотиновая кислота, suc – сукцинат-ион. Колебания: δ_{ip} – деформационное плоскостное, δ_{oop} – деформационное внеплоскостное.

Таблица 4. Некоторые характеристики полиморфов [UO₂(suc)(H₂O)]^a

Форма	Пространственная группа	Параметры ячейки <i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>V_U</i> , Å ³	Ss(U)	КТТ	Рефкод
α	<i>Pbcn</i>	7.583(2); 9.491(3); 10.890(3)	783.8	9.12	C ₂	4 ⁵ 5 ²	SUCCUR
β ^b	<i>P2₁/n</i>	7.5720(5); 10.7786(8); 9.5090(6)	776.0	9.13	C ₁	4 ⁵ 5 ²	SUCCUR01
γ	<i>Pnna</i>	9.4997(6); 10.8501(6); 7.5846(4)	781.8	9.21	C ₂	4 ⁵ 5 ²	Данная работа
х	<i>Ama2</i>	10.8569(14); 9.5114(12); 7.5892(10)	783.7	11.76	C _S	3 ² 4 ⁵	SUCCUR02

^a*V* – объем элементарной ячейки; *V_U* – объем ПВД атома U; Ss(U) – симметрия позиции атома U; КТТ – комбинаторно-топологический тип ПВД атома U. В символе КТТ числа в строке указывают число вершин (или ребер) у грани, а надстрочные индексы указывают общее число таких граней.

^bДля β-модификации угол β = 90.773(5)°.

U_H = 1.5*U_{эkv}*(O) и ограничением расстояния O–H и угла H–O–H.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры полиэдров атомов урана – в табл. 2. Координационные числа (КЧ) всех атомов рассчитывали по методу пересекающихся сфер [18]. Координаты атомов и величины температурных параметров в структурах **I** и **II** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2044442 и 2044443.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектре **I** присутствуют полосы поглощения, соответствующие характеристическим колебаниям ионов UO₂²⁺ [19], suc²⁻ [20] и молекул изоникотиновой кислоты [21, 22] (табл. 3). Поскольку группы COO входят в состав как suc²⁻, так и молекул изоникотиновой кислоты, а области их поглощения в ИК диапазоне перекрываются, то разделить однозначно валентные колебания ν(COO) на отвечающие колебаниям C₄H₄O₄²⁻ и C₆H₅NO₂ не представляется возможным. Появление полосы ν(NH) при 3436 см⁻¹ обусловлено нахождением изоникотиновой кислоты в структуре **I** в виде цвиттер-иона. О координации молекул изоникотиновой кислоты через атом кислорода карбоксильной группы свидетельствует понижение частоты колебания ν(C=O) до 1663 см⁻¹ в спектре комплекса по сравнению с поглощением при 1712 см⁻¹ в ИК спектре свободной кислоты [21]. Антисимметричному валентному

колебанию иона уранила отвечает дублет при 911 и 936 см⁻¹.

ИК спектр **II** содержит полосы колебаний ионов UO₂²⁺, suc²⁻ и молекул воды в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 3). Антисимметричное валентное колебание иона уранила (ν_{as}) наблюдается в виде дублета при 949 и 937 см⁻¹.

В структуре **I** все атомы занимают общие позиции 2*i* с симметрией C₁ = 1. Координационным полиэдром (КП) единственного независимого атома урана является пентагональная бипирамида UO₇, на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO₂²⁺. Три экваториальных атома кислорода принадлежат двум кристаллографически разным сукцинат-анионам, один из которых проявляет тип координации Q⁰², а другой – B². Согласно работам [23–25], символы Q и B (первые буквы слов quadridentate и bidentate) характеризуют общую дентатность лигандов, которая для сукцинат-анионов в структуре **I** равна соответственно четырем и двум. Сукцинат-ионы типа Q⁰² связаны с каждым атомом урана бидентатно, поэтому надстрочная цифра 2, указывающая общее число таких атомов металла, стоит во второй позиции. Каждый сукцинат-ион типа B² тоже связывает два атома урана, но с каждым из них он связан монодентатно, поэтому цифра 2 стоит в первой позиции надстрочного символа. В результате в **I** сукцинат-ион B² использует для связывания с атомами урана только один из двух атомов кислорода каждой карбоксильной группы (рис. 1). При этом атом кислорода, связанный с ураном, находится на расстоянии *d*(U–O) = 2.276(3) Å, тогда как для некоординированного атома кислорода той же карбоксильной группы

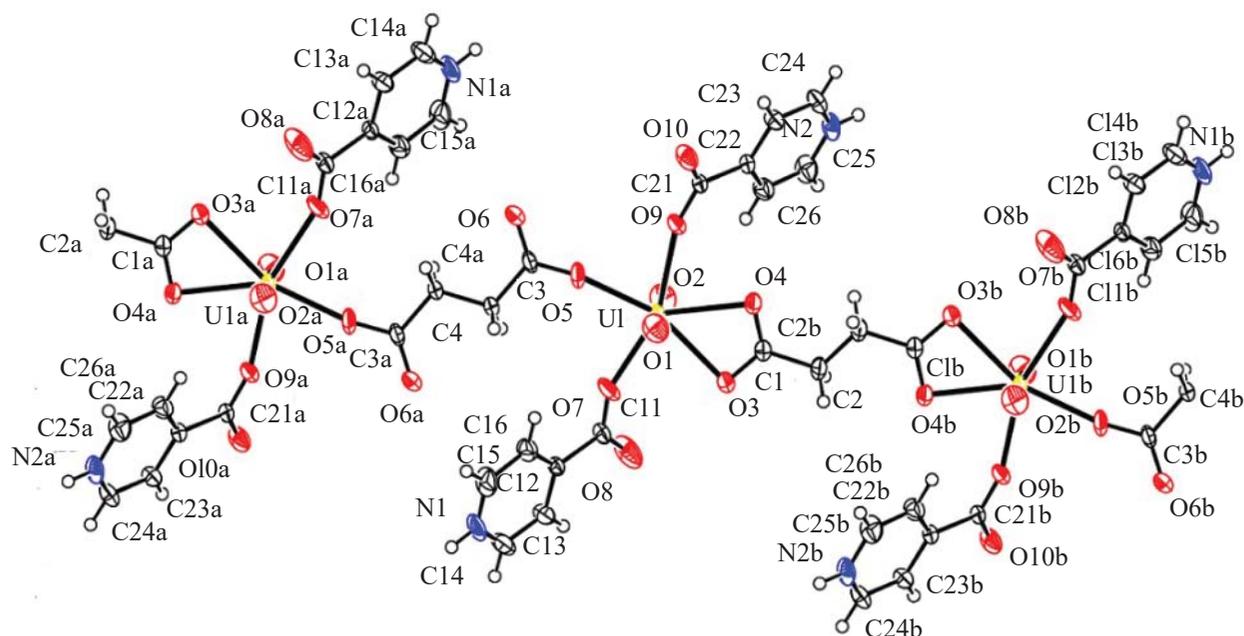


Рис. 1. Фрагмент уранилсукцинатной цепочки в структуре I.

$d(\text{U}-\text{O}) = 4.414(3) \text{ \AA}$. Несмотря на разную кристаллохимическую роль, оба типа сукцинат-ионов имеют одинаковую трансoidную ϕ^3 -конформацию (торсионные углы C–C–C равны 180°). Оставшиеся две позиции в экваториальной плоскости бипирамиды UO_7 занимают атомы кислорода двух кристаллографически независимых молекул изоникотиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, которые являются монодентатными лигандами M^1 и находятся в виде цвиттер-ионов. Обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов даны в соответствии с работами [23–25]. В структуре I атомы урана объединены сукцинат-ионами в бесконечные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$, которым отвечает КХФ $\text{AQ}_{0.5}^{\text{O}2}\text{B}_{0.5}^{\text{O}2}\text{M}_2^1$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{\text{O}2}$ и $\text{B}^2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (рис. 1).

Диоксокатионы UO_2^{2+} в структуре практически симметричны и линейны (расстояния $\text{U}=\text{O}$ равны $1.766(3)$ и $1.763(3) \text{ \AA}$, угол $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ равен $178.1(2)^\circ$). Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы в структуре, равен 9.08 \AA^3 и хорошо согласуется со средним значением $9.2(2) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9 [26].

Цепочки $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ в структуре I имеют такой же стехиометрический состав как и уранилсукцинатные цепочки в кристаллах $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), где $\text{L} = \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин [11], которым отвечает КХФ $\text{AQ}^{\text{O}2}\text{M}_2^1$. Однако в цепочках III все сукцинат-ионы проявляют характерный для них тип координации $\text{Q}^{\text{O}2}$, вследствие чего КЧ атомов U(VI) равно 8 (КП – гексагональная бипирамида), а не 7, как в I. Согласно полученным данным, уменьшение КЧ U(VI) до 7 обусловлено тем, что половина сукцинат-ионов в I проявляет тип координации B^2 , а не $\text{Q}^{\text{O}2}$. С учетом данных о структуре III возникает вопрос, почему в I для половины сукцинат-ионов изменяется тип координации (от характерного $\text{Q}^{\text{O}2}$ до очень редкого B^2) и снижается их дентатность (от 4 до 2), что приводит к уменьшению КЧ атомов урана от 8 до 7.

Как известно, атомы U(VI), химически связанные только с атомами кислорода, чаще всего образуют КП UO_n при $n = 6, 7$ или 8 [26–28]. Неоднократно отмечалось, что объем ПВД атомов U(VI) в комплексах UO_n практически не зависит от КЧ урана и в среднем равен $9.2(2) \text{ \AA}^3$ [26]. Постоянство объема ПВД рассматривается как следствие реализации атомами U(VI) устойчивой и однотипной электронной оболочки (предположительно $18 \bar{e}$). Основанное на этой гипотезе правило 18 элек-

тронов (далее для краткости **П-18**), позволяющее прогнозировать возможное КЧ атомов U(VI) в комплексах уранила, было успешно использовано при анализе ряда водно-солевых систем, в частности, содержащих сульфат- [29], нитрат- [30], карбонат- [31], метакрилат- [32] или пропионат-ионы [33], а также при выявлении особенностей строения стехиометрически однотипных комплексов $[UO_2XO_4]^{z-}$, где X = Si(IV), P(V) или S(VI) [28].

Как отмечалось [28–33], согласно П-18, реализующееся КЧ атомов U(VI) зависит от электронодонорной способности атомов кислорода, входящих в состав КП UO_n . Для удобства расчетов принято, что в КП UO_n атом U(VI) представляет собой ион U^{6+} , который является акцептором электронов, предоставляемых координированными атомами кислорода. Все атомы кислорода в КП UO_n являются донорами электронов, причем число электронов (E_i), предоставляемых иону U^{6+} одним атомом O_i некоторого лиганда, можно определить по соотношению

$$E_i = 0.18 \times \Omega_i, \quad (1)$$

где Ω_i – телесный угол (в процентах от 4π ср), под которым общая грань ПВД атомов U и O_i «видна» из ядра любого из них. Например, для атомов кислорода групп UO_2^{2+} в **I–III** телесный угол в среднем составляет 21.6(2)%. Поэтому величина E_i для атома кислорода иона уранила (O^{2-}/M^1 , здесь и далее после двойного следа указан символ типа координации лиганда по отношению к атому урана), рассчитанная по формуле (1), равна 3.89(4) \approx 4 \bar{e} . Этот результат хорошо согласуется с классическим взглядом на строение группы UO_2^{2+} , согласно которому каждую связь U=O в ионе уранила образуют две обобществленные электронные пары, т.е. 4 электрона. Заметим также, что указанное E_i , рассчитанное на основе данных для **I–III**, практически совпало с $E_i(O^{2-}/M^1) = 3.9(1)\bar{e}$ для более 300 связей U=O в структурах сульфат-, нитрат- или карбонат-содержащих комплексов уранила [29–31]. Согласно П-18, недостающие $(18.0 - 2 \times 3.9) = 10.2\bar{e}$ атом U(VI) получает за счет образования экваториальных связей U–O, которые по классическим представлениям являются одинарными, так как каждой из них отвечает около 2 электронов.

Для 12 и 2 кристаллографически разных связей U–O, образованных сукцинат-ионами с типом коор-

динации Q^{02} и B^2 в уже изученных структурах, среднее E_i оказалось равно соответственно $1.66(7) \approx 1.7$ и $2.40(3) \bar{e}$. Для 5 связей U–O с участием молекул изоникотиновой кислоты в **I**, $[UO_2(OH)(C_6H_4NO_2)(C_6H_5NO_2)]$ [34] и $[UO_2CrO_4(C_6H_5NO_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ [35] среднее $E_i = 2.1(1) \bar{e}$.

Согласно П-18, зная электронодонорную способность E_i каждого лиганда, можно рассчитать общее количество электронов (N_U) во внешней оболочке атома U(VI) для любых комплексов. Для расчета N_U необходимо просуммировать значения E_i всех координированных ураном лигандов с учетом их типа координации, зависящего от состава и предполагаемого строения комплекса. В качестве примера рассмотрим уранилсукцинатный комплекс $[(UO_2)_2(suc)_3]^{2-}$ с КХФ $AQ^{02}_{1.5}$, где $A = UO_2^{2+}$, а $Q^{02} - suc^{2-}$. Согласно КХФ, каждый ион уранила образует $(0 \times 1 + 2 \times 2) \times 1.5 = 6$ экваториальных связей U–O. Поэтому для атома урана $N_U = 2E_i(O^{2-}/M^1) + 6E_i(suc//Q^{02}) = 2 \times 3.9 + 6 \times 1.7 = 18.0\bar{e}$, что объясняет высокую устойчивость и частую встречаемость таких комплексов. Для комплекса $[UO_2(suc)(L)_2]$, где L – изоникотиновая кислота (**inic**), рассмотрим две возможных структуры с КХФ $AQ^{02}M^1_2$ (**v1**) и $AQ^{02}_{0.5}B^2_{0.5}M^1_2$ (**v2**), где $A = UO_2^{2+}$, Q^{02} и $B^2 - suc^{2-}$, а $M^1 - inic$. В случае **v1** получим, что $N_U = 2E_i(O^{2-}/M^1) + 4E_i(suc//Q^{02}) + 2E_i(inic//M^1) = 2 \times 3.9 + 4 \times 1.7 + 2 \times 2.1 = 18.8\bar{e}$, а для **v2** $N_U = 2E_i(O^{2-}/M^1) + 2E_i(suc//Q^{02}) + E_i(suc//B^2) + 2E_i(inic//M^1) = 2 \times 3.9 + 2 \times 1.7 + 2.4 + 2 \times 2.1 = 17.8\bar{e}$. Согласно П-18, изоникотинатный комплекс **v1** с $N_U = 18.8\bar{e}$ является электроноизбыточным и поэтому неустойчив, тогда как комплекс **v2** с $N_U = 17.8\bar{e}$ попадает в область $18.0 \pm 0.3\bar{e}$, которая отвечает стабильным комплексам уранила.

Устойчивость комплексов **v1** и **v2** зависит также и от электронодонорных свойств монодентатного лиганда. Так, если в сукцинатных комплексах **v1** и **v2** вместо изоникотиновой кислоты, для которой $E_i = 2.1\bar{e}$, в качестве лиганда M^1 содержится циангуанидин, для которого $E_i = 1.8\bar{e}$, то N_U понизится (на $2 \times 0.3 = 0.6\bar{e}$) до 18.2 и 17.2 \bar{e} соответственно. При этом в полном согласии с имеющимися данными [11] циангуанидиновый комплекс **v1** с $N_U = 18.2\bar{e}$ существует, так как попадает в область стабильности $18.0 \pm 0.3\bar{e}$, тогда как комплекс **v2** с $N_U = 17.2\bar{e}$ является электронодефицитным и поэтому не должен кристаллизоваться. Заметим, что надежность П-18 для прогнозирования строения и состава

γ -SUM $\{C_p^6 = 10, 42, 92, 162, 252, 362\}$. Как уже отмечалось [12], из-за разных C_p^N α - и β -SUM являются топологическими изомерами, причем различие строения их 3D каркасов является следствием разной конформации (соответственно φ^3 и φ^1 [38]) сукцинат-ионов. В связи с этим отметим, что торсионные углы C–C–C–C (φ) для сукцинат-ионов в структурах α -, β - и γ -SUM равны соответственно 180.0, 67.2 и 67.0°. Так как для β - и γ -SUM углы φ практически совпадают, то неудивительно, что параметры C_p^6 для этих полиморфов не отличаются.

Полиморфы γ -SUM и α -SUM, подобно паре β -SUM и α -SUM, из-за различия C_p^6 являются топологическими (или реконструктивными) изомерами. В то же время топологически и химически идентичные 3D каркасы β - и γ -SUM с одинаковым C_p^6 следует считать разными «деформационными» формами, так как структурные единицы, образующие каркас, отличаются точечной симметрией из-за небольших взаимно согласованных смещений атомов. Так, в β -SUM ионы уранила, сукцинат-ионы и молекулы воды имеют локальную симметрию C_1 , тогда как в γ -SUM все они обладают симметрией C_2 . В результате уранилсукцинатный 3D каркас в β -SUM имеет моноклинную симметрию и характеризуется пространственной группой $P2_1/n$, тогда как аналогичный каркас в γ -SUM имеет более высокую ромбическую симметрию, которая описывается пространственной группой $Pnna$.

Поскольку структуры кристаллов β - [2] и γ -SUM изучены при 150 и 296 К, их можно рассматривать соответственно как низко- и высокотемпературную модификации. Это мнение подтверждается существованием обратимого превращения γ -SUM \leftrightarrow β -SUM, которое было установлено при низкотемпературной съемке монокристалла γ -SUM. До 200 К γ -SUM остается ромбическим, однако уже при 160 К он становится моноклинным ($a = 7.60(1)$ Å, $b = 10.83(1)$ Å, $c = 9.53(1)$ Å, $\beta = 91.03(1)^\circ$) и сохраняет моноклинную симметрию как при 120 К ($a = 7.60(1)$ Å, $b = 10.79(1)$ Å, $c = 9.52(1)$ Å, $\beta = 91.10(1)^\circ$), так и при 100 К ($a = 7.60(1)$ Å, $b = 10.77(1)$ Å, $c = 9.50(1)$ Å, $\beta = 91.09(1)^\circ$). Указанные параметры моноклинной ячейки хорошо согласуются с данными авторов [2] для β -SUM, которые указаны в табл. 4.

Заметим, что недавно при 100 К были охарактеризованы кристаллы $[\text{PuO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ [39], которые оказались изоструктурны с β -SUM. Поэтому,

на наш взгляд, можно ожидать, что моногидрат сукцината плутонила также будет обладать полиморфизмом, причем его высокотемпературная модификация окажется изоструктурна с γ -SUM.

Отметим, что различия между α -, β - и γ -SUM аналогичны установленным для хорошо изученного кремнезема SiO_2 , существующего при обычном давлении в виде минералов – кварца, тридимита и кристобалита, которым отвечает единая кристаллохимическая формула AM_2^2 , где $\text{A} = \text{Si}^{4+}$, а $\text{M}^2 = \text{O}^{2-}$. В структурах этих минералов 3D каркасы являются топологическими (или реконструктивными) изомерами, так как при одинаковом составе они имеют разные значения C_p^N . Так, для кварца $\{C_p^6 = 4, 12, 30, 52, 80, 116\}$, для тридимита $\{C_p^6 = 4, 12, 25, 44, 67, 96\}$, а для кристобалита $\{C_p^6 = 4, 12, 24, 42, 64, 92\}$. Из-за разных C_p^N термически индуцированные переходы кварц \leftrightarrow тридимит \leftrightarrow кристобалит (соответственно при 870 и 1470°C) сопровождаются разрывом и перегруппировкой некоторых связей Si–O, начиная с третьей координационной сферы, и поэтому происходят крайне медленно [40]. Каждый из трех указанных минералов имеет низко- и высокотемпературные модификации, при этом для всех полиморфов одного и того же минерала значения C_p^N остаются неизменными. Постоянство C_p^N обусловлено тем, что структуры таких модификаций, которые являются разными «деформационными» формами минерала, различаются только небольшим изменением взаимной ориентации тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$, образующих 3D каркасы. Как и в случае β - и γ -SUM, разные «деформационные» формы минералов кремнезема отличаются локальной симметрией структурных единиц. Например, в кристаллах α - и β -кварца, которые принадлежат к пространственным группам $P3_121$ и $P6_422$, атомы кислорода имеют соответственно сайт-симметрию C_1 и C_2 , а атомы кремния – C_2 и D_2 .

В структуре γ -SUM присутствует равноплечный ион уранила, для которого $d(\text{U}=\text{O}) = 1.761(2)$ Å, а угол $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ равен $179.0(1)^\circ$. Объем ПВД атомов U(VI) в α -, β - и γ -SUM (табл. 4) хорошо согласуется со средним значением $9.2(2)$ Å³ [26] для 3426 атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9, имеющих почти линейные ионы уранила. Независимо от симметрии позиций атомов урана их ПВД в α -, β - и γ -SUM принадлежат к одному и тому же комбинаторно-топологическому типу (КТТ,

табл. 4), который соответствует КП в виде пентагональной бипирамиды UO_7 .

В отличие от остальных форм SUM в структуре α -SUM объем ПВД атома U имеет аномально большую величину (11.76 \AA^3), а также КТТ, который соответствует КП в виде одношапочной тригональной призмы, не встречающейся в соединениях уранила. Отметим, что по данным исследователей, охарактеризовавших α -SUM {SUCCUR02}, в этой структуре присутствует изогнутый ион уранила, в котором угол $O=U=O$ равен 115° . С позиций развиваемой нами стереоатомной модели строения кристаллов (СМСК) [41–43] аномально большой для кислородсодержащих соединений U(VI) объем ПВД атома урана в α -SUM является свидетельством ошибок, наличие которых подтверждается и характеристиками ПВД атомов кислорода. Так, в структурах любых карбоксилатов U(VI) (включая α -, β - и γ -SUM) кратчайшее расстояние O–O обычно равно $\sim 2.2 \text{ \AA}$ и отвечает контактам между атомами кислорода одной и той же карбоксильной группы. В структуре же α -SUM кратчайшее расстояние O–O равно 1.43 \AA и соответствует контакту $O_{\text{эКВ}}-O_{\text{эКВ}}$ между атомами кислорода двух соседних сукцинат-ионов, координированных одним и тем же атомом урана. Отметим, что в α -, β - и γ -SUM все контакты $O_{\text{эКВ}}-O_{\text{эКВ}}$ лежат в области $2.80\text{--}2.88 \text{ \AA}$, то есть реально они в два раза длиннее, чем установили исследователи α -SUM.

Поскольку расстояние 1.43 \AA короче длины ковалентной связи O–O (для нее $d(O-O) = 1.48 \text{ \AA}$) [44], то в α -SUM отсутствуют сукцинат-ионы, так как связями с $d(O-O) = 1.43 \text{ \AA}$ они соединены в бесконечную полимерную цепь. Однако исследователи α -SUM даже не заметили этот факт, поскольку уделили основное внимание изогнутому до 115° иону уранила. При этом они не попытались объяснить причины аномального изгиба иона уранила в структуре α -SUM и, ограничившись упоминанием о существовании α - и β -SUM, в которых ион уранила имеет обычное почти линейное строение, назвали свои результаты «вехой в истории химии актинидов». Учитывая данные работ [27, 45], которые посвящены обсуждению причин искажения линейного строения иона уранила, отметим, что известные примеры изгиба иона уранила (вплоть до $\approx 162^\circ$) вызваны стерическими факторами или электростатическим отталкиванием между экваториальными

лигандами и атомами кислорода групп UO_2^{2+} . В охарактеризованных α -, β - и γ -SUM такие эффекты отсутствуют, и поэтому неудивительно, что в их структурах угол $O=U=O$ отклоняется от 180° менее, чем на 2° . С учетом приведенных частот полос в ИК спектре α -SUM, валентным колебаниям $\nu_{\text{ас}}(UO_2^{2+})$, по-видимому, отвечает поглощение при 940 см^{-1} . Это значение не выходит за диапазон частот, характерных для почти линейной уранильной группы, в которой экваториальное окружение состоит из атомов кислорода. В целом аномальные результаты для α -SUM {SUCCUR02} дают основание считать их не вышеупомянутой «вехой», а примером ошибки (судя по параметрам и объему ячейки, неверно определена пространственная группа для кристаллов α -SUM), допущенной авторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что кристаллохимический анализ с помощью полиэдров Вороного–Дирихле, параметры которых обладают четким физическим смыслом и не имеют аналогов в классической кристаллохимии, позволяет с новых позиций взглянуть на ряд проблем химии и стереохимии урана(VI), в частности, дает возможность связать особенности химического состава, пространственного и электронного строения образующихся комплексов, а также выявлять ошибки в огромных массивах уже имеющейся кристаллоструктурной информации. Поэтому можно ожидать, что в перспективе с позиций СМСК удастся получить ответы и на некоторые другие актуальные вопросы кристаллохимии и супрамолекулярной химии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N АААА-А18-118040590105-4). Один из соавторов (ЕФР) благодарен Российскому

научному фонду за финансовую поддержку (проект № 20-73-10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bombieri G., Benetollo F., Del Pra A., Rojas R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. Vol. 41, N 2. P. 201. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80513-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80513-8)
2. *Jong-Young Kim, Norquist A.J., O'Hare D.* // Dalton Trans. 2003. P. 2813. <https://doi.org/10.1039/B306733P>
3. *Jian-Ling Wang, Zhao-Yan Deng, Shi-Bo Duan, Yong-Heng Xing* // J. Coord. Chem. 2012. Vol. 65, N 20. P. 3546. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.719611>
4. *Mihalcea I., Falaise C., Volklinger C., Henry N., Loiseau T.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 44, N 1. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.040>
5. *Serezhkin V.N., Peresykina E.V., Serezhkina L.B., Seliverstova N.V., Virovets A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. P. 1437. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120237>
6. *Juan Wang, Zhen Wei, Fengwan Guo, Chenyang Li, Pengfei Zhu, Wenhua Zhu.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 13809. <https://doi.org/10.1039/C5DT02111A>
7. *Qing Lin Guan, Feng Ying Bai, Yong Heng Xing, Jing Liu, Huan Zhi Zhang.* // Inorg. Chem. Commun. 2015. Vol. 59, N 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.027>
8. *Qing Lin Guan, Xue Gao, Jing Liu, Wen Juan Wei, Yong Heng Xing, Feng Ying Bai* // J. Coord. Chem. 2016. Vol. 69, N 6. P. 1026. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1150458>
9. *Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N.* // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 248. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.010>
10. *Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Seliverstova N.V., Serezhkin V.N.* // Crystallogr. Rep. 2017. Vol. 62, N 5. P. 716. <https://doi.org/10.1134/S1063774517040204>
11. *Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Rogaleva E.F., Serezhkin V.N.* // Crystallogr. Rep. 2019. Vol. 64, N 4. P. 594. <https://doi.org/10.1134/S1063774519040187>
12. *Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Shilova M.Yu., Novikov S.A., Serezhkina L.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 92, N 8. P. 1535.
13. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2007.
14. *Sheldrick G.M.* TWINABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2008.
15. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2008.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. *Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, N 12. P. 1871.
19. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
20. *Krishnan S., Raj C.J., Robert R., Ramanand A., Das S.J.* // Cryst. Res. Technol. 2007. Vol. 42, N 11. P. 1087. <https://doi.org/10.1002/crat.200710981>
21. *Koczoń P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P.* // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 655, N 1. P. 89. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)
22. *Budantseva N.A., Andreev G.B., Fedoseev A.M., Antipin M.Y., Krupa J.-C.* // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94, N 2. P. 69. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.2.69>
23. *Serezhkin V.N., Medvedkov Ya.A., Serezhkina L.B., Pushkin D.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 89, N 6. P. 1018. <https://doi.org/10.1134/S0036024415060254>
24. *Сережкин В.Н., Польшова Т.Н., Порай-Кошущ М.А.* // Координац. химия. 1995. Т. 21, № 4. С. 253.
25. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
26. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Appl. Solid State Chem. 2018. N 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>

27. Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S106636221302001X>
28. Serezhkin V.N. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
29. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 3. С. 427.
30. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 3. С. 438.
31. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 2. С. 117.
32. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Klepov V.V., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60, N 6. P. 672.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060121>
33. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 2. P. 114.
<https://doi.org/10.1134/S1066362216020028>
34. Grechishnikova E.V., Mikhailov Yu.N., Kanishcheva A.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 50, N 9. P. 1436.
35. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Novikov S.A., Korlyukov A.A., Serezhkin V.N. // Crystallogr. Rep. 2011. Vol. 56, N 2. P. 233.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511020179>
36. Petrus E., Bo C. // J. Comput. Chem. 2020. Vol. 41, N 11. P. 1124.
<https://doi.org/10.1002/jcc.26157>
37. O'Keffe M. // Z. Kristallogr. 1995. Vol. 210, N 12. P. 905.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
38. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983. С. 165.
39. Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Bessonov A.A. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 2. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S1066362219020024>
40. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 390 с.
41. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. Vol. 34, N 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1134/S1070328408030135>
42. Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56, N 2. P. 115.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214020015>
43. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Sidorenko G.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 4. P. 408.
<https://doi.org/10.1134/S1066362219040039>
44. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. New York: Clarendon, 1984. 5th ed.
45. Hayton T.W. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, N 4. P. 1003.
<https://doi.org/10.1039/C7DT04123C>