

# КОМПЛЕКСЫ An(VI) С АНИОНАМИ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. М. С. Григорьев<sup>а</sup>, И. А. Чарушникова<sup>а,\*</sup>, А. М. Федосеев<sup>а</sup>

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

Поступила в редакцию 23.05.2022, после доработки 05.07.2022, принята к публикации 12.07.2022

Синтезированы и структурно охарактеризованы фумараты An(VI): дигидраты общего состава  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (An = U, Np, Pu) и моногидрат  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ . Дигидраты имеют цепочечное строение, координационный полиэдр (КП) атомов An(VI) – искаженная гексагональная бипирамида. Фумарат-ионы связаны с двумя катионами  $\text{AnO}_2^{2+}$  с образованием четырехчленных металлоциклов. Структура моногидрата каркасная, КП атома урана(VI) – пентагональная бипирамида. Фумарат-ион является мостиковым лигандом, координированным к четырем катионам  $\text{UO}_2^{2+}$  монодентатным способом. В дигидратах  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  актинидное сжатие проявляется в уменьшении межатомного расстояния в группах  $\text{AnO}_2$  и в уменьшении объема полиэдров Вороного–Дирихле по ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI).

**Ключевые слова:** уран(VI), нептуний(VI), плутоний(VI), фумараты, синтез, кристаллическая структура.

**DOI:** 10.31857/S0033831123010021, **EDN:** OGDZEC

Работы по синтезу и изучению строения и свойств соединений *f*-элементов с анионами карбоновых кислот необходимы для углубления наших знаний химии этих металлов и для разработки возможных технологических процессов. В отличие от монокарбоновых кислот дикарбоновые кислоты существенно реже являются предметом исследований в системах с актинидами. Комплексы на основе предельных и непердельных дикарбоновых кислот в подавляющем большинстве изучены для уранила [1–7]. Определенный интерес вызывает исследование актинидных комплексов с непердельными дикарбоновыми кислотами – фумаровой и ее *цис*-изомером – малеиновой. С малеат-ионами изучены следующие соединения:  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)]$  включающий в себя одно- и двухзарядный анионы [8], два комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2]$  и  $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [9]. Также исследовано строение двойной соли малеиновой кислоты с Np(V) и  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  состава  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{NpO}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [10]. С фумарат-ионом был выделен и структурно охарактеризован дигидрат состава  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  [11], экспериментальные данные для

которого получены при комнатной температуре. Позже в работе [12] было описано строение комплекса U(IV) с фумарат- и формиат-ионами состава  $\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{fum})_3(\text{form})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{DMF}$ , где DMF = N,N-диметилформамид. Было исследовано также термическое поведение моногидрата фумарата уранила  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$ , который был выделен в виде порошка [13], однако структура его не была определена.

В литературе отсутствуют данные о строении фумаратов других трансурановых элементов в степени окисления +6. В настоящей работе синтезированы изоструктурные дигидраты урана, нептуния и плутония  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) и моногидрат  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (II), определена их структура.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили с использованием в качестве исходных материалов  $\text{UO}_3$  марки х.ч.,  $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 2$ ) [14], приготовленных озонированием водной суспензии гексагидрата

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	Ia [11]	Ia	Ib	Ic	II
Эмпирическая формула	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub> U	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub> U	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NpO <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Pu	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> U
Молекулярная масса	420.12	420.12	419.09	421.14	402.10
Размеры кристалла, мм <sup>3</sup>		0.10 × 0.08 × 0.08	0.12 × 0.10 × 0.03	0.10 × 0.08 × 0.06	0.18 × 0.16 × 0.06
Температура, К	Комнатная	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
θ <sub>max</sub> , град	25	35	35	35	35
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pbcn</i>
Параметры ячейки:					
<i>a</i> , Å	5.571(2)	5.5468(3)	5.5104(3)	5.4812(1)	7.8816(6)
<i>b</i> , Å	7.502(2)	7.5048(3)	7.5438(5)	7.5703(2)	9.5899(7)
<i>c</i> , Å	9.952(3)	9.8264(4)	9.9131(6)	9.9833(2)	9.9899(7)
β, град	98.6(3)	98.259(3)	99.235(1)	99.884(2)	90
Объем ячейки, Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	411.25, 2	404.81(3), 2	406.74(4), 2	408.102(16), 2	755.07(10), 4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	3.39	3.447	3.422	3.451	3.537
μ(MoK <sub>α</sub> ), мм <sup>-1</sup>	18.88	19.28	8.29	8.57	20.66
Число измеренных/независимых отражений	862	6431/1765	6886/1775	6368/1781	11882/1656
Число независимых отражений с <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	555 [ <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )]	1213	1309	1123	1172
Число уточняемых параметров		68	68	68	60
<i>R</i> ( <i>F</i> ), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0235	0.0170, 0.0344	0.0131, 0.0260	0.0239, 0.0551	0.0207, 0.0509
<i>R</i> ( <i>F</i> ), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [все данные]		0.0331, 0.0383	0.0223, 0.0289	0.0479, 0.0634	0.0342, 0.571
GOOF		1.030	1.036	1.003	1.029
Δρ <sub>max</sub> и Δρ <sub>min</sub> , e Å <sup>-3</sup>		1.390, -1.152	0.668, -0.769	3.013, -2.986	4.154, -2.585

оксалата четырехвалентного нептуния и плутония. Навеску UO<sub>3</sub>, NpO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O и PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O в 5–10 мг растворяли в насыщенном водном растворе эквивалентного количества фумаровой кислоты марки ч.д.а. при перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре. Полученные растворы оставляли для медленного испарения в закрытых флаконах при комнатной температуре и в холодильнике при 6–8°С. В случае урана образуются светло-желтые призматические кристаллы: при пониженной температуре [UO<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Ia**), при комнатной [UO<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>O] (**II**). В случае нептуния и плутония при комнатной температуре происходит восстановление до Np(V) и Pu(IV) соответственно, о чем свидетельствует изменение цвета реакционной смеси и выделение мелкокристаллического продукта в случае плутония. При пониженной температуре

выделяются [NpO<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Ib**) в виде серо-зеленых и [PuO<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Ic**) в виде коричневато-зеленоватых призматических кристаллов, устойчивых в сухом виде.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Apex II (излучение MoK<sub>α</sub>). Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [17]) по *F*<sup>2</sup> по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, их

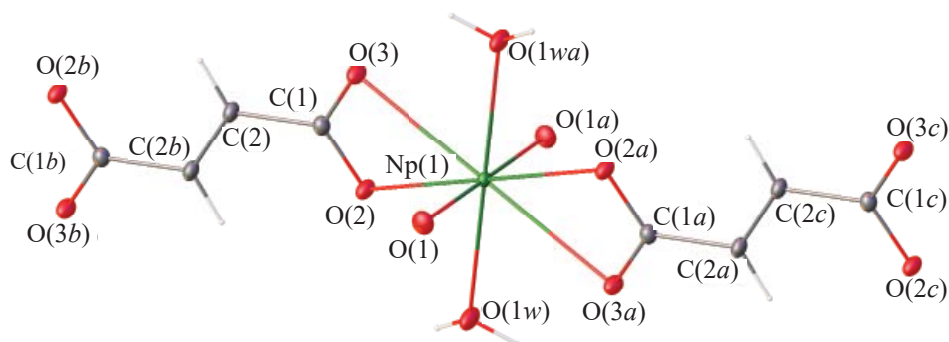


Рис. 1. Фрагмент структуры  $[\text{NpO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**Ib**). Операции симметрии:  $a - (1 - x, 1 - y, 1 - z)$ ,  $b - (-x, 2 - y, 1 - z)$ ,  $c - (x + 1, y - 1, z)$ .

позиции уточнены с  $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$  и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. Атомы H фумарат-ионов введены на геометрически рассчитанные позиции с  $U_{\text{H}} = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ .

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 2171198–2171201.

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

Связь, угол	Ia (An=U)	Ib (An=Np)	Ic (An=Pu)
Длины связей			
An(1)=O(1)	1.764(2)	1.7493(16)	1.736(4)
An(1)–O(2)	2.424(2)	2.4261(14)	2.431(3)
An(1)–O(3)	2.568(2)	2.5708(15)	2.565(4)
An(1)–O(1w)	2.457(2)	2.4546(17)	2.440(4)
C(1)–O(2)	1.275(4)	1.271(3)	1.267(6)
C(1)–O(3)	1.259(4)	1.264(3)	1.267(5)
C(1)–C(2)	1.475(4)	1.476(3)	1.492(7)
C(2)–C(2b)	1.338(5)	1.331(4)	1.317(9)
Валентные углы			
O(1)=An(1)=O(1a)	180.0	180.0	180.0
O(2)–An(1)–O(3)	51.87(7)	51.93(5)	51.90(11)
O(2)–An(1)–O(1w)	64.06(8)	64.21(5)	64.50(12)
O(3)–An(1)–O(1wa)	64.97(7)	64.80(5)	64.59(12)
O(2)–C(1)–O(3)	119.3(3)	119.60(18)	119.6(4)
O(2)–C(1)–C(2)	119.3(3)	119.25(18)	119.4(4)
O(3)–C(1)–C(2)	121.4(3)	121.15(19)	121.0(4)
C(1)–C(2)–C(2b)	120.2(4)	120.8(3)	119.4(6)

<sup>a</sup> Операции симметрии:  $a - (1 - x, 1 - y, 1 - z)$ ,  $b - (-x, 2 - y, 1 - z)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура дигидратов  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**I**) относится к типу цепочечных. Атомы An(1) = U(1) (**Ia**), Np(1) (**Ib**), Pu(1) (**Ic**) находятся в центрах инверсии (позиция 2a), имеют координационное окружение в виде искаженных гексагональных бипирамид  $\text{AnO}_8$  с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальные плоскости бипирамид формируют четыре атома кислорода от двух фумарат-ионов и атомы кислорода двух молекул воды. Окружение центрального атома представлено на примере Np(VI) (рис. 1), длины связей внутри координационного полиэдра (КП) атомов An(VI) приведены в табл. 2. Анион  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$  выступает как мостиковый лиганд, связывая катионы  $\text{AnO}_2^{2+}$  в бесконечные электронейтральные цепочки, показанные на примере плутониевого дигидрата (рис. 2). В структуре дигидрата цепочки укладываются в слои, параллельные плоскости (001). При этом в одном слое они

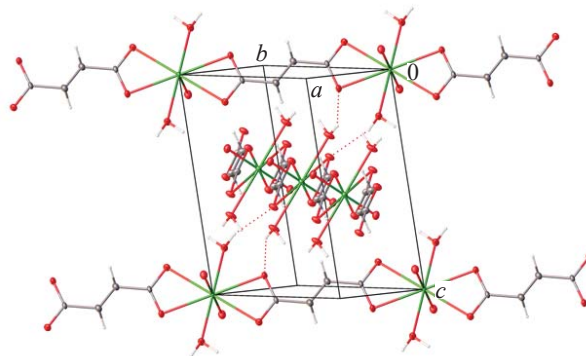
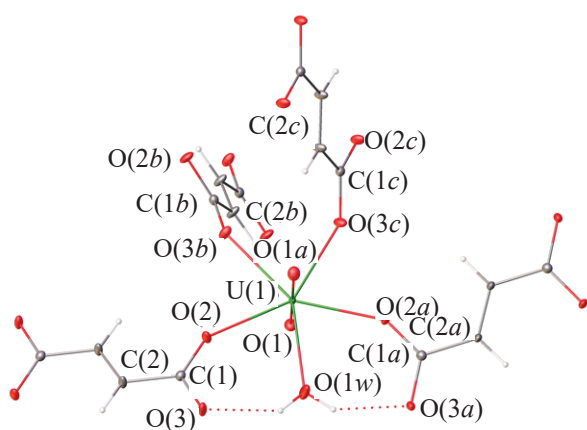


Рис. 2. Электронейтральные цепочки в структуре  $[\text{PuO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**Ic**). Пунктирными линиями показаны водородные связи.



**Рис. 3.** Фрагмент структуры  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (**II**). Пунктирными линиями показаны водородные связи. Операции симметрии:  $a - (1 - x, y, 1/2 - z)$ ,  $b - (1/2 - x, y + 1/2, z)$ ,  $c - (x + 1/2, y + 1/2, 1/2 - z)$ .

вытянуты вдоль направления  $[110]$ , в соседнем через половину трансляции  $c$  слое они вытянуты вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ . Водородные связи, образованные молекулами координационно связанной воды, объединяют цепочки из соседних слоев (табл. 3). Акцепторами протонов выступают атомы карбоксилатных групп анионов.

Структура моногидрата  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$  (**II**) относится к типу каркасных. Атом  $\text{U}(1)$  находится в частной позиции  $4c$  на оси 2, имеет кислородное окружение в виде искаженной пентагональной бипирамиды  $\text{UO}_7$ . Экваториальную плоскость бипирамиды формируют атомы кислорода четырех фумарат-ионов и молекулы воды (рис. 3). Длины связей внутри КП приведены в табл. 4. Фумарат-ион является мостиковым лигандом, связывая четыре катиона  $\text{UO}_2^{2+}$  в каркас (рис. 4). Водородные связи

с участием молекулы координационно связанной воды дополнительно объединяют фрагменты структуры вдоль направления  $[100]$ .

В соединениях со структурой **I** по ряду  $\text{U}(\text{VI})\text{--}\text{Np}(\text{VI})\text{--}\text{Pu}(\text{VI})$  актинидное сжатие в экваториальных плоскостях гексагональных бипирамид не проявляется. Однако налицо тенденция к уменьшению межатомного расстояния в группах  $\text{AnO}_2$  (табл. 2). Это хорошо согласуется с данными работы [18], в которой рассмотрено актинидное сжатие в кислородосодержащих соединениях  $\text{An}(\text{VI})$ . В соединениях с КП  $\text{AnO}_8$  в ряду  $\text{U}\text{--}\text{Np}\text{--}\text{Pu}$  происходит уменьшение (примерно на  $0.01 \text{ \AA}$  на каждом шаге) длины связей  $\text{An}=\text{O}$  в диоксокатионах  $\text{AnO}_2^{2+}$ . Уменьшение длины связей  $\text{An}=\text{O}$  в диоксокатионах должно сопровождаться закономерным уменьшением объема полиэдров Вороного–Дирихле. Объем полиэдров Вороного–Дирихле для атомов  $\text{An}(\text{VI})$  равен:  $9.45 \text{ \AA}^3$  (для **Ia**),  $9.38 \text{ \AA}^3$  (для **Ib**) и  $9.26 \text{ \AA}^3$  (для **Ic**) [19]. Для атома урана в соединении **II** объем полиэдра Вороного–Дирихле равен  $9.17 \text{ \AA}^3$ . Это полностью согласуется с величинами  $9.4(2)$  для КП  $\text{UO}_8$  и  $9.2(1)$  для КП  $\text{UO}_7$ , приведенными в работе [20], где рассмотрены особенности стереохимии  $\text{U}(\text{VI})$  в структурах кристаллов.

Как отмечалось выше, экспериментальные данные для дигидрата **Ia** впервые были получены при комнатной температуре [11], в табл. 1 приведены параметры ячейки для этого соединения. Сравнение параметров ячейки для уранильного дигидрата, полученных при комнатной температуре и  $100 \text{ K}$ , показало, что параметр  $b$  не меняется. Наблюдается незначительное уменьшение параметра  $a$  ( $\sim 0.02 \text{ \AA}$ )

**Таблица 3.** Водородные связи в структурах

D–H $\cdots$ A	D–H, $\text{ \AA}$	H $\cdots$ A, $\text{ \AA}$	D $\cdots$ A, $\text{ \AA}$	D–H $\cdots$ A, град	Операция симметрии для A
$[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>Ia</b> )					
O(1w)–H(1) $\cdots$ O(3)	0.829(18)	2.20(3)	2.969(3)	154(4)	$x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$
O(1w)–H(2) $\cdots$ O(2)	0.816(18)	1.98(2)	2.778(3)	167(4)	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
$[\text{NpO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>Ib</b> )					
O(1w)–H(1) $\cdots$ O(3)	0.822(17)	2.112(19)	2.913(2)	165(3)	$x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$
O(1w)–H(2) $\cdots$ O(2)	0.835(17)	1.96(2)	2.771(2)	163(3)	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
$[\text{PuO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>Ic</b> )					
O(1w)–H(1) $\cdots$ O(3)	0.856(19)	2.11(4)	2.899(5)	153(7)	$x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$
O(1w)–H(2) $\cdots$ O(2)	0.865(19)	1.99(4)	2.766(5)	148(5)	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
$[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ ( <b>II</b> )					
O(1w)–H(1) $\cdots$ O(3)	0.832(17)	2.013(10)	2.720(2)	142(3)	$1 - x, y, 1/2 - z$

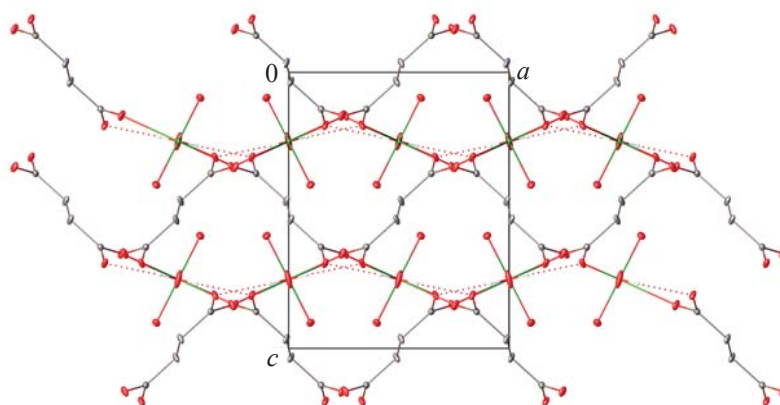


Рис. 4. Кристаллическая упаковка  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (II), проекция вдоль направления  $[010]$ . Пунктирными линиями показаны водородные связи.

и угловой характеристики ( $\sim 0.3^\circ$ ). При понижении температуры происходит заметное уменьшение параметра  $c$  ( $\sim 0.13 \text{ \AA}$ ). Такое изменение полностью согласуется со строением. Цепочки в слоях вытянуты вдоль диагоналей  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ . Такое расположение жестких лигандов с двойной связью  $\text{C}=\text{C}$  обеспечивает неизменность параметров  $a$  и  $b$ , но между слоями расстояние сокращается с уменьшением амплитуд температурных смещений атомов. Соответственно уменьшается и параметр  $c$ .

Рассмотрим особенности строения координационного окружения атомов An(VI) в соединениях I и II. В структуре дигидратов I карбоксилатные группы  $\text{COO}$  фумарат-иона координированы к катионам  $\text{AnO}_2^{2+}$  бидентатно-циклическим способом с образованием четырехчленного металлоцикла. В экваториальной плоскости бипирамид  $\text{AnO}_8$  длины связей An–O с атомами кислорода фумарат-иона сильно различаются (табл. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что атом кислорода O(2) образует более

Таблица 4. Длины связей ( $d$ ,  $\text{Å}$ ) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре II<sup>a</sup>

Связь	$d$	Угол	$\omega$
U(1)=O(1)	1.761(2)	O(1)=U(1)=O(1a)	178.06(12)
U(1)–O(2)	2.354(2)	O(2)–U(1)–O(3b)	72.07(7)
U(1)–O(3b)	2.412(2)	O(3b)–U(1)–O(3c)	73.05(10)
U(1)–O(1w)	2.440(4)	O(2)–U(1)–O(1w)	71.42(5)
C(1)–O(2)	1.260(3)	O(2)–C(1)–O(3)	122.3(3)
C(1)–O(3)	1.274(3)	O(2)–C(1)–C(2)	118.8(2)
C(1)–C(2)	1.476(4)	O(3)–C(1)–C(2)	119.0(2)
C(2)–C(2d)	1.332(5)	C(1)–C(2)–C(2d)	121.3(3)

<sup>a</sup>Операции симметрии:  $a - (1 - x, y, 1/2 - z)$ ,  $b - (1/2 - x, y + 1/2, z)$ ,  $c - (x + 1/2, y + 1/2, 1/2 - z)$ ,  $d - (-x, 1 - y, -z)$ .

прочную координационную связь и участвует в более прочной водородной связи (табл. 3). В структуре моногидрата II тетраэдратно-мостиковый фумарат-ион связывается с четырьмя катионами  $\text{UO}_2^{2+}$  монодентатным способом, в пентагональной бипирамиде  $\text{UO}_7$  налицо другая картина. Координационная связь с атомом O(3) слабее, чем с атомом O(2) (табл. 4), но при этом атом O(2) не задействован в водородном связывании (табл. 3).

В табл. 5 приведены геометрические характеристики составных частей структур: максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной экваториальной плоскости бипирамид  $\text{AnO}_8$  (I) и  $\text{UO}_7$  (II) ( $\Delta_{\text{экр.}}$ ,  $\text{Å}$ ), отклонение атомов кислорода и углерода от среднеквадратичной плоскости фумарат-ионов ( $\Delta_{\text{анион}}$ ,  $\text{Å}$ ). Угловые характеристики представлены разворотом карбоксилатных групп относительно углеродного скелета фумарат-ионов ( $\varphi_1$ , град) и диэдрическими углами между экваториальными плоскостями бипирамид и плоскостями анионов ( $\varphi_2$ , град). Фумарат-ионы в структурах I и II имеют плоское строение. В структуре I разворот карбоксилатных групп относительно плоского углеводородного скелета не превышает  $9^\circ$ , в структуре II группы  $\text{COO}$  развнуты на  $\sim 3^\circ$ . Этим фумарат-ион отличается от своего *цис*-изомера – малеат-иона, у которого разворот может достигать  $\sim 90^\circ$  [9].

Таким образом, исследовано строение дигидратов фумаратов An(VI) общего состава  $[\text{AnO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (An = U, Np, Pu) (I) и моногидрата  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (II). Переход от

**Таблица 5.** Отклонение ( $\Delta$ , Å) атомов от среднеквадратичной экваториальной плоскости КП  $\text{AnO}_8$  (I) и  $\text{UO}_7$  (II) и фумарат-ионов  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ 

Соединение	$\Delta_{\text{эkv}}$ , Å	$\Delta_{\text{анион}}$ , Å	$\varphi_1$ , град	$\varphi_2$ , град	Операции симметрии
<b>Ia</b>	$\pm 0.146(2)$	$\pm 0.058(3)$	7.5(7)	15.2(1)	
<b>Ib</b>	$\pm 0.148(1)$	$\pm 0.058(2)$	7.6(5)	15.0(1)	
<b>Ic</b>	$\pm 0.151(2)$	$\pm 0.070(5)$	9(1)	15.1(2)	
<b>II</b>	$\pm 0.019(2)$	$\pm 0.021(3)$	2.8(7)	24.28(8)	
				24.28(8)	$1 + x, 1 - y, 1/2 + z$
				66.90(4)	$1/2 + x, 3/2 - y, -z$
				66.90(4)	$1/2 - x, 3/2 - y, 1/2 + z$

дигидратов к моногидрату сопровождается как изменением КП атома An(VI) и типа координации фумарат-иона, так и изменением типа структуры. В соединениях со структурой I актинидное сжатие проявляется в уменьшении межатомного расстояния в группировках  $\text{AnO}_2$  и в уменьшении объема полиэдров Вороного–Дирихле по ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volklinger C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.
- Borkowski L.A., Cahill C.L. // *Cryst. Growth Des.* 2006. Vol. 6, N 10. P. 2241–2247.
- Серезкина Л.Б., Новиков С.А., Григорьев М.С., Колотилина М.А., Серезжин В.Н. // *Радиохимия.* 2016. Т. 58, № 5. С. 390–394.
- Серезкина Л.Б., Григорьев М.С., Новиков С.А., Колотилина М.А., Серезжин В.Н. // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 1. С. 34–38.
- Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. // *Dalton Trans.* 2003. P. 2813–2814.
- Чарушикова И.А., Федосеев А.М., Бессонов А.А. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61, № 2. С. 100–107.
- Чарушикова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Полякова И.Н., Муази Ф. // *Координац. химия.* 2007. Т. 33, № 1. С. 63–69.
- Bombieri G., Benetollo F., Rojas R.M., De Paz M.L. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981. Vol. 43, N 12. P. 3203–3207.
- Savchenkov A.V., Grigoriev M.S., Udivankin P.A., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Polyhedron.* 2017. Vol. 127. P. 331–336.
- Чарушикова И.А., Крот Н.Н., Старикова И.А. // *Радиохимия.* 2004. Т. 46, № 6. С. 521–523.
- Bombieri G., Benetollo F., Rojas R.M., De Paz M.L., Del Pra A. // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. Vol. 61. P. 149–154.
- Falaise C., Volklinger C., Loiseau T. // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13. P. 3225–3231.
- Rojas R. M., De Paz M. L., Vila E. // *J. Therm. Anal.* 1985. Vol. 30. P. 83–96.
- Федосеев А.М., Гоголев А.В., Шилов В.П. // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 6. С. 502–509.
- Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
- Серезжин В.Н., Савченков А.В., Сидоренко Г.В., Серезкина Л.Б. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61, № 4. С. 297–307.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14, N 7. P. 3576–3586.
- Серезжин В.Н., Карасев М.О., Серезкина Л.Б. // *Радиохимия.* 2013. Т. 55, № 2. С. 97–105.