

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

НОВЫЕ ФТОРОСУКЦИНАТО-
И ФТОРОГЛУТАРАТОУРАНИЛАТЫ БАРИЯ© 2023 г. В. Н. Сережкин^{a,*}, М. С. Григорьев^b, М. В. Сукачева^a, Л. Б. Сережкина^a^aСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Осуществлены синтез и изучено строение двух новых координационных полимеров $Ba_2[(UO_2)_3(suc)_3F_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $Ba[(UO_2)_2(glt)_2(Hglt)F] \cdot 8H_2O$ (II), где $suc - C_4H_4O_4^{2-}$ (сукцинат-ион), $glt - C_5H_6O_4^{2-}$ (глутарат-ион). Урансодержащими структурными единицами кристаллов I являются слои $[(UO_2)_3(C_4H_4O_4)_3F_4]^{4-}$, относящиеся к кристаллохимической группе $A_3(Q^{02})_3M_2^1M_2^1$ комплексов уранила, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_4H_4O_4^{2-}$, M^1 и $M^2 = F^-$. Структура II содержит урансодержащий 3D комплекс $[(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_2(C_5H_7O_4)F]^{2-}$, которому отвечает кристаллохимическая формула $A_2(Q^{02})_2B^0M^2$, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_5H_6O_4^{2-}$, $B^0 = C_5H_7O_4^-$, $M^2 = F^-$.

Ключевые слова: комплексы уранила, сукцинат-ионы, глутарат-ионы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0044453723040283, EDN: TIMCCR

Координационные полимеры с участием f-металлов, в том числе и урана, активно изучаются в последние десятилетия в связи с ценными физико-химическими свойствами, в частности, высокой пористостью, обеспечивающей эффективные сорбционные свойства веществ [1–3]. В качестве мостиковых лигандов (линкеров), связывающих атомы металлов в таких полимерах, часто используют анионы насыщенных дикарбоновых кислот, в том числе янтарной [4] и глутаровой [5]. Имеющиеся данные показывают, что влиять на параметры пустот, которые образуются в структурах координационных полимеров и определяют их сорбционные свойства, можно несколькими способами. Один из них заключается в выборе дианионов с оптимальным числом метиленовых звеньев (например, двух и трех соответственно для сукцинат- и глутарат-ионов), соединяющих карбоксилат-ионы. Другой способ состоит в использовании мостиковых солигандов (в частности, фторид-ионов [6]), позволяющих модифицировать топологию возникающих полимеров. Еще одним важным фактором, который влияет на структуру полимеров, является природа внешнесферных катионов, компенсаторов заряда образующихся ацидокомплексов. Целью данной

работы явились синтез и изучение строения новых гетеролигандных фтородикарбоксилатов уранила и бария, в которых роль дикарбоксилат-лигандов играют сукцинат- и глутарат-ионы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов $Ba_2[(UO_2)_3(suc)_3F_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $Ba[(UO_2)_2(glt)_2(Hglt)F] \cdot 8H_2O$ (II), где $suc - C_4H_4O_4^{2-}$ (сукцинат-ион), $glt - C_5H_6O_4^{2-}$ (глутарат-ион). К водному раствору гексагидрата нитрата уранила (0.518 ммоль, 0.260 г) добавляли янтарную кислоту (2.072 ммоль, 0.244 г), фторид бария (1.554 ммоль, 0.272 г) и нагревали на водяной бане до полного растворения. Исходное мольное соотношение реагентов составляло 1 : 4 : 3. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 4–6 дней формировались желтые призматические кристаллы. По результатам химического анализа:

Найдено, %:	U 44.2.
Для I вычислено, %:	U 44.68.

Замена янтарной кислоты глутаровой приводила к образованию глутаратсодержащего комплекса II.

По результатам химического анализа:

Найдено, %: U 38.4.
Для II вычислено, %: U 38.67.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [7]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [8]. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [9] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [10] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H групп CH_2 размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{equ}}(\text{C})$. Атомы H молекул воды в I не были локализованы. В структуре II положения атомов H для двух из восьми молекул воды были найдены из разностного Фурье-синтеза электронной плотности. Эти атомы H были уточнены с $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{equ}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. В структуре I молекулы воды частично разупорядочены. Заселенности позиций атомов O для этих молекул были уточнены и оказались близкими к 0.5. В итоговом уточнении заселенности 0.5 были фиксированы. Структуру II уточняли как рацемический двойник.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверия для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей – в табл. 2 и 3. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [11]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2183247 и 2183248 для I и II соответственно.

ИК-спектры записаны на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 см^{-1} . Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. Отнесение полос (табл. 4) проведено с использованием литературных данных [12–14]. Результаты ИК-спектроскопии для I и II согласуются с указанными далее данными РСА. В обоих спектрах наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают колебаниям иона уранила и карбоксилатных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структурах I и II присутствует по два кристаллографически неэквивалентных атома урана, которые во всех случаях проявляют координационное число (КЧ) 8 и имеют гексагонально-бипирамидальную координацию. В сукцинатном комплексе I присутствуют бипирамиды UO_6F_2 , в которых два фторид-иона в одном случае (центросимметричный атом U1) находятся в *транс*-положении в экваториальной плоскости, а в другом (атом U2 в общей позиции) – в *цис*-положении. В бипирамидах $\text{U}(1)\text{O}_6\text{F}_2$ фторид-ионы являются концевыми лигандами M^1 , для них $d(\text{U}–\text{F}) = 2.288 \text{ \AA}$. В бипирамидах с *цис*-размещением фторид-ионов оба атома фтора играют роль мостиковых лигандов M^2 , которые связывают два атома урана, для них $d(\text{U}–\text{F})$ увеличено до 2.343 и 2.372 $\text{ \AA}$.

В глутаратном комплексе II атомы U1 тоже образуют бипирамиды UO_6F_2 , в которых мостиковые фторид-ионы находятся в *цис*-положении, для них $d(\text{U}–\text{F}) = 2.355$ и 2.369 $\text{ \AA}$. В то же время атомы U2 в структуре II образуют бипирамиды состава UO_8 . Поскольку экваториальные связи $\text{U}–\text{F}$ короче, чем связи $\text{U}–\text{O}$ (для них $d > 2.4 \text{ \AA}$), объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана во фторсодержащих комплексах (9.23 или 9.16 $\text{ \AA}^3$ в I и 9.12 $\text{ \AA}^3$ в II) незначительно понижен по сравнению с объемом ПВД урана в случае комплекса UO_8 в II (9.36 $\text{ \AA}^3$), который хорошо согласуется со средним значением 9.3(4) $\text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в координационных полиэдрах UO_n ($n = 5, 6, 7$ или 8) [15].

Урансодержащими структурными единицами кристаллов I являются слои $[(\text{UO}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{F}_4]^{4-}$ (рис. 1), которые по систематике [16, 17] относятся к кристаллохимической группе $\text{A}_3(\text{Q}^{02})_3\text{M}_2^2\text{M}_2^1$ комплексов уранила, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, M^2 и $\text{M}^1 = \text{F}^-$. Как видно из рис. 1, ионы уранила и связывающие их сукцинат-ионы образуют в слоях гофрированные металлоциклы, включающие по восемь атомов урана. В возникающих пустотах размещаются ионы бария, которые связывают соседние слои совокупностью связей $–\text{Ba}–\text{F}–\text{U}–\text{F}–\text{Ba}–\text{F}–\text{U}–$ в 3D каркас.

В отличие от I, структура II содержит 3D комплекс $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{F})]^{2-}$ (рис. 2), которому отвечает кристаллохимическая формула $\text{A}_2(\text{Q}^{02})_2\text{B}^{01}\text{M}^2$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}^{01} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4^-$, $\text{M}^2 = \text{F}^-$. Ионы бария дополнительно стягивают уранилкарбоксилатный каркас за счет совокупности связей $\text{U}–\text{F}–\text{Ba}–\text{O}–\text{COH}–(\text{CH}_2)_3–\text{CO}_2–\text{U}–$.

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

Структура	I	II
Сингония	Триклинная	Ромбическая
Простр. группа, Z	$P\bar{1}$, 1	$Fdd2$, 16
a , Å	7.4705(6)	34.1515(12)
b , Å	9.5896(8)	47.4322(16)
c , Å	12.2948(9)	7.6733(3)
α , град	105.943(2)	90
β , град	103.602(2)	90
γ , град	105.602(2)	90
V , Å ³	768.94(11)	12429.8(8)
ρ , г/см ³	3.453	2.622
μ , мм ⁻¹	18.377	11.747
T , К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	$0.30 \times 0.06 \times 0.05$	$0.16 \times 0.14 \times 0.04$
$\Theta_{\max}$, град	30.090	29.999
Область h, k, l	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 17$	$-48 \leq h \leq 47$ $-66 \leq k \leq 66$ $-10 \leq l \leq 10$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	11949/4436, 0.0352/3786	54224/8977, 0.0821/7831
Число уточняемых параметров	215	394
R_1 по N_2	0.0269	0.0347
wR_2 по N_1	0.0481	0.0585
S	1.023	1.007
Остаточная электронная плотность (min/max), э/Å ³	-1.387/1.375	-1.470/1.765

Отметим, что в кристаллохимических формулах типы координации лигандов записаны в той же последовательности, в которой лиганды указаны в химических формулах комплексов. Поэто-

му, согласно [16, 17], из представленных выше формул следует, что в I все сукцинат-ионы имеют тип координации Q^{02} (где Q – первая буква слова “quadridentate”) и поэтому для бис-бидентатного

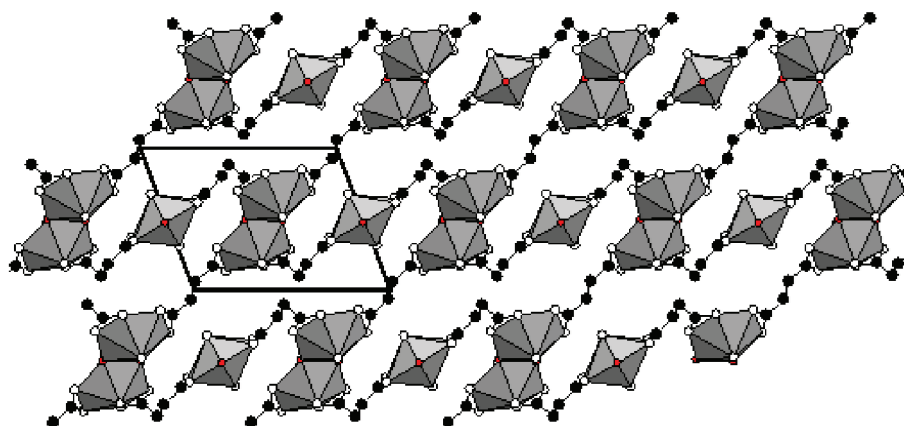


Рис. 1. Проекция слоя $[(UO_2)_3(C_4H_4O_4)_3F_4]^{4-}$ в структуре I на плоскость $0yz$. Параллелограмм указывает элементарную ячейку, в которой горизонталь – трансляция “с”, наклонно ориентирована трансляция “b”. Для упрощения рисунка атомы водорода сукцинат-ионов удалены. Для урана показаны координационные полиэдры в виде гексагональных бипирамид UO_6F_2 . Черные, белые и красные кружки – соответственно атомы C, O и F.

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структуре I

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Гексагональные бипирамиды UO_6F_2				
U1–O3	$1.783(4) \times 2$	21.42	O3U1O3	180.0
U1–O8	$2.546(3) \times 2$	8.10	O8U1O9	$50.84(11) \times 2$
U1–O9	$2.523(3) \times 2$	8.45	O8U1F2	$64.21(10) \times 2$
U1–F2	$2.288(3) \times 2$	12.03	O9U1F2	$65.00(10) \times 2$
U2–O1	1.773(4)	21.99	O1U2O2	178.85(15)
U2–O2	1.773(4)	20.92	O4U2O5	52.40(11)
U2–O4	2.469(3)	8.83	O5U2O6	64.44(10)
U2–O5	2.465(3)	9.24	O6U2O7	51.63(11)
U2–O6	2.484(3)	9.08	O4U2F1	65.38(10)
U2–O7	2.488(3)	8.68	O7U2F1	63.55(10)
U2–F1	2.372(3)	10.47	F1U2F1	63.70(10)
U2–F1	2.343(3)	10.80		

Параметры водородных связей (BC)**						
D–H…A	Расстояния, $\text{\AA}$			Угол D–H…A, град.	$\Omega(\text{D–H}), \%$	$\Omega(\text{H…A}), \%$
	D–H	H…A	D…A			
C2–H1…O10	0.990	2.842	3.649	139.17	28.11	11.81
C2–H2…O13	0.990	2.986	3.703	130.20	28.13	11.68
C5–H5…O13	0.990	2.883	3.783	151.66	27.98	12.12
C5–H6…O2	0.990	2.577	3.460	143.35	28.22	14.48

* Ω — здесь и далее телесный угол (выражается в процентах от 4π стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

** Здесь и далее представлены ВС с $\text{H...A} < 3 \text{\AA}$, углом $\text{D–H...A} > 130$ град. и $\Omega > 10\%$.

связывания с двумя атомами урана каждый анион использует все четыре своих атома кислорода. Такой же тип координации проявляют и глутарат-ионы в структуре II. В то же время гидроглутарат-ионы $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4^-$ в II играют роль бидентатного лиганда (на что указывает тип координации B^{01} , где “B” — первая буква слова “bidentate”), который связан только с одним атомом урана. Отметим, что при хелатном связывании карбоксилат-иона с атомом урана обязательно образуется четырехчленный металлоцикл. Поэтому, согласно [18], полные символы упомянутых типов координации, показывающие количество и тип образующихся урансодержащих циклов, имеют вид Q^{02-44} и B^{01-4} .

Различие строения обнаруженных уранил-карбоксилатных структурных группировок можно охарактеризовать координационными после-

довательностями $\{C_p^N\}$ [19], указывающими число (C_p) атомов урана, которые связаны с базисным всеми мостиковыми лигандами первой ($N = 1$), второй ($N = 2$) и последующих координационных сфер. Согласно полученным данным, для шести первых координационных сфер атомов U1 и U2 значения $\{C_p^6\}$ в структуре I равны соответственно (2, 4, 8, 10, 14, 16) и (3, 5, 8, 11, 13, 16), а в структуре II — (2, 3, 6, 10, 14, 20) и (3, 5, 7, 10, 16, 26).

Как известно, сукцинат- и глутарат-ионы обладают значительной конформационной гибкостью, для оценки которой можно использовать расстояние между карбоксильными атомами углерода одного аниона (далее $d_{\text{C–C}}$). В связи с этим заметим, что для пяти кристаллографически неэквивалентных дикарбоксилат-ионов найденные $d_{\text{C–C}}$ (3.30 и 3.87 $\text{\AA}$ для I и 4.58, 5.05, 5.07 $\text{\AA}$ для II) попадают в диапазоны 2.94–3.94 $\text{\AA}$ и 3.79–5.09 $\text{\AA}$,

Таблица 3. Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структуре II

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град}$		
Гексагональная бипирамида U1O ₆ F ₂						
U1–O1	1.765(8)	21.53	O1U1O2	179.3(3)		
U1–O2	1.762(8)	21.70	O5U1O6	51.3(2)		
U1–O5	2.525(6)	8.25	O6U1O7	65.1(2)		
U1–O6	2.482(6)	9.08	O7U1O8	52.4(2)		
U1–O7	2.437(6)	9.59	O8U1F1	64.41(18)		
U1–O8	2.488(6)	8.63	F1U1F1	62.8(2)		
U1–F1	2.370(5)	10.50	O8U1F1	64.31(18)		
U1–F1	2.356(5)	10.70				
Гексагональная бипирамида U2O ₈						
U2–O3	1.748(8)	22.08	O3U2O4	178.4(3)		
U2–O4	1.771(8)	21.81	O9U2O10	53.2(2)		
U2–O9	2.491(6)	9.16	O10U2O11	66.9(2)		
U2–O10	2.412(6)	10.01	O11U2O12	52.3(2)		
U2–O11	2.448(6)	9.42	O12U2O15	67.18(19)		
U2–O12	2.486(6)	9.15	O15U2O16	51.98(19)		
U2–O15	2.532(6)	8.64	O9U2O16	68.6(2)		
U2–O16	2.459(6)	9.73				
Параметры водородных связей						
D–H⋯A	Расстояния, $\text{\AA}$			Угол D–H⋯A, град.	$\Omega(\text{D–H}), \%$	$\Omega(\text{H}\cdots\text{A}), \%$
	D–H	H⋯A	D⋯A			
O13–H1⋯O22	0.836	1.762	2.593	173.29	35.02	25.08
O17–H2⋯O9	0.846	2.011	2.800	154.93	33.71	19.05
O24–H4⋯O4	0.840	2.308	2.990	138.45	33.46	19.65
O24–H5⋯O6	0.871	1.959	2.820	169.40	32.10	19.94
C2–H6⋯O10	0.991	2.562	3.411	143.63	28.29	13.90
C4–H11⋯O10	0.990	2.470	3.428	162.68	27.98	12.78
C9–H16⋯O16	0.990	2.672	3.634	163.82	27.91	10.04
C9–H17⋯O3	0.991	2.438	3.275	141.80	27.97	16.39
C12–H18⋯O1	0.990	2.411	3.398	174.40	27.92	17.55
C12–H19⋯O2	0.990	2.693	3.435	131.97	27.87	12.53
C13–H21⋯O20	0.990	2.756	3.964	140.49	27.89	10.23
C14–H23⋯O2	0.990	2.660	3.481	140.39	28.05	12.63

Таблица 4. Предположительное отнесение полос поглощения в ИК-спектрах $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3\text{F}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hglf})\text{F}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II)

Волновое число, см^{-1*}	Отнесение	Волновое число, см^{-1*}	Отнесение
I		II	
3551 ш.ср.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3377 ш.ср.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3138 ср.	$\nu(\text{CH}_2)$	2953 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
		1690 ср.	$\nu(\text{COOH})_{\text{Hglf}}$
1633 ср.	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1634 ср.	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1548 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1535 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1463 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1464 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1403 с.		1414 с.	
		1383 с.	
		1360 с.	
1310 ср.	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{CH}_2)$	1266 ср.	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{CH}_2)$
1232 сл.		1209 ср.	
1179 сл.	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$	1162 сл.	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$
976 сл.	$\nu(\text{CC})$	1013 сл.	$\nu(\text{CC})$
915 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	925 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
688 ср.	$\gamma(\text{COO})$	729 сл.	$\gamma(\text{COO})$
669 ср.	$\omega(\text{CH}_2)$	673 сл.	$\omega(\text{CH}_2)$
578 сл.	$\delta(\text{CCC})$	637 сл.	$\rho(\text{CH}_2)$
		593 сл.	$\delta(\text{CCC})$

* Интенсивность полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая.

которые установлены соответственно для сукцинат- [4] и глутарат-ионов [5] в соединениях U(VI).

В I и II присутствует по одному кристаллографическому сорту ионов Ba^{2+} , которые занимают общие позиции и проявляют КЧ 9 и 8, образуя соответственно координационные полиэдры BaF_3O_6 и BaFO_7 . Все три кристаллографически разных атома F (два в I и один в II) проявляют КЧ 3, причем атомы F1 в I и II координированы двумя атомами U и одним Ba, тогда как F2 в I образует связи с одним U и двумя атомами Ba. Отметим, что средняя длина связей $\text{Ba}-\text{F}$ (2.73(9) Å) в I и II короче, чем связи $\text{Ba}-\text{O}$ (2.80(6) Å).

Атомы кислорода, связанные с ионами Ba, входят в состав карбоксилат-ионов или молекул воды. В структуре I каждый атом Ba координирует четыре атома кислорода трех сукцинат-ионов, а также две молекулы воды. По отношению к ионам Ba сукцинат-ионы в I проявляют типы координации $\text{T}^{11}-7$ и B^2 . Поскольку эти же самые сукцинат-ионы являются лигандами $\text{Q}^{02}-44$ по отношению к атомам U(VI), то с учетом дополнительных связей с атомами Ba их итоговые типы

координации в I имеют соответственно вид $\text{Q}^{13}-447$ и $\text{Q}^{22}-44$. В кристаллах II каждый атом Ba монодентатно координирует два глутарат- и один гидроглутарат-ион, а также четыре молекулы воды. При учете дополнительных связей с атомами Ba упомянутые выше типы координации $\text{Q}^{02}-44$ и $\text{B}^{01}-4$ этих анионов атомами U(VI) приобретают соответственно вид $\text{Q}^{12}-44$ и $\text{T}^{21}-4$.

Таким образом, обнаруженная в структурах I и II гексагонально-бипирамидальная координация атомов урана в оксофторидах U(VI) встречается очень редко, поскольку чаще всего реализуется пентагонально-бипирамидальная координация с КЧ 7 (в 190 из 193 случаев [6]). Так, две гексагональные бипирамиды UO_6F_2 с транс-размещением фторид-ионов были обнаружены в фосфатофторидном комплексе [20], а единственным примером структуры с цис-размещением фторид-ионов в бипирамиде UO_6F_2 до сих пор являлся фтороглутаратный комплекс, охарактеризованный в работе [21]. Учитывая данные [21], результаты исследования I и II позволяют предположить,

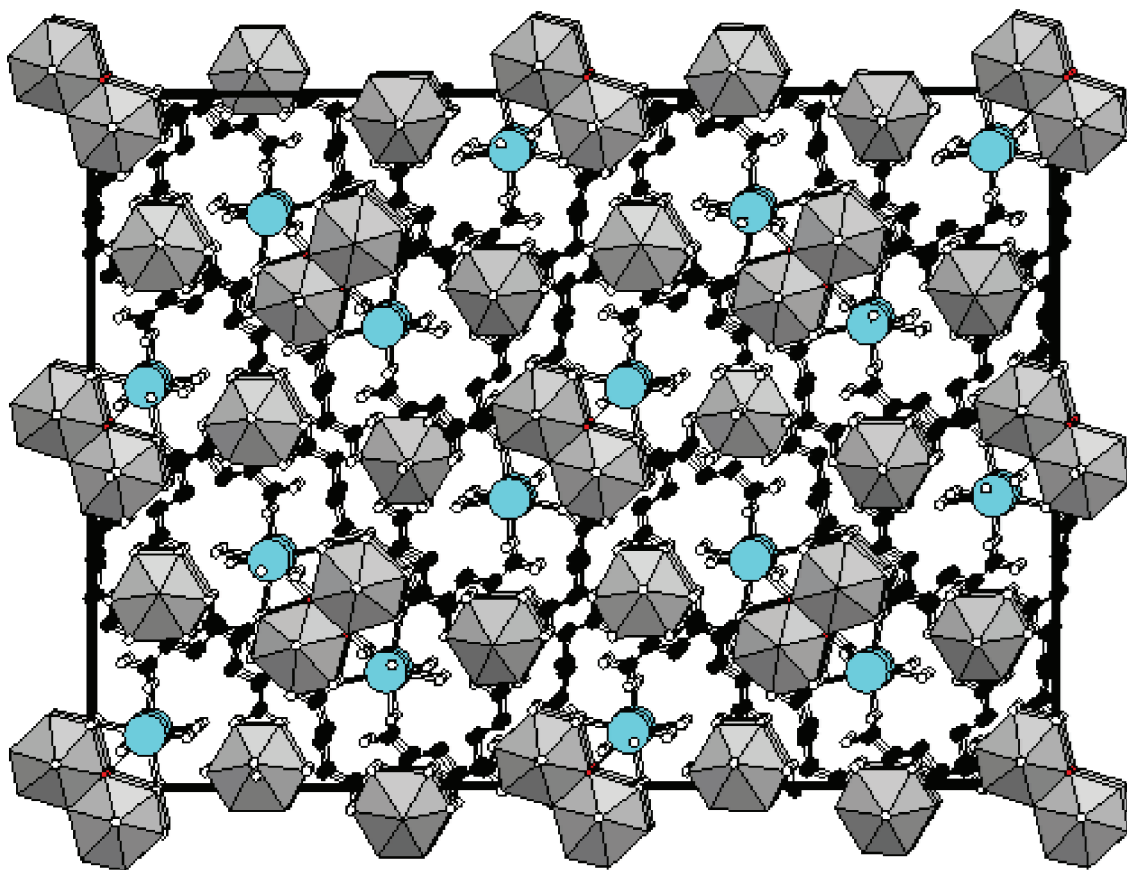


Рис. 2. Проекция 3D-каркаса $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hgl})\text{F}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ структуры II на плоскость $(xy)_0$. Прямоугольник указывает одну элементарную ячейку, в которой горизонталь — трансляция “b”, а вертикаль — трансляция “a”. Для урана показаны координационные полиэдры в виде гексагональных бипирамид UO_6F_2 (связаны общим ребром F—F в димеры) или UO_8 . Голубые, черные, белые и красные кружки — соответственно атомы Ba, C, O и F.

что образованию оксофторидных комплексов U(VI) с КЧ 8 способствует наличие в составе соединений дикарбоксилат-ионов, склонных к координации ионов уранила по типу Q^{02} . Проверка этой гипотезы будет предпринята в ближайшее время.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N 122011300061-3).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrews M.B., Cahill C.L. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cr300202a>
2. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 266–267. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.038>
3. Su J., Chen J. MOFs of Uranium and the Actinides, in: P. Cheng (Ed.), *Lanthan. Met.-Org. Framew.*, Springer Berlin Heidelberg, 2014: P. 265. https://doi.org/10.1007/430_2014_158
4. Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 248. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.010>
5. Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Serezhkin V.N. // *Polyhedron.* 2018. V. 141. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.031>
6. СЕРЕЖКИН В.Н., ПУШКИН Д.В., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // *Радиохимия.* 2022. Т. 64. № 4. С. 359. <https://doi.org/10.31857/S0033831122040037>
7. SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
8. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
9. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* 2008. V. 64A. № 1. P. 112.
10. Sheldrick G.M. // *Ibid.* 2015. V. 71C. № 1. P. 3.
11. СЕРЕЖКИН В.Н., МИХАЙЛОВ Ю.Н., БУСЛАЕВ Ю.А. // *Журн. неорганической химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, B, sixth ed.*, Wiley, Hoboken, 2009.

13. *Krishnan S., Raj C.J., Robert R. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1087.
<https://doi.org/10.1002/crat.200710981>
14. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // J. Mol. Struct. (Theor. Chem.). 1996. V. 362. P. 77. <http://dx.doi.org/>
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04375-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04375-6)
15. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Applied solid state chemistry. 2018. № 2. P. 2.
<https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
16. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
17. *Сережкин В.Н., Рогалева Е.Ф., Шилова М.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1289.
18. *Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978.
19. *O'Keeffe M.* // Z. Kristall. — Crystall. Mater. 2010. V. 210. P. 905.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
20. *Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L.* // Chem. Commun. 2008. № 45. P. 6037.
<https://doi.org/10.1039/B813819B>
21. *Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D.* // Dalton Trans. 2003. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/B306733P>