

Научная статья

УДК 548.735:541.49:661.74:546.791.6–381'161

DOI: 10.31857/S0869769824020151

EDN: lcmiau

## Структурная химия разнолигандных карбоксилато-фторидных и нейтральных фторидных комплексных соединений уранила (обзор)

Р.Л. Давидович

*Рувен Лейзерович Давидович*

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

**Аннотация.** Систематизированы и обсуждены кристаллические структуры разнолигандных карбоксилато-фторидных и нейтральных фторидных комплексных соединений уранила, изученных монокристалльным методом рентгеноструктурного анализа. Определены кристаллохимические особенности строения данного класса соединений уранила: координационный полиэдр шестивалентного атома урана в структурах разнолигандных карбоксилато-фторидных и нейтральных фторидных комплексных соединений уранила (за исключением трех гексадентатно-бипирамидальных соединений) имеет пентагонально-бипирамидальное строение. Атомы кислорода уранильной группы расположены на вертикальной оси пентагональной бипирамиды перпендикулярно экваториальной плоскости, в которой расположены пять атомов координированных лигандов. В структурах димерных и полимерных разнолигандных карбоксилато-фторидных и нейтральных фторидных комплексных соединений уранила мостиковые связи (за исключением одного димерного соединения, в котором мостиковые связи в димере образованы атомами кислорода) образуют фторидные атомы.

**Ключевые слова:** уранил, фторид, разнолигандный, пентагональная бипирамида, структура, карбоксилаты, нейтральные лиганды

**Для цитирования:** Давидович Р.Л. Структурная химия разнолигандных карбоксилато-фторидных и нейтральных фторидных комплексных соединений уранила (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 2. С. 170–186. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824020151>, EDN: lcmiau

# Structural chemistry of mixed-ligand carboxylate-fluoride and neutral fluoride complexes of uranyl (review)

R. L. Davidovich

*Ruven L. Davidovich*

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Chief Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia,

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

**Abstract.** The crystal structures of mixed-ligand carboxylate-fluoride and neutral fluoride complexes of uranyl studied by the single-crystal X-ray diffraction method have been systematized and discussed. The crystal chemical features of the structures of this class of uranyl compounds were determined: the coordination polyhedron of the hexavalent uranium atom in the structures of the mixed-ligand carboxylate-fluoride and neutral fluoride complexes of uranyl (excluding three hexadentate-bipyramidal compound) has a pentagonal-bipyramidal structure: the oxygen atoms of the uranyl group are located on the vertical axis of the pentagonal bipyramid, perpendicular to the equatorial plane in which five atoms are located. In the crystal structures of dimeric and polymeric mixed-ligand carboxylate-fluoride and neutral fluoride complexes of uranyl (with the exception of one compound in which the bridging bonds in the dimer are formed by oxygen atoms) the fluoride bridges form fluoride atoms.

**Keywords:** uranyl, fluoride, mixed-ligand, pentagonal bipyramid, structure carboxylate, neutral ligands

**For citation:** Davidovich R. L. Structural chemistry of mixed-ligand carboxylate-fluoride and neutral fluoride complexes of uranyl (review). *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(2):170–186. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824020151>, EDN: lemiau

## Введение

В [1] систематизирована и обсуждена структурная химия разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила, включающих сульфато-, селенато-, фосфато-, арсенато- и хромато-фторидные соединения. В продолжение выполненных исследований в настоящей работе рассмотрена и обсуждена структурная химия разнолигандных фторидных комплексных соединений уранила с остатками органических кислот и нейтральными O-донорными лигандами. Статья состоит из трех частей. В первой проанализированы и обсуждены разнолигандные карбоксилато-фторидные комплексные соединения уранила, вторая посвящена карбоксилато-фторидным комплексным соединениям уранила с тремя донорными центрами, в третьей рассмотрены разнолигандные фторидные комплексные соединения уранила с нейтральными O-донорными лигандами.

## 1. Карбоксилато-фторидные комплексные соединения

Монокарбоновые кислоты могут координироваться к атому U(VI) карбоксильным атомом O монодентатно, обоими атомами O карбоксильной группы бидентатно-циклически, бидентатно-мостиково, тридентатно (бидентатно-циклически мономостиково) и тетрадентатно (бидентатно-циклически бимостиково).

При исследовании системы  $\text{UO}_2(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HFaq}/\text{изоникотиновая кислота}$  наряду с кислородсодержащими комплексными соединениями уранила полуоче-

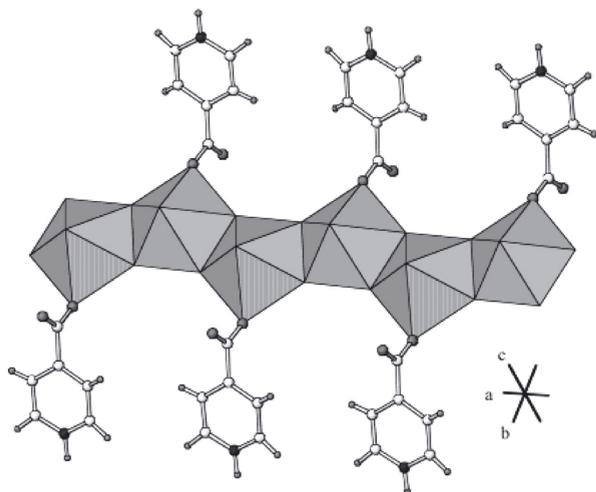


Рис. 1. Фрагмент одномерной цепи в структуре  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$  вдоль  $[100]$  направления [2]

В бесконечной цепи координирован аксиально двумя атомами O и экваториально четырьмя мостиковыми атомами F и карбоксильным атомом O изоникотинатного лиганда. В рамках связности структура  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$  может быть описана как  $[\text{UO}_{2/1}\text{F}_{4/2}\text{O}_{1/1}]$ .

В линейной группе  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$   $179,9(3)^\circ$ ) полиэдра  $\text{UO}_3\text{F}_4$  расстояния  $\text{U}=\text{O}$  равны  $1,758(5)$  и  $1,763(6)$  Å. Длины экваториальных мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  составляют  $2,322(3) \times 2$  и  $2,329(3) \times 2$  Å, а карбоксильный атом O лиганда  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2$  удален от центрального атома на расстояние  $2,371(6)$  Å. Группа  $\text{N}(1)-\text{H}(1)$  лиганда образует водородную связь с карбонильным атомом  $\text{O}(4)$  карбоксильной  $\text{C}(1)-\text{O}(3)$   $\text{O}(4)$  группы  $\text{N}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(4)$   $2,762(9)$  Å, объединяющую структурные элементы в трехмерную сеть.

### 1.2. $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Кристаллы  $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют двухмерную слоистую структуру (рис. 2), содержащую два уникальных сорта атомов U, образующих пентагонально-бипирамидальные полиэдры  $\text{UO}_3\text{F}_4$  [2].

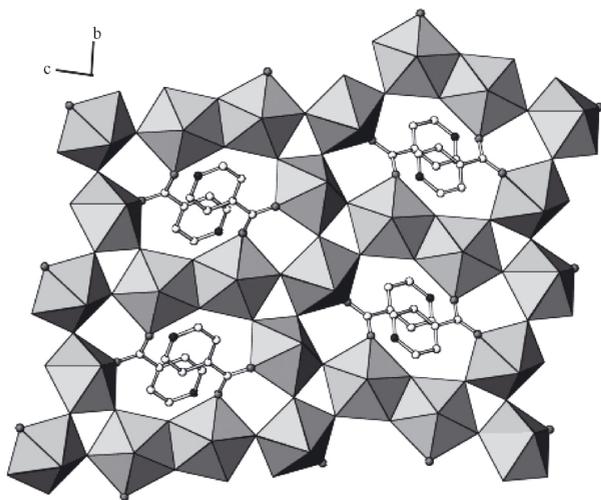


Рис. 2. Фрагмент слоя структуры  $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  вдоль  $[010]$  направления [2]

ны два разнолигандных изоникотинато-фторидных комплексных соединения уранила:  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$  и  $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [2].

### 1.1. $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$

Соединение  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$  образует одномерную структуру, содержащую бесконечные цепи, образованные из реберно-связанных пентагонально-бипирамидальных полиэдров  $\text{UO}_3\text{F}_4$ , простирающихся вдоль направления  $[100]$  и разделенных изоникотинатными анионами (рис. 1) [2].

Атом U в бес-

конечной цепи координирован аксиально двумя атомами O и экваториально четырьмя мостиковыми атомами F и карбоксильным атомом O изоникотинатного лиганда. В рамках связности структура  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$  может быть описана как  $[\text{UO}_{2/1}\text{F}_{4/2}\text{O}_{1/1}]$ .

В линейной группе  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$   $179,9(3)^\circ$ ) полиэдра  $\text{UO}_3\text{F}_4$  расстояния  $\text{U}=\text{O}$  равны  $1,758(5)$  и  $1,763(6)$  Å. Длины экваториальных мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  составляют  $2,322(3) \times 2$  и  $2,329(3) \times 2$  Å, а карбоксильный атом O лиганда  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2$  удален от центрального атома на расстояние  $2,371(6)$  Å. Группа  $\text{N}(1)-\text{H}(1)$  лиганда образует водородную связь с карбонильным атомом  $\text{O}(4)$  карбоксильной  $\text{C}(1)-\text{O}(3)$   $\text{O}(4)$  группы  $\text{N}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(4)$   $2,762(9)$  Å, объединяющую структурные элементы в трехмерную сеть.

### 1.2. $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Кристаллы  $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют двухмерную слоистую структуру (рис. 2), содержащую два уникальных сорта атомов U, образующих пентагонально-бипирамидальные полиэдры  $\text{UO}_3\text{F}_4$  [2].

Каждый атом U в полиэдре связан аксиально с двумя атомами кислорода ( $\text{U}(1)=\text{O}$   $1,765(6)$  и  $1,779(6)$  Å,  $\text{U}(2)=\text{O}$   $1,765(6)$  и  $1,769(6)$  Å), образуя практически линейные уранильные группы ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$   $179,1(3)^\circ$  и  $\text{O}(2)=\text{U}(1)=\text{O}(1)$   $179,2(3)^\circ$ ). Как и в  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)]$ , в структуре  $[(\text{UO}_2\text{F}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  атомы  $\text{U}(1)$  и  $\text{U}(2)$  связаны экваториально с четырьмя мостиковыми атомами F и мостиковым атомом O карбокс-

сильной группы изоникотинатного аниона, которая делит свои атомы O между двумя атомами U. Длины связей U(1)–F изменяются в интервале 2,281(5)–2,339(5) Å, а расстояния U(2)–F практически одинаковые: 2,314(5)–2,317(6) Å. Близкие значения имеют и длины связей U(1)–O и U(2)–O: 2,350(6) и 2,374(6) Å соответственно. Длины связей C(1)–O(3) и C(1)–O(6) в карбоксильной группе C(1)–O(3) O(6) равны соответственно 1,288(10) и 1,237(10) Å.

Два полиэдра U(1) O<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, деля общее ребро, образуют димеры, в то время как полиэдры U(2) O<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, связанные друг с другом вершинами, образуют бесконечные зигзагообразные цепи вдоль [010] направления. Димеры пентагональных бипирамид U(1) O<sub>3</sub>F<sub>4</sub> вершинами объединяются с полиэдрами U(2) O<sub>3</sub>F<sub>4</sub> бесконечных цепей, образуя в слоях эллиптические восьмичленные отверстия размером 5,9 × 2,0 Å.

Группы пиридина изоникотинатных лигандов расположены выше и ниже образованных в слое отверстий. В межслоевой области имеются каналы примерного размера 3,7 × 3,5 Å, простирающиеся вдоль направления [010] и окруженные пентагональными бипирамидами атомов U и изоникотинатными группами. Молекулы кристаллизационной воды занимают каналы и образуют водородные связи N–H···O и O–H···O(1), равные 2,718 и 2,817 Å соответственно.

### 1.3. [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(HisoNic)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O

Соединение [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(HisoNic)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O синтезировано замещением иона Cl<sup>–</sup> на ион F<sup>–</sup> в системе с изоникотиновой кислотой [3]. В структуре соединения [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(HisoNic)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O содержится три кристаллографических уникальных центра U(VI), формирующих пентагонально-бипирамидальные полиэдры.

Экваториальная плоскость полиэдра атома U(1) складывается тремя атомами F и двумя атомами O бидентатно координированной молекулы изоникотиновой кислоты. Атом U(2) экваториально координирован четырьмя атомами F и молекулой H<sub>2</sub>O, а атом U(3) образует координационные связи с пятью атомами F. Все атомы F в структуре являются мостиковыми лигандами, объединяющими атомы U в слоистую структуру.

Слои в структуре [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(HisoNic)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O имеют иное строение, чем в рассмотренной выше структуре [(UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O [2], что обусловлено различной мостиковой функцией изоникотиновой молекулы. В [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(HisoNic)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O изоникотиновый лиганд координирован обоими атомами O карбоксильной группы к одному атому U, а в структуре [(UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O каждый из двух кристаллографических атомов U связан с одним атомом O бидентатно-мостикового изоникотинатного лиганда.

В полиэдрах атомов U(1)–U(3) в практически линейных уранильных группах (∠ O(1)=U(1)=O(2) 179,1(2)°, O(3)=U(1)=O(4) 179,4(2)° и O(5)=U(1)=O(6) 178,6(2)°) длины связей U=O варьируют от 1,752(5) до 1,769(5) Å. Расстояния U(1)–F изменяются в небольшом интервале 2,273(4)–2,283(4) Å, а длины связей U(2)–F и U(3)–F имеют характерные для мостиковых U–F связей во фторидных комплексных соединениях уранила значения [4]. Атомы O карбоксилатной группы C(6)–O(7) O(8) молекулы изоникотиновой кислоты отстоят от атома U(1) на практически одинаковом расстоянии: 2,461(5)–2,470(4) Å. Длины связей C(6)–O в группе C(6)–O(7) O(8) изоникотинового лиганда равны 1,255(7) и 1,263(7) Å. Координированная молекула H<sub>2</sub>O удалена от атома U(2) на расстояние 2,449(5) Å.

Группа N(1)–H(1) образует с атомом O(10) кристаллизационной молекулы H<sub>2</sub>O(10) прочную водородную связь N(1)–H(1)···O(10) 2,705(7) Å. Сравнительно слабая водородная связь устанавливается между координированной молекулой H<sub>2</sub>O(3) и атомом F(1) полиэдра атома U(1) O(3)–H(3)···F(1) 2,894(6) Å.

#### 1.4. $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В ряду структурно исследованных разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила кристаллическая структура  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержащая гексагонально-бипирамидальные полиэдры  $\text{UO}_6\text{F}_2^1$ , является уникальной [6]: это соединение имеет одномерную цепочную структуру, составленную из уранильных оксофторидных димеров, перекрестно связанных глутаратными карбоксильными группами. Атомы U, O(3) карбоксильной группы и атом углерода C(3) группы C(3)  $\text{H}_2$  глутаратного лиганда занимают частные позиции в решетке.

Координированные шестью кислородными и двумя фторидными лигандами атомы U образуют гексагонально-бипирамидальные полиэдры  $[\text{UO}_6\text{F}_2]$ , каждый из которых, обобществляя экваториальное ребро с соседним полиэдром, формирует димеры. Атомы U аксиально связаны с двумя атомами O, образуя линейные группы  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(1') 179,5(5)^\circ$ ) с длинами  $\text{U}(1)=\text{O}$  связей  $1,788(8) \times 2 \text{ \AA}$ . Экваториальные координационные позиции вокруг атома U заняты двумя фторидными и четырьмя карбоксилатными оксидными лигандами. Длины связей  $\text{U}-\text{F}$  в полиэдре равны  $2,353(5) \times 2 \text{ \AA}$ , а расстояния  $\text{U}-\text{O}_{\text{carb}}$  практически одинаковые и составляют  $2,492(7) \times 2$  и  $2,494(8) \times 2 \text{ \AA}$ .

Строение фрагмента цепи димеров  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)]$  в структуре  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , простирающегося вдоль направления  $[100]$ , представлено на рис. 3. В структуре  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизационная молекула  $\text{H}_2\text{O}(4)$  образует водородные связи с оксидным атомом O(3) димеров и атомом O(5) второй молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с расстояниями  $\text{O}(4) \cdots \text{O}(3)$  и  $\text{O}(4) \cdots \text{O}(5)$ , равными 2,854 и 2,843  $\text{ \AA}$  соответственно.

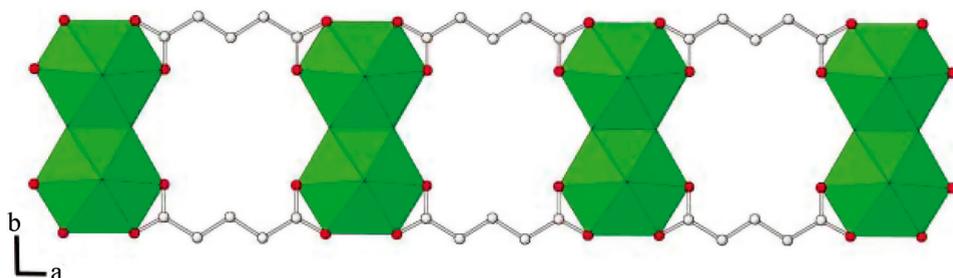


Рис. 3. Глутаратные цепи уранила в структуре  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)]$  вдоль  $[100]$  направления [6]

Из рассмотренных и анализированных в настоящей работе и в [1] 56 кристаллических структур разнолигандных комплексных соединений уранила лишь в кристаллических структурах  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3\text{F}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hglf})\text{F}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  содержатся гексагонально-бипирамидальные координационные полиэдры атома U.

#### 1.5. $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1,5}[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

В работе [7] сообщено о синтезе разнолигандного карбоксилато-фторидного комплексного соединения уранила  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{1,5}[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащего атомы F и остатки дикарбоновой малоновой кислоты. Оно образовано из катио-

<sup>1</sup> Гексагонально-бипирамидальные координационные полиэдры  $\text{UO}_6\text{F}_2$  установлены также в кристаллических структурах  $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3\text{F}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hglf})\text{F}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , где *suc* –  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$  (сукцинат-ион), *glt* –  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$  (глутарат-ион) [5].

нов  $(C_2H_{10}N_2)^{2+}$ , разнолигандных комплексных анионов  $[UO_2(C_3H_2O_4)_2F]^{3-}$  и молекул кристаллизационной  $H_2O$ . Комплексный анион  $[UO_2(C_3H_2O_4)_2F]^{3-}$ , имеющий пентагонально-бипирамидальное строение, образован катионом  $UO_2^{2+}$ , связанным в экваториальной плоскости полиэдра с двумя 1,5-бидентатными малоновыми лигандами и одним координированным F лигандом. Такое же пентагонально-бипирамидальное строение имеет и комплексный анион соединения  $(C_6H_{16}N_2)[UO_2(C_3H_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  [6], но, в отличие от  $(C_2H_{10}N_2)_{1,5}[UO_2(C_3H_2O_4)_2F] \cdot H_2O$ , в нем пятая позиция в экваториальной плоскости полиэдра занята не терминальным атомом F, а координированной молекулой  $H_2O$ .

В комплексном анионе  $[UO_2(C_3H_2O_4)_2F]^{3-}$  группа  $UO_2^{2+}$  почти линейная ( $\angle O(9)=U(1)=O(10)$  177,9(2)°) с длинами связей U=O, равными 1,766(5) и 1,775(5) Å. В экваториальной плоскости полиэдра длина терминальной связи U–F равна 2,281(4) Å, а мостиковые расстояния U–O лежат в интервале 2,357(5)–2,393(4) Å.

Группы N(1)–H(15) катиона  $eH_2^{2+}$  образуют с карбонильными атомами O(3) и O(4) карбоксилатной группы молонатного дианиона водородные связи 2N(1)–H(15B)···O(4) 2,27(8) Å и 2N(1)–H(15C)···O(3) 2,791(8) Å. Водородные связи устанавливает также группа N(2)–H(15) катиона с экваториальным атомом F и атомом O(11) кристаллизационной молекулы  $H_2O(11)$  3N(2)–H(15E)···F(1) 2,681(7) Å и 3N(2)–H(15F)···O(11) 2,735(7) Å. Водородные связи объединяют структурные элементы в трехмерное образование.

#### 1.6. $Na_4[(UO_2)_2(OCH_2COO)_2F_4] \cdot 6H_2O$

Среди исследованных кристаллических структур разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила структура  $Na_4[(UO_2)_2(OCH_2COO)_2F_4] \cdot 6H_2O$  является уникальной [8]. Она составлена из дискретных димерных комплексов, в которых общее экваториальное ребро каждого димера образовано не мостиковыми атомами F–F, как в структурах фторидных [4] и разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила [1], а мостиковыми атомами O–O' депротонированных гидроксильных групп глюколатных лигандов [8].

В соединении  $Na_4[(UO_2)_2(OCH_2COO)_2F_4] \cdot 6H_2O$  атом U окружен семью лигандами, два из которых фторидных и пять оксидных, образуя пентагонально-бипирамидальную геометрию. В аксиальных позициях пентагональной бипирамиды расположены терминальные атомы O, ковалентно связанные с атомом U в группу  $UO_2^{2+}$ , которая расположена перпендикулярно экваториальной плоскости бипирамиды. Два атома F и три атома O, координированных атомом U, формируют экваториальную плоскость бипирамиды. Депротонированные  $\alpha$ -гидроксиатомы кислорода глюколатных лигандов мостиково соединяют два соседних фрагмента урана, составляя дискретные димеры из двух пентагональных бипирамид с общим ребром. Каждый оксиацетатный лиганд имеет три потенциальных оксидных донорных центра, два из которых, карбоксильный и депротонированный  $\alpha$ -гидроксиатомы кислорода, координированы в экваториальной плоскости атомом U.

В почти линейной группе  $UO_2^{2+}$  ( $\angle O(1)=U(1)=O(2)$  177,9(2)°) длины связей U=O равны 1,802(5) и 1,807(5) Å. В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды терминальные атомы F удалены от атома U на расстояния 2,262(4) и 2,244(4) Å, а длины мостиковых связей U–O изменяются в интервале 2,319(4)–2,396(4) Å. В глюколатном лиганде длины связей C–O в карбоксильной группе C(2)–O(4) O(5) составляют 1,231(8) и 1,288(8) Å, а расстояние от атома U до депротонированного атома O гидроксильной группы лиганда – 1,429(8) Å.

Кристаллическая структура  $Na_4[(UO_2)_2(OCH_2COO)_2F_4] \cdot 6H_2O$  содержит слои катионов  $Na^+$ , имеющих искаженно октаэдрическую геометрию. Длины связей

Na–F равны 2,271(4)–2,403(4) Å, а длины связей Na–O<sub>w</sub> изменяются от 2,301(5) до 2,637(6) Å. Молекулы H<sub>2</sub>O образуют с атомами O и F средние по силе водородные связи O<sub>w</sub>(2)–H<sub>w</sub>(21)···O(4) 2,717 Å и O<sub>w</sub>(3)–H<sub>w</sub>(32)···F(2) 2,865 Å, стабилизирующие структуру.

### 1.7. Na<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·6H<sub>2</sub>O

В работе [9] приведены результаты рентгеновского дифрактометрического исследования монокристалльным методом большой группы разнолигандных оксалатно-фторидных комплексных соединений урана M<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·nH<sub>2</sub>O (M = Na, K, Rb, Cs) и M<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>F(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = NH<sub>4</sub>, Na, K, Rb, Cs), для которых были получены параметры элементарной ячейки, симметрия, объем, плотность (расчетная и экспериментальная), а также число формульных единиц в решетке. В [9] кристаллическая структура определена лишь для соединения Na<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·6H<sub>2</sub>O.

Структура Na<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·6H<sub>2</sub>O составлена из катионов Na<sup>+</sup>, одномерных разнолигандных комплексных анионов [UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>3-</sup> и кристаллизационных молекул H<sub>2</sub>O. В комплексном анионе [UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>3-</sup> атом U(VI), имеющий пентагонально-бипирамидальную геометрию, окружен двумя аксиальными атомами O, образуя с ними группу UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, двумя карбоксильными атомами O бидентатно координированного аниона C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> и тремя терминальными атомами F, формирующими экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды.

В группе UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (∠ O(1)=U(1)=O(2) 179(6)°) длины связей U=O(1) и U=O(2) равны 1,80(4) и 1,82(4) Å. Длины терминальных связей U–F лежат в диапазоне 2,24(3)–2,30(3) Å, а расстояния от атома U до мостиковых карбоксильных атомов O аниона C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> составляют 2,40(4) и 2,43(4) Å.

В анионе C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> длины связей C(1)–O(4) и C(2)–O(3) с карбоксильными атомами O равны 1,26(6) и 1,30(6) Å, а с карбонильными атомами кислорода C(1)–O(5) и C(2)–O(6) – 1,21(6) и 1,23(6) Å. Катионы Na(1)<sup>+</sup> и Na(4)<sup>+</sup> занимают общие позиции в структуре, а катионы Na(2)<sup>+</sup> и Na(3)<sup>+</sup> – частные. Катионы Na(1)<sup>+</sup> окружены каждый семью атомами кислорода с расстояниями от 2,46(4) до 2,54(4) Å, а катионы Na(4)<sup>+</sup> – шестью, расстояния до них от 2,46(4) до 2,65(4) Å. Окружение катионов Na(2)<sup>+</sup> составляет четыре атома F с длинами связей Na(2)–F от 2,33(5) до 2,35(5) Å и два атома O с расстояниями Na(2)–O 2,46(2) × 2 Å. Катионы Na(3)<sup>+</sup> координированы шестью атомами O с длинами связи Na(3)–O, изменяющимися от 2,35(3) до 2,47(4) Å.

В структуре Na<sub>3</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·6H<sub>2</sub>O атомы H молекул H<sub>2</sub>O не были локализованы. Однако наличие укороченных расстояний между атомами O молекул воды, атомами F и атомами O органического лиганда, а также соседних молекул H<sub>2</sub>O позволяет предположить образование водородных связей в структуре. Катионы Na<sup>+</sup> и водородные связи объединяют структурные элементы в трехмерное образование.

### 1.8. [(UO<sub>2</sub>) F(HCrFeTP)(PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)]·2H<sub>2</sub>O

В работе [10] сообщено о синтезе и исследовании кристаллической структуры комплексных соединений уранила, два из которых – [(UO<sub>2</sub>) F(HCrFeTP)(PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)]·2H<sub>2</sub>O и [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(CrFeP)] – являются разнолигандными карбоксилато-фторидными комплексными соединениями уранила.

Структура [(UO<sub>2</sub>) F(HCrFeTP)(PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)]·2H<sub>2</sub>O содержит кристаллографически уникальный атом U, пентагонально-бипирамидально координированный аксиально двумя атомами O уранильной группы, и экваториально – двумя F– ионами (F(1) и F(1')), двумя атомами O аниона H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> и депротонированным атомом O(5) карбоксильной группы C(1)–(O5)(O6) нейтрального металлолиганда [CrFeTP] [10].

Пентагонально-бипирамидальные полиэдры симметрично эквивалентных центров U, реберно-связанные атомами F, образуют димеры, которые простираются

в виде одномерных нейтральных цепей в направлении [100]. Эти цепи водородно связаны одна с другой карбоксильной кислотой монопротонированного терефталата металлолиганда и молекулами  $H_2O$  с образованием трехмерной сети. Группы  $H_2PO_4$  образуют водородные связи с решеточными молекулами  $H_2O$  и депротонированными атомами O карбоксильной кислоты металлолиганда  $[HCpFeTP]$ .

В структуре  $[(UO_2)F(HCpFeTP)(PO_4H_2)] \cdot 2H_2O$  группа  $UO_2^{2+}$  практически линейна ( $\angle O(1)=U(1)=O(2) 179,01(10)^\circ$ ), длины связей  $U=O$  равные и составляют 1,770(2) и 1,773(2) Å. В экваториальной плоскости пентагонально-бипирамидального полиэдра величины длин связей  $U-F$  имеют практически одинаковые значения 2,3625(19) и 2,3643(18) Å, а расстояния  $U-O$  изменяются в интервале 2,327(2)–2,373(2) Å.

Группы  $O-H$  аниона  $H_2PO_4^-$  и  $O(10)-H(12)$  фрагмента нейтральной карбоксильной кислоты  $C(8)-O(9)O(10)-H(12)$  образуют весьма прочные водородные связи с решеточной молекулой  $H_2O(12)$  и атомами O карбоксилатных групп металлолиганда  $[HCpFeTP]$ :  $O(7)-H(10) \cdots O(12)$  2,614(3),  $O(8)-H(11) \cdots O(6)$  2,591(3) и  $O(10)-H(12) \cdots O(9)$  2,604(3) Å, объединяющие структурные элементы в трехмерное образование.

### 1.9. $[(UO_2)_2F_3(H_2O)(CpFeP)]$

Соединение  $[(UO_2)_2F_3(H_2O)(CpFeP)]$  содержит два кристаллографически уникальных атома U(1) и U(2), формирующих пентагонально-бипирамидальные полиэдры [10]. Связанные с аксиальными атомами кислорода O(1) и O(2) и соответственно O(3) и O(4), атомы U(1) и U(2) образуют группы  $UO_2^{2+}$ , которые практически линейны ( $\angle O(1)=U(1)=O(2) 179,9(5)^\circ$ ,  $O(3)=U(1)=O(4) 179,1(5)^\circ$ ), с длинами связей  $U(1)=O$  и  $U(2)=O$ , равными 1,769(10), 1,787(8) Å и 1,748(10), 1,761(10) Å соответственно. В экваториальной плоскости пентагональных бипирамид атом U(1) координационно связан с четырьмя фторидными лигандами и молекулой  $H_2O$ , а U(2) – с тремя атомами O мостикового металлолиганда  $[CpFeP]^-$ , а оставшиеся вершины делит с атомами F(1), F(2) полиэдра атома U(1), образуя нейтральные одномерные цепи, которые простираются в [010] направлении. Полиэдры атомов U(1) делят общее ребро F(3)–F(4) со своим симметрично эквивалентным полиэдром, увеличивая в два раза ширину цепей. Цепи дополнительно декорированы металлолигандами  $[CpFeP]^-$ .

В полиэдре атома U(1) длины экваториальных связей  $U-F$  лежат в интервале 2,303(7)–2,326(5) Å, а координированная молекула  $H_2O$  удалена от центрального атома на расстояние 2,440(9) Å. Расстояния U(2)–F в полиэдре атома U(2) такие же, как в полиэдре атома U(1), а длины связей U(2)–O изменяются в большом интервале значений: 2,310(8)–2,507(10) Å.

Координированная молекула  $H_2O(9)$  образует водородные связи с атомами O карбоксилатогрупп металлолиганда  $[CpFeP]^-$  с длинами связей  $O(9) \cdots O(8)$  2,660 и  $O(9) \cdots O(5)$  2,726 Å.

### 1.10. $[(UO_2)F(H_2L^1)_{0,5}] \cdot H_2O$

Структура  $[(UO_2)F(H_2L^1)_{0,5}] \cdot H_2O$  составлена из вершинно-связанных пентагонально-бипирамидальных полиэдров  $UO_5F_2$  и гексадентатных тетракарбоксильных лигандов [11]. Независимая часть элементарной ячейки структуры  $[(UO_2)F(H_2L^1)_{0,5}] \cdot H_2O$  содержит один  $UO_2^{2+}$  катион, один фторидный анион, половину дважды депротонированной тетракарбоксильной кислоты  $(H_2L^1)^{2-}$ , расположенной в центре инверсии, и одну решеточную молекулу  $H_2O$ . Семикоординированные атомы U(VI) образуют  $UO_5F_2$  полиэдры пентагонально-бипирамидальной геометрии. Аксиальные позиции в полиэдре заняты двумя атомами O катиона  $UO_2^{2+}$ , а экваториальная плоскость составлена из трех атомов O от трех  $L^1$  лигандов и симметрично расположенных двух  $F^-$  анионов. Две соседние группы  $UO_5F_2$ , связанные

вместе одной карбоксильной группой C(1)–O(1) O(2) и одним F<sup>-</sup> ионом, образуют вершинно-связанные UO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> одномерные цепи с F<sup>-</sup> анионами в общих вершинах.

Одна карбоксильная группа в иминодиуксусном фрагменте C(4)–O(3) O(4) мостиково связывает один катион UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> монодентатно, в то время как другая карбоксилатная группа C(1)–O(1) O(2) связывает два симметрично расположенных уранильных катионов в бидентатной мостиковой моде. В результате каждый L<sup>1</sup> лиганд связывает посредством их четырех карбоксильных групп шесть катионов уранила двух соседних цепей, что приводит к формированию гофрированного двумерного слоя в плоскости *ab*. Молекулы решеточной воды расположены между слоями.

В полиэдре UO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> длины связей U=O лежат в диапазоне 1,770(6)–1,787(6) Å, а угол O(5)=U(1)=O(6) в ионе уранила незначительно отличается от 180°. Расстояния U–F в экваториальной плоскости пентагонально-бипирамидального полиэдра близкие и составляют 2,326(4) и 2,347(4) Å, а длины мостиковых связей U–O варьируют в диапазоне 2,346(6)–2,405(6) Å.

Лиганд L<sup>1</sup> дважды депротонирован, а оставшиеся два протона переходят к атомам N, которые взаимодействуют с соседними атомами кислорода карбоксилатогрупп. Однако их нельзя рассматривать как водородные связи, так как углы связи D–H...A значительно отклоняются от 180° (104–114°). Молекула H<sub>2</sub>(O<sub>1w</sub>), хотя и образует водородную связь с карбонильным атомом O(3) карбоксильной группы C(4)–O(3) O(4), но очень слабую (O(1<sub>w</sub>)–H(2<sub>w</sub>)...O(3) 3,024 Å). Вторая группа молекулы воды O(1<sub>w</sub>)–H(1<sub>w</sub>) образует контакт с атомом O(2) карбоксилатогруппы C(1)–O(1) O(2) с длиной связи 2,956 Å и углом связи 118°.

## 2. Карбоксилато-фторидные комплексные соединения уранила с тремя донорными центрами

Исследованы кристаллические структуры двух разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила – Na<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и [(C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>edtaF<sub>4</sub>], в комплексных анионах которых содержатся три различных донорных центра: F, O и N.

### 2.1. Na<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

Соединение Na<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O образовано из катионов Na<sup>+</sup>, дискретных комплексных анионов [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>, имеющих пентагонально-бипирамидальную координационную геометрию, и решеточных молекул H<sub>2</sub>O [12]. В комплексном анионе [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup> группа UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> несколько отличается от линейной (∠ O(1)=U(1)=O(2) 175,75(17)°) с равными длинами связей U(1)=O(1) и U(1)=O(2): 1,791(5) и 1,793(5) Å. В экваториальной плоскости пентагонально-бипирамидального полиэдра гетероциклический пиколилатный лиганд C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> координирован атомом N гетероцикла и карбоксилатным атомом O(3) карбоксильной группы лиганда C(1)–O(3) O(4), образуя с атомом U пятичленный хелатный цикл. Оставшиеся три координационные позиции в экваториальной плоскости полиэдра заняты тремя терминальными атомами F, длины связей U–F которых лежат в диапазоне 2,234(4)–2,260(4) Å (ср. 2,247(4) Å). Они весьма сходны с длинами связи U–F в комплексных соединениях M<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (2,24 Å) [4], при этом дополнительный лиганд имеет небольшой эффект на силу связи атома фтора с атомом U(VI) в разнолигандном комплексе.

Координированный в экваториальной плоскости атом N удален от атома U на расстояние 2,596(5) Å, что сравнимо с длинами связей U–N (ср. 2,58 Å) в структуре монопиколилатного комплексного соединения уранила [13]. Длина связи U–O с карбоксилатным атомом O(3), координированным атомом урана в экваториальной

плоскости полиэдра, равна 2,447(4) Å, что значительно больше, чем у соответствующей связи U–O в структуре [13] (ср. 2,34 Å).

Два сорта катионов Na<sup>+</sup> (Na(1)<sup>+</sup>, Na(2)<sup>+</sup>) в структуре Na<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O имеют искаженную октаэдрическую геометрию. Катионы Na(1)<sup>+</sup> связаны с двумя атомами F и четырьмя атомами O молекул H<sub>2</sub>O с расстояниями до них, изменяющимися от 2,307(5) до 2,462(5) Å. Катионы Na(2)<sup>+</sup> окружены одним атомом F и пятью атомами O, удаленными на расстояние 2,284(5)–2,654(6) Å.

Атомы водорода в молекулах H<sub>2</sub>O не были локализованы. Однако наличие некоторых укороченных расстояний O···O и O···F позволяет предположить существование водородных связей в структуре.

## 2.2. [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>edtaF<sub>4</sub>]

Основу структуры [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>edtaF<sub>4</sub>] составляют centrosимметричные димерные комплексные анионы [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>edtaF<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и катионы гуанидиния [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [14]. В комплексе [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>edtaF<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> анион edta<sup>4-</sup> выполняет роль гексадентатного мостика, образуя с каждым из двух связанных с ним ионов уранила по два глицинатных металлоцикла.

Координационный полиэдр атома U имеет пентагонально-бипирамидальную геометрию. В аксиальных вершинах пентагональной бипирамиды локализованы атомы O группы UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, которая почти линейна (∠ O(4)=U(1)=O(5) 175,4(2)°) с длинами связей U(1)=O 1,781(4) и 1,814(4) Å соответственно. Экваториальная плоскость пентагональной бипирамиды образована двумя терминальными атомами F, двумя мостиковыми карбоксильными атомами O двух карбоксильных групп и атомом N мостикового аниона edta<sup>4-</sup>. Длины терминальных связей U–F равны 2,198(3) и 2,200(4) Å. Мостиковые атомы O отстранены от атома U на расстояние 2,385(4) и 2,428(3) Å, а длина связи U–N составляет 2,656(4) Å, что несколько больше длины связи U–N (2,596(5) Å) в структуре Na<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [12].

В плоских катионах [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> среднее расстояние C–N составляет 1,33 Å, валентные углы N–C–N близки к 120°. Группы N–H катионов [(C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>] образуют с атомами F и карбонильными атомами O карбоксильных групп водородные связи, лежащие в диапазоне 2,782(6)–2,852(8) Å, стабилизирующие структуру.

## 3. Разнолигандные нейтральные фторидные комплексные соединения

UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> образует комплексные соединения как с отрицательно заряженными, так и с нейтральными донорными лигандами. Исследованы кристаллические структуры ряда разнолигандных нейтральных фторидных комплексов UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> с органическими производными фосфиноксида, а также с O-донорными лигандами-карбамидом и диметилсульфоксидом. Положительный заряд катиона UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> в исследованных разнолигандных комплексных соединениях с нейтральными O-донорными лигандами компенсируется анионами F<sup>-</sup>.

В работе [15] описан синтез и исследование кристаллической структуры трех разнолигандных комплексных соединений уранила с фосфиноксидными лигандами, содержащими различные органические группы: [ {UO<sub>2</sub>(μ-F)(TPPO)<sub>3</sub> }<sub>2</sub> ] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, [ {UO<sub>2</sub>(μ-F)(TBPO)<sub>3</sub> }<sub>2</sub> ] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> и [UO<sub>2</sub>(μ-F)(F)(DPPMO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 2MeOH (TPPO – трифенилфосфин оксид, TBPO – три-*n*-бутилфосфиноксид, DPPMO<sub>2</sub> – бис(дифенилфосфиноксид) метана).

### 3.1. [ {UO<sub>2</sub>(μ-F)(TPPO)<sub>3</sub> }<sub>2</sub> ] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Соединение [ {UO<sub>2</sub>(μ-F)(TPPO)<sub>3</sub> }<sub>2</sub> ] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub> образовано комплексными катионами [ {UO<sub>2</sub>(μ-F)(TPPO)<sub>3</sub> }<sub>2</sub> ]<sup>2+</sup>, анионами [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и сольватными молекулами

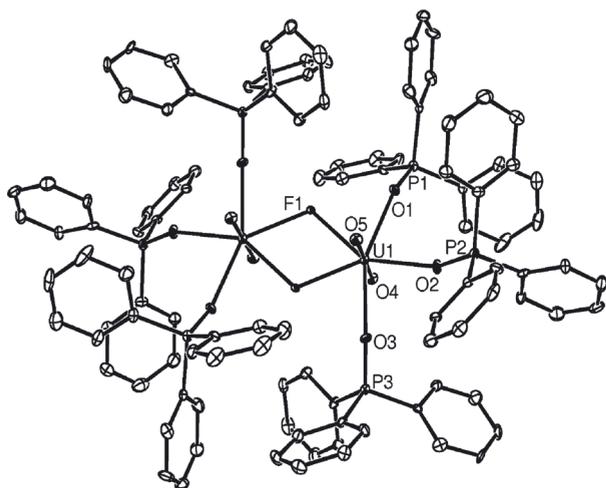


Рис. 4. Молекулярное строение димерного комплексного катиона  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2]^{2+}$  в структуре  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2][BF_4]_2 \cdot nC_6H_{14}$  [15]

$C_6H_{14}$  [15]. В комплексном катионе атом U, имеющий пентагонально-бипирамидальное окружение, координирован двумя аксиальными атомами O, формирующими группу  $UO_2^{2+}$ , тремя атомами O трифенилфосфиноксидных групп и двумя мостиковыми ионами  $F^-$ , образующими экваториальную плоскость полиэдра. Обобществляя мостиковые атомы F экваториальной плоскости, координационные полиэдры атомов U образуют симметричные димеры  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2]^{2+}$  (рис. 4). Два некоординированных атомом U аниона  $[BF_4]^-$  служат для

компенсации заряда комплексного катиона.

В комплексном катионе  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2]^{2+}$  группы  $UO_2^{2+}$  линейны ( $\angle O(4)=U(1)=O(5)$   $179,8(2)^\circ$ ), длины связей  $U=O$  равны  $1,766(4)$  и  $1,778(4)$  Å. Расстояния U–F во фторидном мостике димера составляют  $2,331(5)$  и  $2,345(5)$  Å, а угол  $F(1)-U(1)-F(1')$  равен  $62,79(16)^\circ$ . Длины связей U–O<sub>TPPO</sub> лежат в диапазоне  $2,363(5)$ – $2,389(6)$  Å (ср.  $2,375$  Å).

Некоординированные атомом U анионы  $[BF_4]^-$  несколько искажены от тетраэдрической геометрии. Длины связей B–F в анионе изменяются в интервале  $1,341(10)$ – $1,379(10)$  Å. Сильное межатомное взаимодействие между атомами F анионов  $[BF_4]^-$  и атомами H групп TPPO соседних молекул с расстояниями F–H  $2,158(7)$  Å стабилизирует структуру.

### 3.2. $[\{UO_2(\mu-F)(TBPO)_3\}_2][BF_4]_2$

Кристаллическая структура комплексного соединения уранила  $[\{UO_2(\mu-F)(TBPO)_3\}_2][BF_4]_2$  сходна со структурой  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2][BF_4]_2 \cdot nC_6H_{14}$  и отличается от последней, главным образом, заменой в катионе  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2]^{2+}$  в экваториальной координационной сфере группы  $UO_2^{2+}$  TPPO лигандов на три монодентатных TBPO лиганда и отсутствием сольватных молекул в структуре [15].

Длины связей  $U=O$  ( $1,764(3)$  и  $1,777(3)$  Å) и угол связи ( $\angle O(4)=U(1)=O(5)$   $179,51(15)^\circ$ ) в группах  $UO_2^{2+}$  димерного комплексного катиона  $[\{UO_2(\mu-F)(TBPO)_3\}_2]^{2+}$  такие же, как в катионе  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2]^{2+}$ . Незначительно меньше расстояния U–O<sub>TBPO</sub> ( $2,352(3)$ – $2,375(3)$  Å) в катионе  $[\{UO_2(\mu-F)(TBPO)_3\}_2]^{2+}$  по сравнению с соответствующими расстояниями U–O<sub>TPPO</sub>. Близкие значения имеют длины мостиковых связей U–F в обеих структурах. Как и в структуре  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2][BF_4]_2 \cdot nC_6H_{14}$ , в структуре  $[\{UO_2(\mu-F)(TBPO)_3\}_2][BF_4]_2$  анионы  $[BF_4]^-$  несколько искажены от тетраэдрической геометрии. Средняя длина связи B–F в анионе  $[BF_4]^-$  равна  $1,368$  Å.

### 3.3. $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2 \cdot 2MeOH$

Соединение  $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2 \cdot 2MeOH$  является нейтральным комплексом уранила [15], проявляющим определенное сходство со структурами соедине-

ний  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2][BF_4]_2 \cdot nC_6H_{14}$  и  $[\{UO_2(\mu-F)(ТВРО)_3\}_2][BF_4]_2$ . Как в указанных соединениях, две пентагональные бипирамиды атомов U(VI) связаны двойным F<sup>-</sup> анионным мостиком в димер (рис. 5). Однако в димере  $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2$  три экваториальные координационные позиции каждого атома U заняты бидентатным DPPMO<sub>2</sub> лигандом и монодентатным F<sup>-</sup> анионом, тогда как в рассмотренных выше соединениях экваториальные координационные позиции заполнены тремя монодентатными P=O донорными фосфиноксидными лигандами. В структуре  $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2 \cdot 2MeOH$  содержатся сольватные молекулы MeOH.

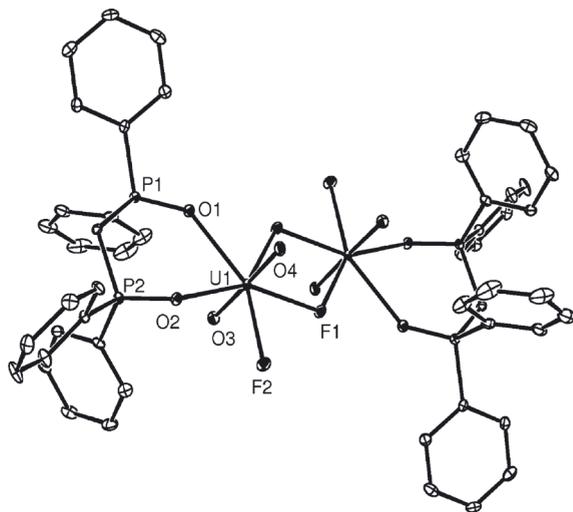


Рис. 5. Молекулярное строение димерного комплекса  $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2$  в структуре  $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2 \cdot 2MeOH$  [15]

В димерном нейтральном комплексе  $[UO_2(\mu-F)(F)(DPPMO_2)]_2$  длины связей U=O в группе  $UO_2^{2+}$  имеют практически одинаковые значения (1,773(3)–1,771(3) Å), а угол связи O(3)=U(1)=O(4), равный 178,50(12)°, незначительно отличается от линейного. Терминальный атом F удален от атома U на расстояние 2,199(2) Å. Фторидные мостиковые связи в димерном комплексе почти симметричны и характеризуются значениями 2,319(2) и 2,326(2) Å. Связи U–O<sub>DPPMO2</sub> 2,417(3) и 2,420(2) Å весьма длинные по сравнению с аналогичными связями U–O<sub>TPPO</sub> и U–O<sub>ТВРО</sub>. На упаковку димерных комплексов в структуре, как и в рассмотренных выше структурах катионно-анионных соединений, влияние оказывает межатомное взаимодействие F–H.

Синтез и кристаллическая структура ряда фосфиноксидных комплексных соединений уранила, в том числе двух разнолигандных комплексных соединений  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)_2][BF_4]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$  и  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)]_2[BF_4]_3$ , описаны в работе [16].

#### 3.4. $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)_2][BF_4]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$

Соединение  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)_2][BF_4]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$  имеет димерную структуру, сходную со структурой  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2][BF_4]_2 \cdot nC_6H_{14}$ . Она составлена из димерных комплексных катионов  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)_2]^{2+}$ , анионов  $BF_4^-$  и сольватных молекул  $CH_2Cl_2$  [16]. В димерном катионе группы  $UO_2^{2+}$  координированы тремя терминальными фосфиноксидными донорными лигандами и двумя мостиковыми фторидными атомами, образующими экваториальную плоскость пентагонально-бипирамидального координационного полиэдра (рис. 6). Положительный заряд димерного катиона в структуре нейтрализуется анионами  $BF_4^-$ .

Длины связей U=O в группе  $UO_2^{2+}$  димерного катиона  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)_2]^{2+}$ , равные 1,766(2) и 1,773(2) Å, совпадают с расстояниями U=O в димере  $[\{UO_2(\mu-F)(TPPO)_3\}_2]^{2+}$ . Незначительно отличаются в них углы связи O(4)=U(1)=O(5) 178,69(10)° (по сравнению с 179,8(2)°). Одинаковые значения имеют длины связей U–O<sub>P=O</sub> в сравниваемых димерных катионных комплексах. Некоторое различие имеет место

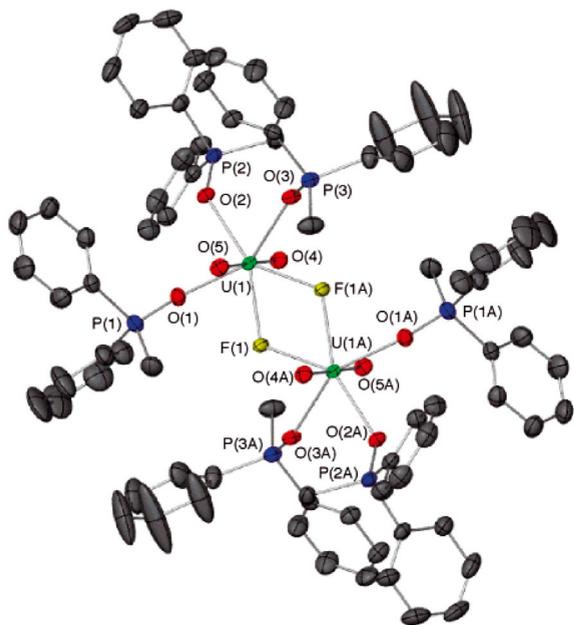


Рис. 6. Молекулярное строение димерного комплексного катиона  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)]^{2+}$  в структуре  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)_2][BF_4]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$  [16]

$[BF_4]_3$  является катионным-анионным комплексным соединением, составленным из комплексных катионов  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)]^{3+}$  и анионов  $[BF_4]^-$ . Катионы  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)]^{3+}$  образованы из групп  $UO_2(dppmo)_2$  ( $dppmo$  – дифенилфосфинометана диоксид), объединенных одиночным F-мостиковым лигандом в димеры. Три аниона  $BF_4^-$  в структуре обеспечивают баланс заряда для двух групп  $UO_2(dppmo)_2$  в каждом димере.

Соединение  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)][BF_4]_3$  получено в виде двух изомеров, обозначенных  $4^C$  and  $4^B$  соответственно. Оба изомера имеют одинаковую кристаллическую структуру.

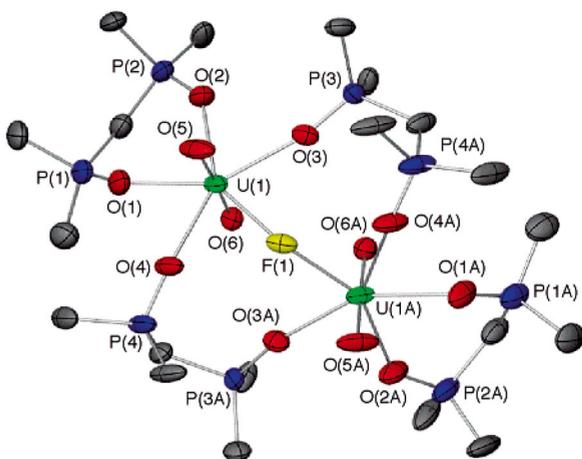


Рис. 7. Молекулярное строение димерного комплексного катиона  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)]^{3+}$  в структуре  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)][BF_4]_3$  [16]

лишь в длинах мостиковых фторидных связей, образующих димер, которые в  $[(UO_2(OPMePh_2)_3)_2(\mu-F)]^{2+}$  менее симметричны (2,3122(17), 2,3480(17) Å) по сравнению с соответствующими длинами мостиковых связей U–F (2,331(5), 2,345(5) Å) в  $[(UO_2(\mu-F)(TPPO)_3)_2]^{2+}$ . Как и в структуре  $[(UO_2(\mu-F)(TPPO)_3)_2][BF_4]_2 \cdot nC_6H_{14}$  [15], анионы  $[BF_4]^-$  несколько искажены по сравнению с тетраэдрической геометрией. Длины связей B–F в анионе  $[BF_4]^-$  находятся в диапазоне 1,377(5)–1,392(5) Å (ср. 1,382 Å), а углы связей F–B–F изменяются от 107,9(4) до 110,5(4)°.

### 3.5. $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)][BF_4]_3$

$[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)]$

Структурные различия между изомерами  $4^C$  and  $4^B$  обусловлено различным характером координации лигандов  $dppmo$  в группах  $UO_2(dppmo)_2$ . В то время как в изомере  $4^C$  каждая группа  $UO_2^{2+}$  в димерном катионном комплексе  $[(UO_2(dppmo)_2)_2(\mu-F)]^{3+}$  координирована двумя хелатирующими лигандами  $dppmo$ , что обеспечивает линейную геометрию мостиковой связи U–F–U,

в изомере **4<sup>B</sup>** один из двух лигандов dppmo в группе  $\text{UO}_2(\text{dppmo})_2$  димерного катиона мостиково накрест связан с двумя атомами U. Строение димерного катиона  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo})_2)_2(\mu\text{-F})]^{3+}$  в изомере **4<sup>B</sup>** соединения  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo})_2)_2(\mu\text{-F})][\text{BF}_4]_3$  представлено на рис. 7.

В незначительно отличающейся от линейности группе  $\text{UO}_2^{2+}$  в димерном катионе  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo})_2)_2(\mu\text{-F})]^{3+}$  ( $\angle \text{O}(5)=\text{U}(1)=\text{O}(6)$   $177,94(18)^\circ$ ) длины связей  $\text{U}=\text{O}$  составляют  $1,774(3)$  и  $1,775(3)$  Å. Симметрично расположенный в димере мостиковый атом F удален от атомов U на расстояние  $2,3076(14)$  Å. Угол  $\text{F}(1)-\text{U}(1)-\text{F}(1\text{A})$  равен  $134,15(16)^\circ$ . В группе  $\text{UO}_2(\text{dppmo})_2$  димерного катиона длины связей  $\text{U}-\text{O}_{\text{p=O}}$  в бидентатно координированном атоме U лиганда dppmo значительно различаются и составляют  $2,361(4)$  и  $2,403(3)$  Å, что обусловлено присутствием в бидентатном лиганде между группами  $\text{P}(1)=\text{O}(1)$  и  $\text{P}(2)=\text{O}(2)$  группы  $\text{CH}_2$ . Во втором координированном лиганде dppmo группы  $\text{UO}_2(\text{dppmo})_2$ , образующие накрест мостиковые связи  $\text{U}-\text{O}_{\text{p=O}}$  с двумя атомами U, длины связей  $\text{U}-\text{O}_{\text{p=O}}$  одинаковые и равны  $2,363(3)$  и  $2,369(3)$  Å. Средняя длина связи  $\text{P}=\text{O}$  в лигандах dppmo равна  $1,492(3)$  Å. В слегка искаженных от тетраэдрической конфигурации анионах  $\text{BF}_4^-$  длины связей  $\text{B}-\text{F}$  составляют  $1,297(10)-1,393(10)$  Å.

Соединение  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo})_2)_2(\mu\text{-F})][\text{BF}_4]_3$  является вторым известным структурно исследованным димерным фторидным комплексным соединением уранила (наряду с  $\text{K}_5(\text{UO}_2)_2\text{F}_9$ ), в котором пентагонально-бипирамидальные группы объединены в димер одиночной фторидной мостиковой связью  $\text{U}-\text{F}-\text{U}$ .

### 3.6. $[\text{UO}_2\text{F}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_2]_2$

Кристаллическая структура  $[\text{UO}_2\text{F}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_2]_2$  островная. Она построена из centrosymmetric димерных молекулярных комплексов  $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_4\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_4]$ , составленных из двух пентагональных бипирамид  $\text{UO}_2\text{F}_3(\text{ur})_2$ , соединенных общим ребром  $\text{F}-\text{F}$  [17]. Координационный полиэдр атома U образован атомами кислорода уранильной группы, занимающими аксиальные позиции в бипирамиде, тремя атомами F, два из которых мостиковые, и двумя атомами кислорода координированных молекул карбамида. В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды координированные молекулы карбамида занимают цис-позиции.

Уранильные группы в димерном комплексе имеют практически линейное и симметричное строение ( $\text{U}=\text{O}$   $1,7146(2)$  и  $1,7287(2)$  Å,  $\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$   $178(1)^\circ$ ) и, как во всех комплексных фторидах уранида, ориентированы по нормали к экваториальной плоскости бипирамид. Длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  равны  $2,3586(3)$  и  $2,3918(3)$  Å. Расстояние от атома U до терминального атома F существенно короче мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  и составляет  $2,2308(3)$  Å. Атомы O координированных молекул карбамида отстоят от центрального атома U на расстояние  $2,3537(3)$  и  $2,3586(3)$  Å. В димерном комплексе  $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_4\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_4]$  расстояние  $\text{U}-\text{U}$  равно  $3,994$  Å. Это расстояние является характерным для связи  $\text{U}-\text{U}$  в соединениях с общим фторидным ребром. В структуре  $[\text{UO}_2\text{F}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_2]_2$  димерные комплексы связаны между собой системой водородных связей  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ . Кратчайшее расстояние  $\text{N}\cdots\text{F}$  в структуре составляет  $2,815$  Å.

### 3.7. $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$

Бесконечные зигзагообразные цепи содержатся в структуре комплексного соединения  $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  ( $\text{UO}_2\text{F}_2(\text{dmsO})$ ) [18]. Атомы U в бесконечной цепи связаны двумя  $\text{F}-\text{F}$  мостиковыми связями. Каждый атом U имеет пентагонально-бипирамидальное окружение с двумя атомами O уранильной группы в апикальных позициях. Экваториальная плоскость бипирамиды образована четырьмя мостиковыми атомами F и атомом O(1) координированной молекулы dmsO.

Практически линейная группа  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\angle \text{O}(2)=\text{U}=\text{O}(3)$   $179,47(1)^\circ$ ) с длинами связей  $\text{U}=\text{O}$ , равными  $1,711(2)$  и  $1,757(3)$  Å, перпендикулярна экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  ( $2,308(3) \times 2$  и  $2,341(3) \times 2$  Å) существенно не отличаются от таковых в структурах комплексных фторидов уранила с фторидными мостиковыми связями  $\text{F}-\text{F}$  [4]. Расстояние  $\text{U}-\text{O}(1)$  с атомом  $\text{O}$  молекулы *dmsO* составляет  $2,352(3)$  Å. Длина связи  $\text{S}(1)-\text{O}(1)$  в группе *dmsO* равна  $1,536(2)$  Å.

## Заключение

В исследованных кристаллических структурах разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила атомы  $\text{U}(\text{VI})$ , как и в структурах фторидных комплексных соединений [4], имеют пентагонально-бипирамидальную координационную геометрию. Лишь в структурах трех разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6],  $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3\text{F}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glu})_2(\text{Hglu})\text{F}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [5] установлено образование гексагонально-бипирамидальных полиэдров  $[\text{UO}_6\text{F}_2]$ , в которых экваториальные координационные позиции вокруг атома  $\text{U}$  заняты двумя фторидными и четырьмя карбоксилатными оксидными лигандами.

Структурными единицами разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила являются группы  $\text{UO}_2\text{F}_n\text{O}_{5-n}$  ( $n = 1-4$ ). В структурах разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила атомы  $\text{F}$  являются преимущественно мостиковыми лигандами. Изолированные одномерные разнолигандные комплексные анионы  $[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$  (группа  $\text{UO}_2\text{F}_3\text{O}_2$ ) содержатся в кристаллической структуре  $\text{Na}_3[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [9]. В структурах разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила группы  $\text{UO}_2\text{F}_n\text{O}_{5-n}$  посредством общих фторидных вершин и/или общих  $\text{F}-\text{F}$  ребер объединяются в димеры и полимерные цепи, которые сопутствующими карбоксилатными лигандами объединяются в бесконечные слои. Лишь в структуре разнолигандного карбоксилато-фторидного комплексного соединения уранила  $\text{Na}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{OCH}_2\text{COO})_2\text{F}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [8] содержатся дискретные димерные комплексы  $[(\text{UO}_2)(\text{OCH}_2\text{COO})\text{F}_2]_2$ , общее экваториальное ребро каждого димера образовано не мостиковыми атомами  $\text{F}-\text{F}$ , как в структурах фторидных [4] и разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила [1], а мостиковыми атомами  $\text{O}-\text{O}'$  депротонированных гидроксильных групп глюколатных лигандов [8].

В структуре разнолигандного фторидного комплексного соединения уранила  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo}))_2(\mu-\text{F})][\text{BF}_4]_3$  [16] димерные катионы  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo}))_2(\mu-\text{F})]^{3+}$  образованы из групп  $\text{UO}_2(\text{dppmo})_2$  (*dppmo* – дифенилфосфинотетрадиоксид) не двойными  $\text{F}-\text{F}$  мостиковыми связями, как в димерных группах фторидных соединений, а одиночным  $\text{F}$  мостиковым лигандом. Соединение  $[(\text{UO}_2(\text{dppmo}))_2(\mu-\text{F})][\text{BF}_4]_3$  является вторым известным структурно исследованным димерным фторидным комплексным соединением уранила (наряду с  $\text{K}_5(\text{UO}_2)_2\text{F}_9$ ), в котором пентагонально-бипирамидальные группы объединены в димер одиночной фторидной мостиковой связью  $\text{U}-\text{F}-\text{U}$ .

Исследованы кристаллические структуры двух разнолигандных карбоксилато-фторидных комплексных соединений уранила  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}_2)_3\text{F}_3] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  и  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[(\text{UO}_2)_2\text{edtaF}_4]$ , в комплексных анионах которых содержится три различных донорных центра:  $\text{F}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{N}$ .

Структурно исследован ряд разнолигандных комплексных соединений  $\text{UO}_2\text{F}_2$  с нейтральными донорными лигандами – органическими производными фосфиноксида, а также с карбамидом и диметилсульфоксидом.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Давидович Р.Л. Структурная химия разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 92–112.
2. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. Variable dimensionality in the  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ /isonicotinic acid system: Synthesis and structures of zero-, one-, and two-dimensional uranium isonicotinate // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1970–1975. <https://doi.org/10.1021/cm021722n>.
3. Andreev G., Budantseva N., Fedoseev A. Interaction with simple monopyridinecarboxylic ligands revealing unexpected structural types of uranyl halides // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 15583–15586. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02718.
4. Davidovich R.L., Goreshnik E.A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl // *Struct. Chem.* 2023. Vol. 34, N1. P. 265–284. <https://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
5. Сержкин В.Н., Григорьев М.С., Сукачева М.В., Сержкина Л.Б. Новые фторосукциinato- и фтороглутаратуранилаты бария // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97, № 4. С. 535–542. DOI: 10.31857/S0044453723040283.
6. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. Incorporation of uranium(VI) into metal-organic framework solids,  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $[(\text{UO}_{2.15}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2)_2[(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}_2]] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Dalton Trans.* 2003. N14. P. 2813–2814. <https://doi.org/10.1039/B306733P>.
7. Zhang Y.-J., Tilley G. J., Martin L. R., Livens C. D., Helliwell M., Abdul Malik K. M., Hursthouse M.B. Controlling solid state structure of uranyl(VI) complexes: Monomeric complexes with malonate and malonamate // *J. Nucl. Sci. Tech.* 2002. Vol. 39, suppl. 3. P. 457–460. DOI: 10.1080/00223131.2002.10875506.
8. Farkas I., Csöregi I., Szabó Z. Crystal Structure of the Sodium Salt of the Uranyl-Oxyacetate-Fluoride Dimer,  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_2(\text{OCH}_2\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Chem. Scand.* 1999. Vol. 53. P. 1009–1012. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.53-1009.
9. Nguyen Quy Dao, Bkouche-Waksman I., Walewski M., Caceres D. Etude cristallographique et structurale des complexes oxalato-fluorure d'uranyle alcalins de formules  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1984. N3–4. P. I.129–I.132.
10. Kerr A. T., Kumalah S.A., Holman K. T., Butcher R.J., Cahill C.L. Uranyl coordination polymers incorporating  $\eta^5$ -cyclopentadienyliron-functionalized  $\eta^6$ -phthalate metalloligands: Syntheses, structures and photophysical properties // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2014. Vol. 24. P. 128–136. DOI: 10.1007/s10904-013-9980-0.
11. Hou X., Tang S.-F. Two new two-dimensional layered uranyl-bearing polycarboxylates from semi-rigid tetracarboxylic acids // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 34716–34720. DOI: 10.1039/c4ra04684f.
12. Aas W., Johanson M.H. Structure of the sodium salt of the ternary uranyl-picolinate-fluoride complex  $[\text{UO}_2(\text{picolinate})\text{F}_3] \text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  // *Acta Chem. Scand.* 1999. Vol. 53. P. 581–583. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.53-0581.
13. Silverwood P.R., Collison D., Livens F.R., Beddoes R.L., Taylor R.J. Uranyl monopicolinate complexes // *J. Alloys Comp.* 1998. Vol. 271–273. P. 180–183. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00050-4).
14. Щелоков Р.Н., Орлова И.М., Сергеев А.В., Михайлов Ю.Н., Лобанова Г.М., Канишева А.С. Смешанные соединения уранила с мостиковой этилендиаминтетраацетатогруппой // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 2. С. 196–206.
15. John G.H., May I., Collison D., Helliwell M. Synthesis, structural and spectroscopic characterisation of three di- $\mu$ -fluoro-bis[dioxouranyl] complexes // *Polyhedron.* 2004. Vol. 23. P. 3097–3103. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.09.010>.
16. Kannan S., Moody M.A., Barnes C.L., Duval P.B. Fluoride abstraction and reversible photochemical reduction of cationic uranyl(VI) phosphine oxide complexes // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. P. 9206–9212. <https://doi.org/10.1021/ic060742e>.
17. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Орлова И.М., Поднебесная Г.В., Кузнецов В.Г., Щелоков Р.Н. Синтез и кристаллическая структура тетракарбамидотетрафтородиуранила  $[\text{UO}_2\text{F}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$  // Коорд. химия. 1976. Т. 2, № 11. С. 1570–1573.
18. Dewan J.C., Edwards A.J., Slim D.R., Guerchais J.E., Kergoat R. Fluoride Crystal Structures. Part XXIII. *catena*-Di- $\mu$ -fluoro-(dimethyl sulphoxide) dioxouranium (VI) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. Iss. 21. P. 2171–2174.

## REFERENCES

1. Davidovich R.L. Strukturnaya khimiya raznoligandnykh neorganicheskikh fluoridnykh kompleksnykh soedinenii uranila (obzor) = [Structural chemistry of mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl]. *Vestnik of the FEB RAS.* 2024;(1):92–112. (In Russ.).
2. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. Variable dimensionality in the  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ /isonicotinic acid system: Synthesis and structures of zero-, one-, and two-dimensional uranium isonicotinate. *Chem. Mater.* 2003;15:1970–1975. <https://doi.org/10.1021/cm021722n>.

3. Andreev G., Budantseva N., Fedoseev A. Interaction with simple monopyridinecarboxylic ligands revealing unexpected structural types of uranyl halides. *Inorg. Chem.* 2020;59:15583–15586. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02718.
4. Davidovich R.L., Goreshnik E.A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl. *Struct. Chem.* 2023;34(1):265–284. <https://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
5. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Sukacheva M.V., Serezhkina L.B. New barium fluorosuccinato- and fluoroglutarouranylates. *Russ. J. Phys. Chem.* 2023;97(4):695–701. DOI: 10.31857/S0044453723040283.
6. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. Incorporation of uranium(VI) into metal–organic framework solids,  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $[(\text{UO}_2)_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2][(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Dalton Trans.* 2003;14:2813–2814. <https://doi.org/10.1039/B306733P>.
7. Zhang Y.-J., Tilley G.J., Martin L.R., Livens C.D., Helliwell M., Abdul Malik K.M., Hursthouse M.B. Controlling solid state structure of uranyl(VI) complexes: Monomeric Complexes with malonate and malonamate. *J. Nucl. Sci. Tech.* 2002;39(suppl. 3):457–460. DOI: 10.1080/00223131.2002.10875506.
8. Farkas I., Csöregi I., Szabó Z. Crystal Structure of the Sodium Salt of the Uranyl-Oxyacetate-Fluoride Dimer,  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_2(\text{OCH}_2\text{COO})_2\text{F}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Chem. Scand.* 1999;53:1009–1012. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.53–1009.
9. Nguyen Quy Dao, Bkouche-Waksman I., Walewski M., Caceres D. Etude cristallographique et structurale des complexes oxalato-fluorure d'uranyle alcalins de formules  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot \text{nH}_2\text{O}$  et  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1984;(3–4): I.129–I.132.
10. Kerr A.T., Kumalah S.A., Holman K.T., Butcher R.J., Cahill C.L. Uranyl coordination polymers incorporating  $\eta^5$ -cyclopentadienyliron-functionalized  $\eta^6$ -phthalate metalloligands: Syntheses, structures and physical properties. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2014;24:128–136. DOI: 10.1007/s10904-013-9980-0.
11. Hou X., Tang S.-F. Two new two-dimensional layered uranyl-bearing polycarboxylates from semi-rigid tetracarboxylic acids. *RSC Adv.* 2014;4:34716–34720. DOI: 10.1039/c4ra04684f.
12. Aas W., Johanson M.H. Structure of the sodium salt of the ternary uranyl-picolate-fluoride complex  $[\text{UO}_2(\text{picolate})\text{F}_3] \text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . *Acta Chem. Scand.* 1999;53:581–583. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.53–0581.
13. Silverwood P.R., Collison D., Livens F.R., Beddoes R.L., Taylor R.J. Uranyl monopicolate complexes. *J. Alloys Comp.* 1998;271–273:180–183. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00050-4).
14. Shchelokov R.N., Orlova I.M., Sergeev A.V., Mikhailov Yu.N., Lobanova G.M., Kanishcheva A.S. Smeshannye soedineniya uranila s mostikovoi etilendiamintetraatsetatogrupperi = [Mixed uranyl compounds with bridging EDTA group]. *Koord. khim.* 1985;11(2):196–206. (In Russ.).
15. John G.H., May I., Collison D., Helliwell M. Synthesis, structural and spectroscopic characterisation of three di- $\mu$ -fluoro-bis[dioxouranyl] complexes. *Polyhedron.* 2004;23:3097–3103. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.09.010>.
16. Kannan S., Moody M.A., Barnes C.L., Duval P.B. Fluoride abstraction and reversible photochemical reduction of cationic uranyl (VI) phosphine oxide complexes. *Inorg. Chem.* 2006;45:9206–9212. <https://doi.org/10.1021/ic060742e>.
17. Mikhailov Yu.N., Ivanov S.B., Orlova I.M., Podnebesnova G.V., Kuznetsov V.G., Shchelokov R.N. Sintez i kristallicheskaya struktura tetrakarbamidotetrafluorodiyuranila  $[\text{UO}_2\text{F}_2\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_2]_2$  = [Synthesis and crystal structure of tetrakarbamidotetrafluorodiyuranil  $[\text{UO}_2\text{F}_2\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_2]_2$ ]. *Koord. khim.* 1976;2(11):1570–1573. (In Russ.).
18. Dewan J.C., Edwards A.J., Slim D.R., Guerchais J.E., Kergoat R. Fluoride Crystal Structures. Pt XXIII. *catena*-di- $\mu$ -fluoro-(dimethyl sulphoxide)dioxouranium(VI). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975;(21):2171–2174.