

Научная статья  
УДК 548.735:541.49:546.791.6–381'161  
DOI: 10.31857/S0869769824010072  
EDN: lejjudv

## Структурная химия разнолигандных неорганических 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 сульфато-, селенато-, фосфато-, арсенато- и хроматофторидных комплексных соединений уранила, изученных монокристалльным методом рентгеноструктурного анализа. Определены кристаллохимические особенности строения разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила: координационный полиэдр шестивалентного атома урана в структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила имеет пентагонально-бипирамидальную структуру. Атомы кислорода уранильной группы сосредоточены на вертикальной оси пентагональной бипирамиды, перпендикулярно экваториальной плоскости, в которой расположены пять атомов координированных лигандов. В структурах димерных и цепочечных разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила мостиковые связи образуют фторидные атомы. Неорганические лиганды объединяют димеры и полимерные цепи в слои и трехмерное образование.

**Ключевые слова:** уранил, фторид, разнолигандный, рентгеновский дифракционный метод, пентагональная бипирамида, структура

**Для цитирования:** Давидович Р.Л. Структурная химия разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 92–112. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010072>. EDN: lejjudv

# Structural chemistry of mixed-ligand inorganic 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 sulfato-, selenato-, phosphato-, arsenato-, and chromato-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 the mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl were determined: the coordination polyhedron of the hexavalent uranium atom in the structures of the mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl 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 chain mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl the fluoride bridges form fluoride atoms. Inorganic ligands combine dimers and polymeric chains into layers and three-dimensional formation.

**Keywords:** uranyl, fluoride, mixed-ligand, X-ray diffraction method, pentagonal bipyramid, structure

**For citation:** Davidovich R.L. Structural chemistry of mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl (review). *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 92–112. (In Russ.).  
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010072>. EDN: lejudy

## Введение

В работе [1] систематизированы и обсуждены кристаллические структуры комплексных фторидов уранила с катионами одно- и двухвалентных металлов, с протонированными катионами органических оснований, изученных монокристалльным дифракционным методом, и установлены кристаллохимические особенности этого класса соединений. Координационный полиэдр атома шестивалентного урана имеет пентагонально-бипирамидальное строение. Атомы кислорода уранильной группы лежат на вертикальной оси бипирамиды, перпендикулярно экваториальной плоскости, в которой располагаются пять атомов координированных лигандов. Во всех изученных структурах комплексных фторидов уранила, за исключением  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , реализуется пентагонально-бипирамидальная конфигурация полиэдра центрального атома.

В структурах комплексных фторидов уранила при отношении  $\text{F} : \text{UO}_2^{2+} < 5$  происходит объединение комплексов  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  посредством общих вершин и общих ребер в димеры, полимерные цепи, слои и трехмерную сеть.

Представляли интерес анализ и обсуждение исследованных кристаллических структур разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила, установление особенностей строения этого класса соединений и сравнение их с особенностями строения комплексных фторидов уранила.

В статье рассмотрены кристаллические структуры разнолигандных фторидных комплексных соединений уранила с неорганическими лигандами, включающими сульфато-, селенато-, фосфато-, арсенато- и хроматолиганды.

## 1. Сульфатофторидные комплексные соединения

Структурно исследованные разнолигандные сульфатофторидные комплексные соединения уранила в зависимости от отношения F: SO<sub>4</sub> в координационной сфере атома урана делятся на две группы: соединения с отношением F: SO<sub>4</sub> 2:1 и соединения с отношением 1:1. Исследованная кристаллическая структура сульфатофторидного комплексного соединения уранила K<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O [2] кратко рассмотрена в [1].

### 1.1. K<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O

Кристаллическая структура K<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O (моноклинная симметрия, пространственная группа (далее пр. гр.) *P2<sub>1</sub>/c*) имеет цепочечное строение [2]. В окружении семикоординированных атомов U, имеющих пентагонально-бипирамидальную геометрию, содержатся атомы O уранильной группы, занимающие аксиальные позиции, три атома F, два из которых мостиковые, и два атома O мостиковых сульфатогрупп, образующих экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды. В структуре атомы U связаны между собой в бесконечные цепи альтернативно повторяющимися двойными фторидными и сульфатными мостиковыми связями.

Длины фторидных мостиковых связей U–F равны 2,349(8) и 2,354(7) Å, а расстояния от атома U до атомов O мостиковых сульфатогрупп составляют 2,345(2) и 2,401(8) Å. Терминальный атом F отстоит от атома U на 2,204(7) Å.

В отличие от K<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O сульфатофторидные комплексные соединения уранила с катионами Rb<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> относятся к типу F: SO<sub>4</sub> 1:1.

### 1.2. Rb[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F]

В кристаллической структуре Rb[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F] содержатся три кристаллографических сорта атомов U, Rb, S и F [3]. Координационными полиэдрами атомов U в структуре являются пентагональные бипирамиды UO<sub>5</sub>F<sub>2</sub>. Атомы кислорода уранильных групп локализованы в аксиальных позициях бипирамид и ориентированы по нормали к экваториальным плоскостям. Длины связей U=O в уранильных группах лежат в интервале 1,60(7)–1,82(4) Å, а углы связей ∠ O=U=O (174,3(32)–175,4(19)°) несколько отличаются от линейности.

В экваториальных плоскостях бипирамид расположены по три атома кислорода трех различных мостиковых сульфатогрупп и по два мостиковых атома F, лежащих в транс-позиции по отношению к атому урана. Мостиковые атомы F объединяют ионы UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> в бесконечные цепи состава [UO<sub>2</sub>F]<sub>∞</sub><sup>+</sup>, простирающиеся вдоль оси *a*. Координационные полиэдры атомов S представляют собой SO<sub>4</sub> тетраэдры, являющиеся тридентатными мостиковыми лигандами по отношению к ионам уранила.

В структуре Rb[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F] длины мостиковых связей U–F лежат в интервале 2,26(3)–2,38(6) Å, а расстояния от атома U до мостиковых атомов O сульфатогрупп варьируют от 2,28(6) до 2,47(5) Å. Атомы Rb локализованы между слоями [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F]<sub>∞</sub><sup>-</sup>, объединяя их в трехмерный каркас.

### 1.3. NH<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F]

Кристаллическая структура NH<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F] [4] сходна со структурой Rb[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F], однако эти соединения не изоструктурны. Соединение NH<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F], как и Rb[UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)F], кристаллизуется в пр. гр. *Pb2<sub>1</sub>a*.

Как в структуре  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ , координационным полиэдром атома U в структуре  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$  является пентагональная бипирамида. Атомы кислорода уранильной группы локализованы в аксиальных позициях бипирамиды с длинами связей  $\text{U}=\text{O}$  1,79(2) и 1,87(2) Å и углом связи  $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$  179°. В экваториальной плоскости бипирамиды расположены три атома кислорода трех различных сульфатогрупп, играющих роль тридентатных мостиковых лигандов, и два мостиковых атома F, находящихся в транс-положении относительно атома U. Как в структуре  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ , мостиковые атомы F объединяют ионы  $\text{UO}_2^{2+}$  в бесконечные цепи состава  $[\text{UO}_2\text{F}]_n^+$ , простирающиеся вдоль периода *a*. Сульфатогруппы соединяют соседние полимерные цепи в слои  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]_n^-$ , перпендикулярные оси *b*.

В структуре  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$  длины связей U–F равны 2,29(2) и 2,34(2) Å, а длины мостиковых связей U–O несколько больше – 2,37(2)–2,52(2) Å. Ионы аммония расположены между слоями и объединяют их водородными связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  в трехмерное образование.

#### 1.4. $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ (USFO-1)

Разнолигандное сульфатофторидное комплексное соединение уранила с протонированным катионом молекулы 1,4-диаминобутана  $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$  (USFO-1) [5] имеет такую же структуру, как и рассмотренные выше соединения  $\text{M}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$  (*M* – Rb,  $\text{NH}_4$ ). В структуре  $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$  содержится один кристаллографический центр урана(VI). Атомы U, координированные двумя оксидными лигандами в аксиальных позициях пентагональной бипирамиды, образуют группы  $\text{UO}_2^{2+}$  с практически равными длинами связей  $\text{U}=\text{O}$  (1,785(8) и 1,786(7) Å) и углом связи  $\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$  179,2(4)°.

В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды уранильная группа координирована тремя оксидными лигандами сульфатогрупп и двумя фторидными лигандами. Длины связей U–F равны 2,289(7) и 2,315(7) Å, а средняя длина трех связей U–O составляет 2,375(13) Å. Посредством мостиковых фторидных связей U–F–U соседние полиэдры урана, соединяясь, образуют цепи вдоль [010] направления. В свою очередь, цепи, связанные совместно в [100] направлении мостиковыми сульфатогруппами, образуют слои в *ab* плоскости (рис. 1). Эти слои распространены вдоль [001] направления вместе с протонированными молекулами 1,4-диаминобутана,  $[\text{dabH}_2]^{2+}$ , расположенными в межслоевом пространстве. Катионы  $[\text{dabH}_2]^{2+}$  компенсируют отрицательный заряд полимерных слоев и образуют с ними водородные связи  $\text{N}(1)-\text{H}(5)\cdots\text{O}(6)$  и  $\text{N}(1)-\text{H}(6)\cdots\text{O}(6)$ , длины которых составляют 2,836(15) и 2,871(15) Å соответственно.

В [6] описан гидротермальный синтез шести сульфатофторидных комплексных соединений уранила с протонированными катионами органических оснований и их кристаллические структуры. Эти соединения обозначены USFO-2–USFO-7 (USFO = урана сульфатофториды из Оксфорда). Каждое соединение имеет различную неорганическую архитектуру, включающую одну цепочечную и пять слоистых структур.

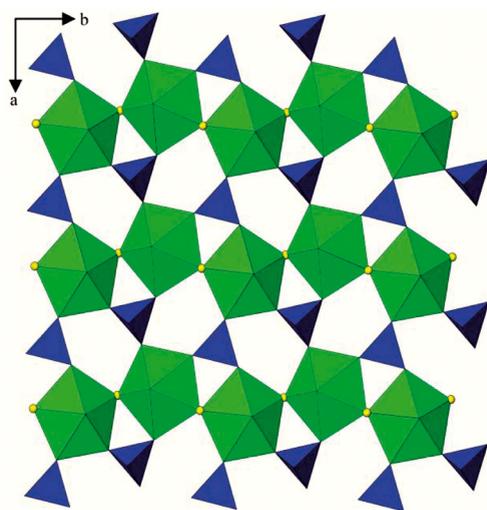


Рис. 1. Фрагмент бесконечного слоя в структуре  $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$  (USFO-1) [5]

### 1.5. $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)]$ (USFO-2)

В структуре  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)]$  (USFO-2) атомы урана кристаллографически эквивалентные [6]. Три из пяти экваториальных координационных позиций в пентагональной бипирамиде атома урана заняты фторидными лигандами, оставшиеся две позиции – оксидными. В структуре USFO-2 содержатся два типа фторидных лигандов – терминальные и мостиковые. Мостиковые атомы F связывают соседние полиэдры атомов U посредством общего ребра F–F в димеры, которые, в свою очередь, альтернативно связаны двойными мостиковыми сульфатогруппами с образованием бесконечных цепей  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}\text{F}_{1/1}(\text{SO}_4)_{2/2}]_{\infty}^{2-}$ , простирающихся в направлении [010] (рис. 2).

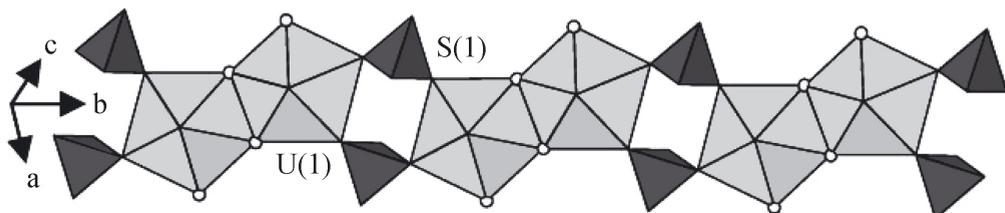


Рис. 2. Фрагмент бесконечной цепи  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}\text{F}_{1/1}(\text{SO}_4)_{2/2}]_{\infty}^{2-}$  в структуре  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)]$  [6]

Уранильная группа  $\text{UO}_2^{2+}$  в полиэдре атома урана ориентирована приблизительно перпендикулярно к экваториальной плоскости бипирамиды, но не строго линейно ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$   $175,94(18)^\circ$ ), длины связей  $\text{U}=\text{O}$  равны  $1,779(4)$  и  $1,782(4)$  Å. Длина терминальной связи  $\text{U}-\text{F}$   $2,230(3)$  Å существенно короче длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$   $2,349(3)$  и  $2,416(3)$  Å, а длины связей  $\text{U}-\text{O}$  с атомами O мостиковых  $\text{SO}_4$ -групп практически одинаковые и составляют  $2,360(3)$  и  $2,361(3)$  Å.

Авторы [6] считают, что установленная ими бесконечная цепь в структуре USFO-2 является беспрецедентной в химии урана. Между тем такая же по строению бесконечная цепь присутствует в структуре  $\text{K}_2[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [2], в которой содержатся одинаковые по составу сульфатофторидные комплексы.

### 1.6. $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ (USFO-3)

В структуре (USFO-3) содержится один сорт атомов U [6]. Пять координационных позиций в экваториальной плоскости пентагонально-бипирамидального полиэдра атома U заняты двумя фторидными и тремя оксидными лигандами. Фторидные лиганды соединяют соседние атомы урана посредством мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}-\text{U}$  с образованием реберно-связанных димеров. Оксидные лиганды, связанные с атомом S, образуют тетраэдры  $\text{SO}_4$ . Последние посредством мостиковых оксидных лигандов связывают три полиэдра атомов U в направлении [100] и [010] с образованием бесконечных слоев  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^{-}$  (рис. 3), которые распространены вдоль [010] направления вместе с *транс*-1,4-диаминоциклогексана ( $\text{dachH}_2$ ) $^{2+}$  катионами в межслоевом пространстве.

### 1.7. $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-4)

В кристаллической структуре  $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (USFO-4), как в структурах (USFO-2) и (USFO-3), содержится один кристаллографически эквивалентный сорт атомов U [6]. Фторидные и оксидные лиганды занимают в экваториальной плоскости координационного полиэдра атома U две и три координационные позиции соответственно. Фторидные лиганды, мостиково расположенные между атомами U, связывают полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$ , образуя цепи вдоль [001] направления. Эти цепи,

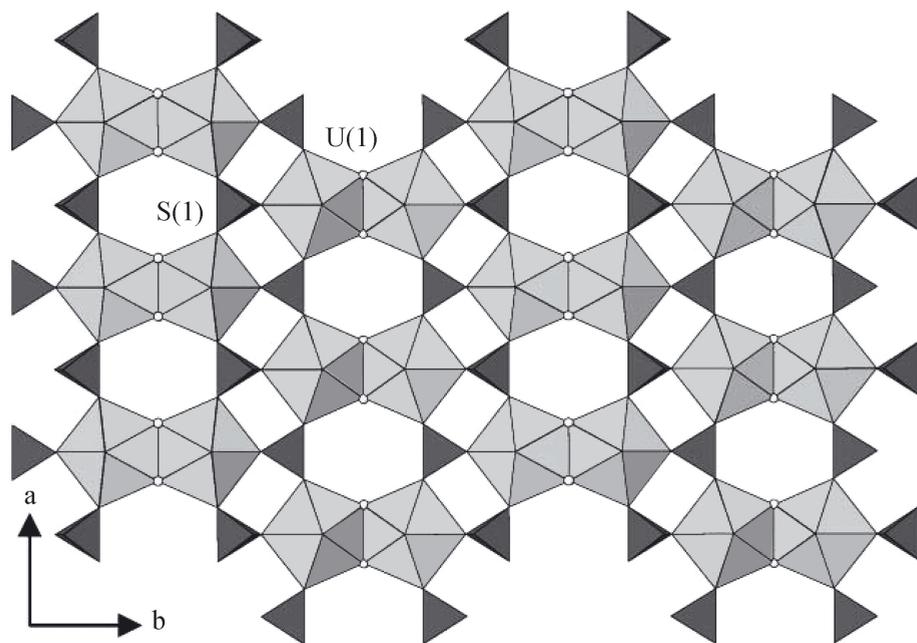


Рис. 3. Фрагмент бесконечного слоя  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^{-}$  в структуре  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)_2]$  (USFO-3) [6]

связанные совместно тридентатно-мостиковыми  $\text{SO}_4$ -группами в направлении  $[100]$ , образуют бесконечные слои  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^{-}$ , сложенные в направлении  $[010]$  вместе с катионами диаминопропана  $(\text{dapH}_2)^{2+}$  и кристаллизационными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , занимающими межслоевое пространство.

В структуре (USFO-4) группа  $\text{UO}_2^{2+}$  практически линейна ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$   $178,7(3)^\circ$ ) и ориентирована перпендикулярно к экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Длины связей  $\text{U}=\text{O}(1)$  и  $\text{U}=\text{O}(2)$  равны соответственно  $1,765(5)$  и  $1,778(5)$  Å. Длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  ( $2,312(4)$ ,  $2,322(4)$  Å) и  $\text{U}-\text{O}$  ( $2,358(5)$ – $2,397(5)$  Å) примерно такие же, как соответствующие длины связей в структуре (USFO-3).

#### 1.8. $[\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2]$ (USFO-5)

В кристаллической структуре  $[\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2]$  (USFO-5) [6] содержатся два уникальных сорта атомов U с одинаковой локальной координационной геометрией. Пять экваториальных позиций в координационном полиэдре атома U заняты двумя фторидными и двумя оксидным лигандами и координированной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ . Фторидные лиганды, расположенные по отношению к атому U в транспозициях, связывают соседние полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$  в зигзагообразные цепи в направлении  $[100]$ . Сульфатные группы, мостиково расположенные между двумя полиэдрами урана, посредством общих вершин связывают соседние цепи с образованием в плоскости (001) бесконечных слоев  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_{2/2}]_{\infty}^{-}$ . Слои упакованы вдоль направления  $[001]$  вместе с катионами 3-метилпиперазина  $(\text{mpipH}_2)^{2+}$ , расположенными между слоями.

В практически линейных группах  $\text{UO}_2^{2+}$  координационных полиэдров атомов U(1) и U(2) ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$   $178,6(4)$  и  $\text{O}(6)=\text{U}=\text{O}(7)$   $179,2(4)^\circ$ ) длины связей  $\text{U}=\text{O}$  лежат в интервале  $1,754(7)$ – $1,768(7)$  Å. В полиэдрах атомов U расстояния  $\text{U}-\text{F}$  одинаковые ( $2,311(5) \times 2$  Å), а длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{O}$  изменяются в интервале от  $2,351(7)$  до  $2,405(7)$  Å. Расстояния от атомов U до координированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  составляют соответственно  $2,420(7)$  и  $2,432(7)$  Å.

### 1.9. $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18}]_2[\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-6)

В кристаллической структуре  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18}]_2[\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (USFO-6) содержится четыре индивидуальных кристаллографических центра U [6]. Каждый из них координирован в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды тремя оксидными и двумя фторидными лигандами. Каждый фторидный лиганд является мостиком между двумя центрами урана, обобществляя вершины полиэдров. Четыре центра урана, связанные совместно, образуют тетрамеры.

Каждая сульфатогруппа является мостиком между тремя полиэдрами атомов U, два из которых принадлежат к данному тетрамеру, а третий относится к соседнему тетрамеру. В результате образуются слои состава  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^-$  (рис. 4).

В полиэдрах атомов U(1)–U(4) группы  $\text{UO}_2^{2+}$  незначительно отличаются от линейности ( $\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$   $177,7(4)$ – $179,2(3)^\circ$ ), длины связей  $\text{U}=\text{O}$  лежат в интервале  $1,767(6)$ – $1,795(6)$  Å. Мостиковые атомы F удалены от атомов U на расстояние  $2,256(5)$ – $2,348(6)$  Å, а длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{O}$  изменяются от  $2,349(7)$  до  $2,499(6)$  Å.

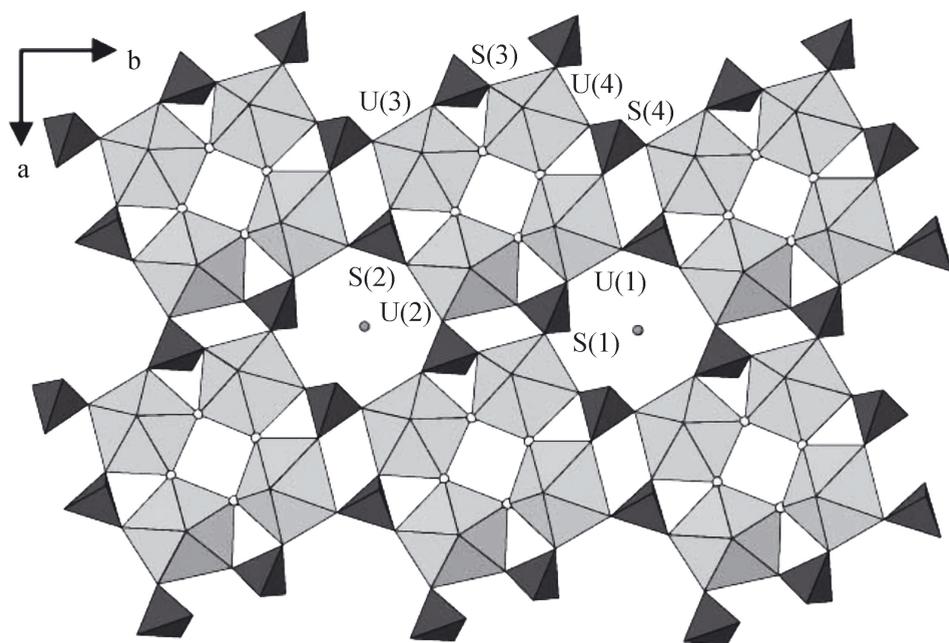


Рис. 4. Фрагмент бесконечного слоя  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^-$  в структуре  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18}]_2[\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (USFO-6) [6]

### 1.10. $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-7)

В структуре (USFO-7) содержится два кристаллографических сорта атомов U, имеющих одинаковую координационную геометрию и образующих независимые бесконечные слои одинаковой топологии [6]. Каждый слой содержит уникальные атомы U, которые координированы двумя фторидными и тремя оксидными лигандами в экваториальной плоскости пентагональных бипирамид. Фторидные лиганды связывают соседние полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$  в цепи, которые мостиковыми  $\text{SO}_4$ -группами связаны в бесконечные слои  $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^-$ . Катионы 1,3-диаминопропана ( $1,3\text{-dapH}_2$ )<sup>2+</sup> и молекулы кристаллизационной воды расположены между слоями.

В полиэдрах атомов U(1) и U(2) группы  $\text{UO}_2^{2+}$  линейны ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$   $179,0(4)^\circ$  и  $\text{O}(7)=\text{U}(2)=\text{O}(8)$   $179,2(3)^\circ$ ), длины связей  $\text{U}=\text{O}$  лежат в интервале  $1,755(10)$ – $1,795(6)$  Å. Длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{F}$  в обоих полиэдрах атомов U одинаковые и равны  $2,320(6) \times 2$  Å, а длины мостиковых связей  $\text{U}-\text{O}$  варьируют от  $2,350(8)$  до  $2,393(7)$  Å.

## 2. Селенатофторидные комплексные соединения

Исследованы кристаллические структуры двух разнолигандных селенатофторидных комплексных соединений уранила:  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) [7] и  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) [8]. Соединения I и II изоструктурны и образуют одинаковые по топологии структуры, в связи с чем они рассмотрены совместно.

Координационными полиэдрами атомов U в I и II являются слегка искаженные пентагональные бипирамиды с уранильными атомами кислорода, занимающими апикальные позиции. В экваториальной плоскости пентагональных бипирамид размещены три атома O, принадлежащих трем мостиковым ионам  $\text{SeO}_4^{2-}$ , и два мостиковых фторидных лиганда, расположенных в транспозициях по отношению к атому U. Мостиковые фторидные лиганды объединяют соседние группы  $\text{UO}_2^{2+}$  в бесконечные цепи  $[\text{UO}_2\text{F}]_\infty^+$ , направленные вдоль [100]. Тридентатные мостиковые селенатогруппы объединяют соседние цепи в слои  $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}]_\infty^-$ , ориентированные параллельно [010]. В бесконечном слое каждый ион  $\text{UO}_2^{2+}$ , координированный тремя селенатными и двумя фторидными ионами, связан с пятью соседними атомами U. В структурах I и II кристаллизационные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , расположенные в зеркальных плоскостях между слоями  $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}]_\infty^-$ , образуют с селенатными атомами кислорода, координированными атомами U, водородные связи, объединяющие слои в трехмерный каркас.

Длины мостиковых связей U–F в I и II практически одинаковые и составляют 2,28 и 2,30 Å, а расстояния от атомов U до атомов O селенатогрупп изменяются от 2,35(3) до 2,399(4) Å.

В структуре I атомы Rb(1) и Rb(2), связанные с атомами кислорода ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  и кристаллизационных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , образуют полиэдры Rb(1)  $\text{O}_8$  и Rb(2)  $\text{O}_9$ , с длинами связей Rb–O, лежащими в интервале от 2,90 до 3,29 Å. Разнолигандные селенатофторидные комплексные соединения уранила I и II сходны по строению с сульфатофторидным комплексным соединением уранила  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$  [4].

## 3. Фосфатофторидные комплексные соединения

Среди разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила наиболее полно структурно исследованы фосфатофторидные комплексные соединения с катионами щелочных металлов, с двухвалентным катионом  $\text{Ba}^{2+}$ , а также с протонированными катионами органических оснований.

В [9] сообщено о синтезе гидротермальным методом, исследовании кристаллической структуры трех фосфатофторидных комплексных соединений уранила:  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]$  и  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , обозначенных LUPF-1, LUPF-2 и LUPF-3 соответственно (LUPF – слоистый урана фосфорный фторид). Исследованные соединения имеют слоистую структуру различной топологии.

### 3.1. $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (LUPF-1)

Фосфатофторидное соединение  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (LUPF-1) имеет слоистую структуру, состоящую из семикоординированных  $\text{UO}_5\text{F}_2$  и четырехкоординированных  $\text{PO}_3(\text{OH})$ -групп, соединенных P–O–U и U–F–U связями [9]. В структуре LUPF-1 содержатся два кристаллографических уникальных сорта атомов U, связанных пятью атомами O и двумя атомами F, образующих слегка искаженные пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры. В почти линейных группах  $\text{UO}_2^{2+}$  координационных полиэдров атомов U(1) и U(2) ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$  179,34° и  $\text{O}(6)=\text{U}(2)=\text{O}(7)$  177,29°) длины связей U=O в ионах  $\text{UO}_2^{2+}$  лежат в интервале 1,781(14)–1,801(15) Å. Длины связей U–F в экваториальных плоскостях

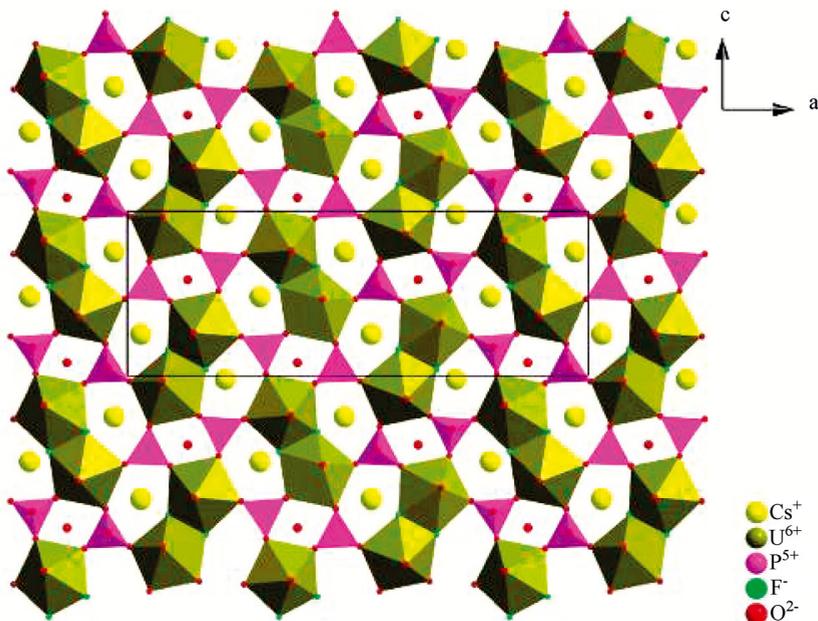


Рис. 5. Фрагмент слоя фосфата уранила в структуре  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (LUPF-1) [9]

полиэдров изменяются в диапазоне от 2,334(13) до 2,391(14) Å, а длины связей U–O изменяются от 2,318(13) до 2,55(13) Å.

Два уникальных иона  $\text{P}^{5+}$ , окруженные каждый четырьмя атомами O, один из которых входит в состав группы OH, образуют четырехкоординированные асимметричные тетраэдрические  $\text{PO}_3(\text{OH})$ -группы. Два катиона  $\text{UO}_2^{2+}$ , деля общее ребро посредством атомов F(1) и F(2), образуют димеры  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$ , которые в слое, связанные тетраэдрами  $\text{PO}_3(\text{OH})$ , генерируют четырех- и пятичленные кольца (рис. 5). Анионные слои в структуре LUPF-1 разделены катионами  $\text{Cs}^+$  и кристаллизационными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2. $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]$ (LUPF-2)

Кристаллы  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]$  (LUPF-2) имеют двумерную слоистую структуру, образованную полиэдрами  $\text{UO}_5\text{F}_2$ , связанными атомами O асимметричных тетраэдров  $\text{HPO}_4$  [9]. Каждый атом U в структуре LUPF-2 связан с пятью атомами O и двумя атомами F в искаженном пентагонально-бипирамидальном окружении. В полиэдре атома U группа  $\text{UO}_2^{2+}$  имеет почти линейное строение ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$  178,45°) с длинами связей  $\text{U}=\text{O}$  1,667(17) и 1,873(18) Å. В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды длины связей U–F практически одинаковые (2,348(9) и 2,357(11) Å), а расстояния от атома U до мостиковых атомов O групп  $\text{HPO}_4$  изменяются от 2,279(15) до 2,363(17) Å.

Одно из аксиальных расстояний  $\text{U}=\text{O}$  в группе  $\text{UO}_2^{2+}$  в структуре LUPF-2 (1,873(18) Å) значительно длиннее таковых в структурах разнотетраэдрических фторидных комплексных соединений уранила, рассмотренных выше. Удлинение указанной связи  $\text{U}=\text{O}(1)$  обусловлено участием атома O(1) уранильной группы в образовании водородной связи с атомом O(6) группы  $\text{HPO}_4$  (2,808 Å). Аналогично LUPF-1 один из атомов O, связанных с ионом  $\text{P}^{5+}$  в LUPF-2, входит в состав группы OH.

Два полиэдра  $\text{UO}_5\text{F}_2$ , деля общее ребро посредством атомов F, образуют димеры  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$ , аналогичные димерам в структуре LUPF-1. Однако в отличие от структуры LUPF-1 в структуре LUPF-2 связанность димеров  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$  с те-

траэдрами  $\text{HPO}_4$  в слое генерирует четырех- и шестичленные кольца вдоль [001] направления. Катионы  $\text{Rb}^+$ , нейтрализующие заряд анионов, расположены между бесконечными слоями.

### 3.3. $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LUPF-3)

Фосфатофторидное комплексное соединение уранила  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (LUPF-3), так же как LUPF-1 и LUPF-2, имеет двумерную слоистую кристаллическую структуру, состоящую из пентагональных бипирамидальных  $\text{UO}_5\text{F}_2$ , связанных атомами O тетраэдров  $\text{HPO}_4$  [9]. В пентагонально-бипирамидальном полиэдре атома U длины связей  $\text{U}=\text{O}$  с аксиальными атомами O группы  $\text{UO}_2^{2+}$ , которая почти линейна ( $\angle \text{O}(4)=\text{U}=\text{O}(5)$   $177,26^\circ$ ), равны 1,775(7) и 1,783(7) Å. Экваториальные расстояния  $\text{U}-\text{F}$  изменяются от 2,365(6) до 2,382(5) Å, а длины связей  $\text{U}-\text{O}$  лежат в интервале 2,308(6)–2,360(7) Å.

В то время как в LUPF-1 и LUPF-2 пентагонально-бипирамидальные полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$  делят свои экваториальные ребра посредством атомов F с образованием димеров  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$ , пентагональные бипирамиды  $\text{UO}_5\text{F}_2$  в LUPF-3 делят свои вершины посредством атомов F с образованием бесконечных цепей вдоль направления [010]. Связанные атомами кислорода тетраэдров  $\text{HPO}_4$ , бесконечные цепи объединяются в слои, содержащие трех- и пятичленные кольца. Сходные по топологии бесконечные слои содержатся в структурах соединений  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [8] и  $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [6].

Между слоями расположены катионы  $\text{K}^+$  и кристаллизационные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В структуре LUPF-3 установлено образование сильной водородной связи между группой  $\text{O}(6)-\text{H}(6)$  тетраэдра  $\text{HPO}_4$  и атомом  $\text{O}(7)$  молекулы воды ( $\text{O}(6)-\text{H}(6) \cdots \text{O}(7)$  2,655(17) Å).

### 3.4. $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$

В структуре  $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$  [10] присутствует один уникальный кристаллографический центр U(VI), образующий координационный полиэдр пентагонально-бипирамидального строения. В аксиальных позициях бипирамиды локализованы атомы O почти линейной группы  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$   $175,1(3)^\circ$ ) с длинами связи  $\text{U}=\text{O}$  1,774(5) и 1,780(6) Å. Катион  $\text{UO}_2^{2+}$  координирован в экваториальной плоскости полиэдра тремя атомами O и двумя атомами F, образуя координационный полиэдр  $\text{UO}_5\text{F}_2$ . В полиэдре экваториальные длины связей  $\text{U}-\text{F}$  равны 2,376(4) и 2,394(5) Å, а расстояния  $\text{U}-\text{O}$  изменяются от 2,317(5) до 2,398(5) Å. Атомы P и Ba занимают в структуре по одной кристаллографической позиции. Атомы P координированы четырьмя атомами O в тетраэдрической геометрии. Девятикоординированные атомы Ba связаны с восемью атомами O и одним атомом F с длинами связей  $\text{Ba}-\text{O}$  от 2,644(6) до 3,183(6) Å и длиной связи  $\text{Ba}-\text{F}$  2,791(5) Å. В структуре  $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$  полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$  связаны совместно посредством двух вершино-связанных атомов F с образованием цепей, простирающихся вдоль оси *b*. Тридентатные мостиковые фосфатные анионы связывают цепи в слои  $[\text{UO}_2\text{F}(\text{PO}_4)]^{2-}$  в *ab* плоскости. Анионные слои направлены вдоль оси *c* вместе с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ , занимающими межслоевое пространство. Слои в структуре  $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$  сходны по топологии с анионными слоями в структуре  $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [9].

### 3.5. $\text{Ba}_3[(\text{UO}_2)_4(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)_2\text{F}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ba-2)

В [11] сообщено о синтезе и исследовании кристаллической структуры двух фосфатофторидных комплексных соединений уранила  $\text{Ba}_3[(\text{UO}_2)_4(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)_2\text{F}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ba-2),  $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)_2\text{F}_4] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$  (Ba-3).

Структура Ba-2 содержит два уникальных кристаллографических центра U(1) и U(2) и одну уникальную группу  $(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)$ , обозначенную C1P2. Оба атома U

имеют пентагонально-бипирамидальную геометрию, образуя  $UO_5F_2$  координационные полиэдры. Полиэдрами атомов U(1) являются мономеры, простирающиеся вдоль оси *c*. Атомы U(2), реберно-связанные атомами F, образуют димеры, направленные вдоль плоскости *ac*. Оба U(1) и U(2) центра координированы группами C1P2 не только мостиково, но и хелатно посредством  $PO_3$ -групп. Четыре C1P2-группы связаны с каждым U(2) димером. Две из них мостиково связывают димеры с образованием цепей, остальные две C1P2-группы связаны хелатно с атомами U(2). Две группы C1P2, которые связаны хелатно с димерами U(2), хелатируют также мономеры атомов U(1) вдоль оси *b*, образуя зигзагообразные цепи. Эти группы C1P2 хелатируют и вторые димеры U(2) и U(1) центры, что приводит к образованию двумерных зигзагообразных слоев вдоль [010], направленных перпендикулярно оси *c*. Катионы  $Ba^{2+}$  локализованы между слоями.

Расстояния U–F в полиэдре атома U(1) равны 2,3187(10) и 2,3385(10) Å, а длины связей U–F в полиэдре атома U(2) составляют 2,3521(10) и 2,3939(10) Å. Расстояния U–O в полиэдрах атомов U(1) и U(2) лежат в интервале 2,3518(10)–2,4263(10) Å и 2,3155(10)–2,3397(10) Å соответственно.

В структуре Ва-2 содержатся два уникальных кристаллографических катиона  $Ba^{2+}$ , образующие контакты с атомами групп C1P2, атомами кислорода уранильных групп и атомами F. Атомы Ва(1) образуют 10 контактов, изменяющихся от 2,632(5) до 3,191(5) Å, с двумя атомами O уранильной группы, тремя анионами  $F^-$ , четырьмя фосфатными атомами O и атомом кислорода молекулы  $H_2O$ . Катионы  $Ba(2)^{2+}$  образуют 8 контактов с двумя фосфатными атомами O и шестью атомами F, лежащих в интервале 2,569(4)–2,824(4) Å.

### 3.6. $Ba_2[(UO_2)_2(CH_2(PO_3)_2)_2F_4] \cdot 5,75H_2O$ (Ва-3)

Кристаллическая структура  $Ba_2[(UO_2)_2(CH_2(PO_3)_2)_2F_4] \cdot 5,75H_2O$  (Ва-3) содержит пентагонально-бипирамидальные мономерные координационные полиэдры  $UO_5F_2$ , связанные совместно посредством метилendifосфонатных (C1P2) групп с образованием одномерных уранилоксофторидных лент, простирающихся вдоль оси *c* [11]. Пентагонально-бипирамидальные полиэдры образованы из ионов  $UO_2^{2+}$ , экваториально связанных с двумя атомами F и тремя атомами O от двух C1P2-групп.

Структура Ва-3 содержит два кристаллографических уникальных центра U(VI) и одну уникальную группу C1P2. Каждая C1P2-группа связана с четырьмя атомами U, действуя как хелатный и мостиковый агент. Группа C1P2 связана бидентатным образом с атомами U(1) и U(2) посредством четырех атомов O. Дополнительно группа C1P2 связана с центрами U(1) и U(2) монодентатным образом оставшимися двумя фосфатными атомами O в плоскости *ac*.

В практически линейных ( $\angle O(4)=U(1)=O(6)$  178,9(2)° и  $O(9)=U(2)=O(10)$  177,5(2)°) группах  $UO_2^{2+}$  полиэдров атомов U(1) и U(2) длины связей U=O составляют 1,771(5) и 1,791(5), 1,776(5) и 1,781(5) Å соответственно. Атомы U связаны в экваториальной плоскости полиэдров с атомами O групп C1P2 с длинами связи U(1)–O от 2,324(4) до 2,396(4) Å и с расстояниями связей U(2)–O от 2,316(4) до 2,441(4) Å. Пентагональная геометрия экваториальной плоскости атомов U дополнена ионами  $F^-$  с расстояниями U(1)–F 2,275(4) и 2,289(4) Å и U(2)–F 2,253(4) и 2,417(4) Å.

Оба катиона  $Ba^{2+}$  образуют по 9 контактов с атомами O групп C1P2, уранильными атомами O, ионами  $F^-$  и атомами O кристаллизационных молекул  $H_2O$  с расстояниями от 2,546(5) до 3,035(6) Å и от 2,532(5) до 3,039(6) Å соответственно для атомов Ва(1) и Ва(2).

### 3.7. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$ ( $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]_2$ ) (LUPF-4)

Слоистая структура, сходная со структурой  $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$  [10], установлена в соединении  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$  ( $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]_2$ ), обозначенном (LUPF-4) [12].

Кристаллическая структура (LUPF-4) состоит из семикоординированных пентагонально-бипирамидальных полиэдров  $\text{UO}_5\text{F}_2$  и четырехкоординированных  $\text{HPO}_4$  тетраэдров, соединенных U–F–U и P–O–U связями. В структуре (LUPF-4) содержится уникальный катион  $\text{U}^{6+}$ , связанный пятью атомами кислорода и двумя атомами F, образующий пентагонально-бипирамидальное окружение. Две аксиальные U=O связи в полиэдре  $\text{UO}_5\text{F}_2$  равны 1,770(3) и 1,780(3) Å. Экваториальные U–F расстояния изменяются от 2,305(3) до 2,341(3) Å, а длины экваториальных U–O связей варьируют от 2,358(3) до 2,408(3) Å. Катион  $\text{P}^{5+}$ , связанный четырьмя атомами O, образует тетраэдрическое окружение. В то время как длины трех мостиковых P–O связей изменяются от 1,511(3) до 1,535(3) Å, одна из P–O связей равна 1,593(3) Å. Атом O(5) более длинной связи P–O является частью OH-группы, образующей внутрислоевую водородную связь с соседним мостиковым атомом кислорода с длиной O(5)⋯O(3) 2,92(3) Å. В структуре (LUPF-4) присутствует также водородная связь между группой N(1)–H(4) и мостиковым атомом O(6) тетраэдра  $\text{HPO}_4$  с длиной связи N(1)⋯O(6) 2,765 Å. Из-за водородной связи расстояние U–O(6) 2,408(3) длиннее остальных связей U–O в полиэдре.

Атомы F, расположенные в транспозиции по отношению к атому U, объединяют полиэдры в бесконечные цепи вдоль *c* направления. Эти цепи связаны тридентатными мостиковыми  $\text{PO}_3(\text{OH})$  тетраэдрами, генерирующими слои в плоскости *bc*. Внутри слоя связанность полиэдров  $\text{UO}_5\text{F}_2$  и тетраэдрических групп  $\text{HPO}_4$  генерирует трех-, четырех- и шестичленные кольца. Катионы  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$ , расположенные между слоями, балансируют их заряд.

### 3.8. $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)\text{F}]_2$

Соединение  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)\text{F}]_2$ , наряду с двумя фосфитными комплексами  $\text{U}^{4+}$ , получено в процессе гидротермального синтеза фосфитов урана [13]. Слоистая структура  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)\text{F}]_2$  образована пентагонально-бипирамидальными координационными полиэдрами атомов урана  $\text{UO}_5\text{F}_2$ , тетраэдрическими группами  $\text{HPO}_3$  и протонированными катионами пиперазина. Атомы F посредством общего ребра мостиково связывают центры U с образованием димеров  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$ , которые своими вершинами связаны с группами  $\text{HPO}_3$ , формируя слоистую структуру с четырех- и шестичленными каналами. Протонированные катионы пиперазина расположены в межслоевом пространстве.

В координационном полиэдре  $\text{UO}_5\text{F}_2$  группа  $\text{UO}_2^{2+}$  незначительно отличается от линейной ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$  176,3(4)°), длины связей U=O равны 1,772(9) и 1,773(9) Å. Экваториальные длины связей атомов F, образующих димер, составляют 2,388(6) и 2,405(6) Å, а расстояния от атома U до мостиковых атомов O групп  $\text{HPO}_3$  изменяются от 2,288(8) до 2,354(8) Å.

В [14] сообщено о синтезе гидротермальным методом и исследовании кристаллической структуры четырех метил-, фенил- и бензилфосфонатов урана, обозначенных (UPNO-1)–(UPNO-4) соответственно. Два из них, (UPNO-1) и (UPNO-3), содержат группу  $\text{UO}_2^{2+}$ , остальные два являются соединениями  $\text{U}^{4+}$ . (UPNO-1) содержит метилфосфонатную группу, а (UPNO-3) – фенилфосфонатную группу.

### 3.9. $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{CH}_3)\text{F}]_2$ (UPNO-1)

Атомы U в  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{CH}_3)\text{F}]_2$  (UPNO-1) семикоординированные, образующие координационные полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$  в форме пентагональной бипирамиды.

В полиэдрах  $UO_3F_2$  группы  $UO_2^{2+}$  практически линейны ( $\angle O(1)=U=O(2)$  178,5(5)°), длины связей  $U=O$  составляют 1,78(1) и 1,79(1) Å. Пять экваториальных координационных позиций в полиэдре атома U заняты двумя фторидными и тремя оксидными лигандами. Длины связей  $U-F$  в экваториальной плоскости полиэдра составляют 2,322(9) и 2,413(8) Å, а расстояния  $U-O$  изменяются от 2,32(1) до 2,39(1) Å. В (UPNO-1) содержится одна позиция атомов P, окруженная тремя оксидными лигандами и метильной группой.

Как в рассмотренных выше структурах, атомы F в координационном полиэдре структуры (UPNO-1) расположены в транспозиции по отношению к центральному атому U. Мостиковыми связями  $U-F-U$  фторидные лиганды объединяют соседние полиэдры U в одномерные цепи, которые, связанные тридентатными мостиковыми группами  $[PO_3CH_3]^{2-}$ , образуют слои в плоскости *ab*. Катионы пиперазина(2+) расположены в межслоевом пространстве и балансируют отрицательный заряд анионов. Группы N(1)–H(4)(H5) катионов образуют с атомами O слоев водородные связи  $2N(1)–H(4) \cdots O(5)$  2,720(16) Å и  $2N(1)–H(5) \cdots O(3)$  2,748(16) Å, стабилизирующие структуру.

### 3.10. $[C_4N_2H_{12}][[(U_2O_4F_3)(UO_2F(H_2O))(PO_3C_6H_5)_2] \cdot 2H_2O$ (UPNO-3)

Кристаллы  $[C_4N_2H_{12}][[(U_2O_4F_3)(UO_2F(H_2O))(PO_3C_6H_5)_2] \cdot 2H_2O$  (UPNO-3) содержат две кристаллографические позиции атомов U (U(1) и U(2)) [14]. Оба сорта атомов U семикоординированные, образующие полиэдры в форме пентагональных бипирамид. Пять экваториальных координационных позиций вокруг атома U(1) заняты двумя оксидными лигандами, которые являются частью  $[PO_3Ph]^{2-}$  тетраэдров, и тремя фторидными лигандами. Два из фторидных лигандов делят общее ребро с соседним атомом U(1), образуя димер. Пять экваториальных координационных позиций вокруг атома U(2) заняты двумя фторидными и тремя оксидными лигандами, два из которых принадлежат  $[PO_3Ph]^{2-}$  тетраэдрам, а третий – координированной молекуле  $H_2O$ . Фторидные лиганды полиэдров атомов U(2), являясь общими с димерами атомов U(1), формируют бесконечные цепи, составленные из димеров атомов U(1), соединенных фторидными мостиковыми связями полиэдров атомов U(2). Тетраэдры  $[PO_3Ph]^{2-}$ , расположенные между бесконечными цепями, связывают мостиковыми атомами O три соседних полиэдра атомов U, с формированием бесконечных слоев, лежащих в плоскости *ac*. Катионы пиперазина(2+) и кристаллизационные молекулы  $H_2O$  расположены в межслоевом пространстве.

### 3.11. $[H_3O]_4\{(UO_2)_4[C_6H_4(PO_3)_2]_2F_4\} \cdot H_2O$ (Ubbp-2)

В кристаллической структуре  $[H_3O]_4\{(UO_2)_4[C_6H_4(PO_3)_2]_2F_4\} \cdot H_2O$  (Ubbp-2) содержится один кристаллографический уникальный центр U(VI), образующий пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры  $UO_5F_2$  [15]. В окружении атома U находятся два атома O, занимающие аксиальные позиции в полиэдре и принадлежащие группе  $UO_2^{2+}$ , три атома O от  $PO_3$  фосфонатной группы и два мостиковых атома F, образующие экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды. Соединение (Ubbp-2) образует слоистую структуру. Посредством мостиковых фосфонатных групп полиэдры атомов U составляют одномерные цепи, которые фенильными фрагментами фосфонатных групп объединяются в столбчатую структуру (рис. 6). Два полиэдра  $UO_5F_2$ , деля общее экваториальное фторидное ребро, образуют димеры  $[(UO_2O_3)_2]F_2$ , связанные в слои посредством  $PO_3$  фрагментов фосфонатных групп. Катионы  $(H_3O)^+$ , нейтрализующие отрицательный заряд анионов  $\{(UO_2)_4[C_6H_4(PO_3)_2]_2F_4\}^{4-}$ , и кристаллизационные молекулы  $H_2O$  расположены между слоями.

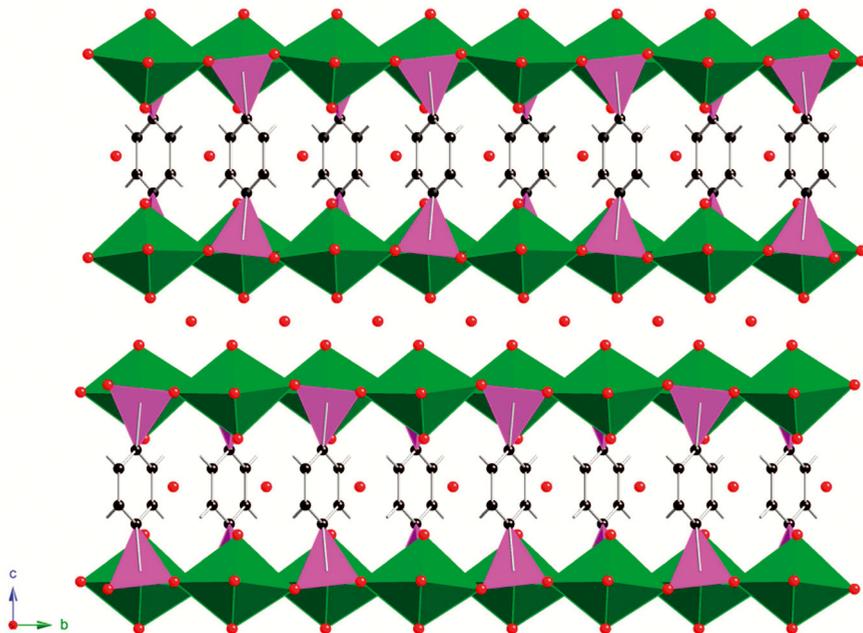


Рис. 6. Фрагмент слоя в структуре  $[\text{H}_3\text{O}]_4\{(\text{UO}_2)_4[\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_3)_2]_2\text{F}_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ubbp-2) вдоль оси  $a$  [15]

В незначительно отличающейся от линейности группе  $\text{UO}_2^{2+}$  в координационном полиэдре атома U ( $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$   $176,99(16)^\circ$ ) длины связей  $\text{U}=\text{O}$  составляют  $1,776(4)$  и  $1,790(4)$  Å. Расстояния  $\text{U}-\text{O}$  в экваториальной плоскости ( $2,280(3)$ ,  $2,314(3)$  и  $2,334(3)$  Å) несколько короче длин связей  $\text{U}-\text{F}$  ( $2,362(19)$  и  $2,364(2)$  Å).

В структуре (Ubbp-2) катионы  $(\text{H}_3\text{O})^+$  образуют с мостиковыми атомами F сравнительно прочные водородные связи с расстояниями  $\text{O}\cdots\text{F}(1)$   $2,713(7)$  Å,  $\text{O}\cdots\text{F}(2)$   $2,732(7)$  Å и значительно менее прочную водородную связь с атомом O(1) группы уранила с расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}(1)$   $2,941(5)$  Å. Водородные связи, образованные кристаллизационными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , более  $3,0$  Å.

В [16] сообщено о синтезе серии гидроксифосфонатных комплексных соединений уранила с катионами щелочных металлов и органическими производными катиона аммония и исследовании их кристаллической структуры, имеющей слоистое и каркасное строение. Три из полученных соединений являются разнолигандными фторидными комплексными соединениями уранила.

### 3.12. $\text{K}[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2\{\text{H}_{0,5}\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{PO}_3\text{H}_{0,5}\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

Кристаллическая структура  $\text{K}[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2\{\text{H}_{0,5}\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{PO}_3\text{H}_{0,5}\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) составлена из  $\text{UO}_5\text{F}_2$  пентагональных бипирамид, связанных жесткими фенильными фрагментами гидроксифосфонатных групп в трехмерную структуру [16]. Мономеры, деля атомы F их экваториальных вершин, образуют цепи, простирающиеся вдоль направления  $[001]$ . Структура содержит пустоты, заполненные разупорядоченными катионами  $\text{K}^+$  и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Каналы имеют размеры  $6,8 \times 8,9$  Å.

Атомы U координированы двумя аксиальными атомами O со средней длиной связи  $\text{U}=\text{O}$   $1,783(4)$  Å. В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды три координационные позиции заняты атомами O гидроксифосфонатных групп с длинами связи  $\text{U}-\text{O}$ , изменяющимися от  $2,308(3)$  до  $2,376(3)$  Å. Оставшиеся две координационные позиции в экваториальной плоскости полиэдра принадлежат атомам F с длинами связи  $\text{U}-\text{F}$   $2,341(3)$  и  $2,362(3)$  Å.

3.13.  $[(C_2H_5)_4N][UO_2F \dots [(C_2H_5)_4N][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$  (4),  
 $[(C_2H_5)_2N(CH_3)_2][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$  (5)

Разнолигандные фосфонатнофторидные соединения уранила  $[Et_4N][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$  (4) и  $[Et_2N(Me)_2][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$  (5) изотипны. Они отличаются лишь геометрией длин и углов связей и внешнесферными катионами, входящими в состав соединений [16]. Независимая часть элементарных ячеек соединений 4 и 5 содержит катион  $UO_2^{2+}$ , образующий координационный полиэдр  $UO_5F_2$  пентагонально-бипирамидальной конфигурации, две кристаллографические уникальные половины гидроксифосфонатной молекулы и один органический производный катиона аммония (4-тетраэтиламмония, 5-диэтилдиметиламмония).

Вдоль направления [001] в структурах 4 и 5 содержатся бесконечные цепи полиэдров уранила, связанных трансрасположенными по отношению к атому U фторидными мостиковыми атомами. Гидроксифосфонатные группы связывают эти цепи в трехмерный каркас. Структуры содержат большие эллиптические каналы, которые заняты двумя органическими производными катиона аммония. Каналы распространяются параллельно [010] с внутренними порами примерного размера в 13,2 и 7,2 Å между кислородными атомами уранила и группами  $-PO_3$ .

В практически линейных группах  $UO_2^{2+}$  полиэдров атомов U в структурах 4 и 5 ( $\angle O(1)=U(1)=O(2)$  178,87(10)° (4) и  $O(1)=U(1)=O(2)$  179,7(3)° (5)) средняя длина связей U=O составляет 1,768(2) Å для 4 и 1,763(7) Å для 5. Два атома F координированы каждым атомом U(VI) в экваториальной плоскости пентагональных бипирамид с длинами связей U–F, лежащими в интервале 2,302(5)–2,328(17) Å. Экваториальные плоскости бипирамид дополнены тремя атомами O от двух координированных атомом U групп  $-PO_3$  с длинами связей U–O, варьирующими от 2,327(6) до 2,432(2) Å. Каждая фосфонатная группа в структурах 4 и 5 содержит связи P–OH с длинами 1,566(2) Å и 1,579(7) Å соответственно, которые длиннее связей P–O, изменяющихся от 1,502(2) до 1,516(2) Å.

3.14.  $[(UO_2)_2F(H_3nmp)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

Гидротермальным методом взаимодействия нитрата уранила и нитрилотрис (метилфосфоновой) кислоты  $[H_6nmp, N(CH_2PO_3H_2)_3]$  синтезировано соединение  $[(UO_2)_2F(H_3nmp)(H_2O)] \cdot 4H_2O$  [17]. Независимая часть элементарной ячейки соединения состоит из остатка нитрилотрис (метилфосфоновой) кислоты ( $H_3nmp^{3-}$ ), двух кристаллографически независимых центров уранила, координированной молекулы  $H_2O$ , координированного F лиганда и четырех решеточных молекул  $H_2O$ , распределенных по 10 кристаллографическим позициям с соответствующими факторами занятости.

Два кристаллографически независимых центра U имеют пентагонально-бипирамидальную геометрию с атомами O катионов  $UO_2^{2+}$ , занимающими аксиальные позиции в бипирамидах. Экваториальные позиции в координационном полиэдре атома U(1) заняты координированной молекулой  $H_2O$  и четырьмя атомами O групп  $PO_3$  органического лиганда. В незначительно отличающейся от линейности группе  $U(1) O_2^{2+}$  ( $\angle O(10)=U(1)=O(11)$  177,74(19)°) длины связей  $U(1)=O$  равны 1,764(4) и 1,769(4) Å. В экваториальной плоскости расстояния от атома U(1) до фосфонатных атомов O лиганда изменяются в интервале 2,323(4)–2,368(4) Å, а координированная молекула  $H_2O$  удалена от центрального атома на расстояние 2,510(4) Å.

Координационное окружение вокруг атомов U(2) представляет собой пентагональные бипирамиды, связанные в экваториальной плоскости двумя мостиковыми кристаллографически эквивалентными фторидными анионами в димер. Расстояния  $U(2)=O$  в линейных уранильных группах  $U(2) O_2^{2+}$  димера составляют 1,767(4) и 1,770(4) Å. В экваториальной плоскости полиэдров длины связей  $U(2)-F$  со-

ставляют 2,351(3) Å и 2,336(3) Å, а расстояния U(2)–O с фосфонатными атомами кислорода лежат между 2,307(3) и 2,355(4) Å.

В структуре  $[(\text{UO}_2)_2\text{F}(\text{H}_3\text{nmp})(\text{H}_2\text{O})]$  органический остаток  $(\text{H}_3\text{nmp}^{3-})$  координирован к шести урановым центрам: с одной фосфонатной группой координирован как тридентатный мостиковый  $\mu_3$ -O, O', O'' лиганд и двумя  $\text{PO}_3$ -H-группами как бидентатный мостиковый  $\mu_2$ -O, O' лиганд.

### 3.15. $[\text{Etpy}][\text{UO}_2(1,3\text{-pbpH}_2)\text{F}]$

Независимая часть элементарной ячейки соединения  $[\text{Etpy}][\text{UO}_2(1,3\text{-pbpH}_2)\text{F}]$  содержит катион  $\text{UO}_2^{2+}$ , один 1,3-pbpH<sub>2</sub> лиганд, атом F и один N-этилпиридиновый катион с половиной занятой позицией [18]. Группа  $\text{UO}_2^{2+}$  имеет пентагонально-бипирамидальную геометрию, образуя полиэдр с пятью позициями в экваториальной плоскости, занятыми атомами O трех C–PO<sub>3</sub> тетраэдров от трех 1,3-pbpH<sub>2</sub> лигандов, и двумя атомами F. Полиэдры  $\text{UO}_5\text{F}_2$  путем двух реберно-связанных атомов F образуют димеры, которые мостиковыми 1,3-pbpH<sub>2</sub> лигандами объединяются далее вдоль осей *a* и *b*, формируя отрицательно заряженную слоистую структуру (рис. 7). N-этилпиридиновые катионы, расположенные между слоями, посредством образования водородных связей формируют трехмерную структуру.

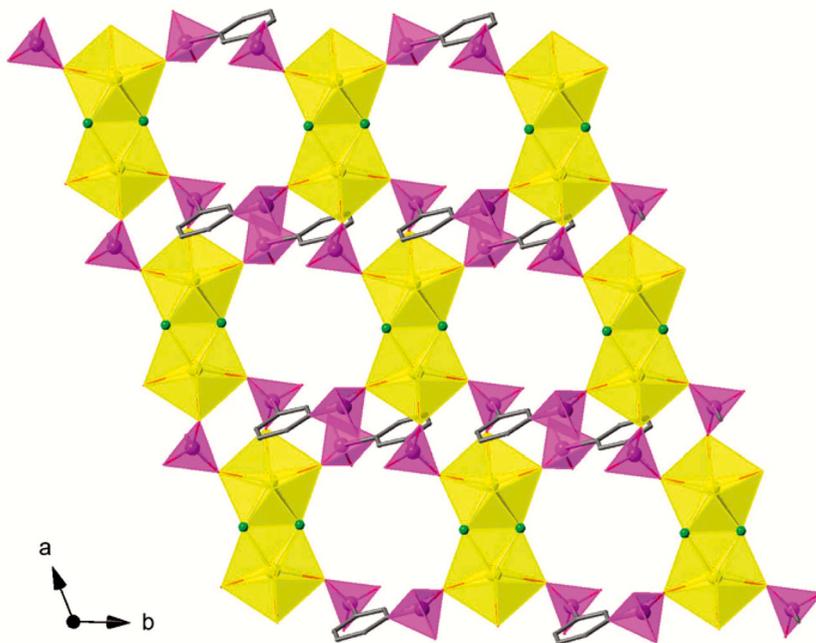


Рис. 7. Двумерная структура соединения  $[\text{Etpy}][\text{UO}_2(1,3\text{-pbpH}_2)\text{F}]$  вдоль оси *c* [18]

Длины мостиковых связей U–F в экваториальной плоскости бипирамиды равны 2,336(12) Å и 2,342(11) Å, а мостиковые связи U–O с атомами кислорода C–PO<sub>3</sub> тетраэдров лежат в интервале 2,318(12)–2,373(14) Å. Расстояния связей P–O(3) и P–O(6) равны 1,559(14) Å и 1,554(15) Å соответственно, что указывает на протонированное состояние атомов O(3) и O(6). В группе C–PO<sub>3</sub> длины связей P–O с непротонированными атомами O лежат в интервале 1,515(15)–1,533(16) Å. Протонированные группы O(3)–H(3) и O(6)–H(6) образуют сравнительно прочные водородные связи со свободным атомом O(5) тетраэдрической группы C(3)–P(2) O(4) O(5) O(6)–H(6) лиганда O(3)–H(3)···O(5) 2,593 Å и O(6)–H(6)···O(5) 2,543 Å.

#### 4. Арсенатофторидные комплексные соединения

Исследованы кристаллические структуры трех арсенатофторидных комплексных соединений уранила  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ ,  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$  и  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ , обозначенных **2**, **2a** и **2b** соответственно, имеющих двумерное строение.

##### 4.1. $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ (**2**)

Структура  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$  включает группу  $UO_2^{2+}$ , анион  $AsO_4^{3-}$ , катион  $eH_2^{2+}$  и 4 решеточные молекулы  $H_2O$  [19]. Атомы U, связанные с пятью атомами O и двумя атомами F, образуют пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры  $UO_5F_2$ . Длины аксиальных связей  $U=O$  почти линейной группы  $UO_2^{2+}$  ( $\angle O(1)=U(1)=O(2)$   $178,4(2)^\circ$ ) равны  $1,777(5)$  и  $1,778(5)$  Å. Средние значения длин экваториальных связей  $U-F$  и  $U-O$  составляют  $2,336(4)$  Å и  $2,372(3)$  Å. Расстояния  $As(1)-O$  характеризуются средним значением  $1,686$  Å, а связь  $As(1)-O(6)$  с длиной  $1,722(5)$  Å является  $As-OH$  связью.

Структура (**2**) состоит из сети полиэдрических групп  $UO_5F_2$  и  $AsO_4$ . Посредством экваториальных фторидных вершин полиэдры  $UO_5F_2$  связаны друг с другом, образуя одномерные цепи, которые далее группами  $AsO_4$  связаны в плоскости  $bc$  в слои, содержащие трех-, четырех- и шестичленные кольца. Молекулы  $H_2O$  и катионы  $eH_2^{2+}$  занимают пространство между слоями, образуя водородные связи  $O-H \cdots O$  и  $N-H \cdots O$ .

Строение и расположение слоев в структуре  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$  сходно с таковыми в структурах  $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2][[(UO_2)_2F_2(HPO_4)_2]$  [12],  $[N_2C_3H_{12}][[UO_2F(SO_4)]_2 \cdot H_2O$  [6] и  $NH_4[UO_2(SeO_4)F] \cdot H_2O$  [8].

##### 4.2. $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$ (**2a**)

С целью установления влияния удаления молекул  $H_2O$  из **2** на строение слоя структуры авторы [19] провели исследование превращения монокристалла соединения **2** в монокристалл обезвоженной фазы  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$  *in situ* при  $125$  °C ( $398$  K). Было предположено, что при дегидратации соединения **2** его монокристаллическая природа сохраняется, что позволило определить структуру обезвоженной фазы при высокой температуре прямыми методами.

Соединение  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$  (**2a**) [19] кристаллизуется в моноклинной сингонии в той же пространственной группе, что и **2**, с кристаллографическими параметрами, близкими соответствующим кристаллографическим параметрам **2**. Независимая часть элементарной ячейки соединения **2a**, как и соединения **2**, включает кристаллографически независимые атомы U и As. Подобно **2**, в структуре **2a** атом U связан с пятью атомами O и двумя атомами F, образуя пентагонально-бипирамидальное окружение.

В обезвоженном соединении полиэдры  $UO_5F_2$  посредством трансрасположенных экваториальных фторидных вершин связаны друг с другом, образуя одномерные цепи, которые далее группами  $AsO_4$  связаны в плоскости  $bc$  в слои, геометрические параметры которых незначительно отличаются от соответствующих параметров гидратированного соединения **2**.

##### 4.3. $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ (**2b**)

Соединение  $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$  (**2b**), полученное перекристаллизацией соединения **2** из воды, имеет такой же состав, строение и такие же кристаллографические параметры, как и исходное соединение **2** [19]. Некоторое отличие в структуре **2b**, по сравнению со структурой **2**, главным образом состоит в величинах длин связей  $U=O$  в группах  $UO_2^{2+}$ . Практически близкие значения имеют и длины

связей U–F и U–O в экваториальных плоскостях пентагонально-бипирамидальных полиэдров  $UO_5F_2$  структур **2** и **2b**.

## 5. Хроматофоридные комплексные соединения

В [20] сообщено о синтезе и исследовании кристаллической структуры четырех разнолигандных фторидохроматоуранилатов(VI) щелочных металлов:  $K[UO_2(CrO_4)F] \cdot 1,5H_2O$  (i),  $Rb[UO_2(CrO_4)F] \cdot 1,5H_2O$  (ii),  $Rb[UO_2(CrO_4)F] \cdot 0,5H_2O$  (iii) и  $Cs[UO_2(CrO_4)F] \cdot 0,5H_2O$  (iv), обозначенных (i)–(iv) соответственно. Соединения (i) и (ii), (iii) и (iv) попарно изоструктурны.

Соединения (i) и (ii) содержат два кристаллографических типа атомов U и Cr, а соединения (iii) и (iv) – четыре типа. В структурах (i)–(iv) атомы U образуют пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры  $UO_5F_2$  с атомами кислорода групп  $UO_2^{2+}$  в аксиальных позициях бипирамид. Экваториальные плоскости бипирамид образованы тремя атомами O трех различных групп  $CrO_4$ , каждая из которых является тридентатным лигандом по отношению к атому U. Две другие экваториальные позиции заняты атомами F в цисположении по отношению к центральному атому U. Деля общее экваториальное ребро между соседними полиэдрами, мостиковые атомы F образуют димеры, которые мостиковыми  $CrO_4$ -группами объединяются в слои, параллельные плоскости [100]. Плоскости разделены ионами щелочных металлов, имеющими координационные числа от 7 до 10, с длинами связей M–O, лежащими в интервале 2,77–3,33 Å, и M–F от 2,88 до 3,11 Å, а также кристаллизационными молекулами  $H_2O$ . Посредством электростатического взаимодействия и водородных связей анионные уранильные слои объединяются в трехмерное образование.

В структурах (i)–(iv) группы  $UO_2^{2+}$  почти линейны (ср.  $\angle O=U=O$  равняется 178,5(6)°). Длины связей U=O лежат в интервале 1,763(7)–1,790(3) Å. Средние значения длин экваториальных связей U–F и U–O в полиэдрах  $UO_5F_2$  составляют 2,35 и 2,43 Å соответственно. Координационный полиэдр атома Cr является тетраэдром  $CrO_4$ , в котором длина терминальной связи Cr–O несколько короче (ср. 1,60(1) Å) длин мостиковых связей Cr–O (1,66(1) Å).

## Заключение

В исследованных кристаллических структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила атомы U(VI), как в структурах фторидных комплексных соединений уранила [1], имеют пентагонально-бипирамидальную координационную геометрию. Структурными единицами разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила являются группы  $UO_2F_nO_{5-n}$  ( $n = 1-4$ ).

В структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила группы  $UO_2F_nO_{5-n}$  посредством общих фторидных вершин и/или общих F–F ребер связываются в димеры и полимерные цепи, которые сопутствующими неорганическими лигандами объединяются в бесконечные слои.

Бесконечные цепи, образованные объединением групп  $UO_2^{2+}$  двойными альтернативно повторяющимися фторидными F–F и оксидными O–S–O мостиковыми связями, установлены в структурах  $K_2[UO_2F_2(SO_4)] \cdot H_2O$  [2] и  $[N_2C_6H_{16}][UO_2F_2(SO_4)]$  (USFO-2) [6].

В структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила строение бесконечных слоев зависит от транс- или цисположения мостиковых атомов F по отношению к центральному атому U в полиэдре. В разно-

лигандных фторидных комплексных соединениях уранила с трансрасположением мостиковых связей F–U–F атомы F связывают группы  $\text{UO}_2^{2+}$  в зигзагообразные бесконечные цепи, которые, в свою очередь, мостиковыми тетраэдрическими группами объединяются в бесконечные слои. При цисрасположении мостиковых атомов F по отношению к атому U в полиэдре атомы F связывают группы  $\text{UO}_2^{2+}$  в димеры, объединение которых в бесконечные слои осуществляется мостиковыми тетраэдрическими группами. Детально на большом числе разнолигандных комплексов уранила различного состава влияние транс- или цисположения мостиковых атомов F по отношению к центральному атому U в полиэдре на строение бесконечных слоев в структуре рассмотрена в [20].

В структурно исследованных разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединениях уранила группы  $\text{UO}_2^{2+}$  практически линейные и симметричные и ориентированы перпендикулярно к экваториальной плоскости координационного полиэдра, в котором локализованы донорные атомы пяти лигандов. Валентные углы  $\text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$  в уранильных группах незначительно отличаются от  $180^\circ$  и лежат в интервале  $174\text{--}180^\circ$ . Длины связей  $\text{U}=\text{O}$  в группах  $\text{UO}_2^{2+}$  практически такие же, как и в структурах комплексных фторидов уранила [1], и характеризуются значениями, изменяющимися от 1,67(2) до 1,87(2) Å.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Davidovich R. L., Goreshnik E. A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl // *Struct. Chem.* 2023. Vol. 34, N1. P. 265–284. <http://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
2. Alcock N. W., Roberts M. M., Chakravorti M. C. Structure of Potassium catena-Di- $\mu$ -fluoro-difluorotetraoxo-di- $\mu$ -sulphato-diuranate(VI) Hydrate // *Acta Crystallogr.* 1980. Vol. B36. P. 687–690. <https://doi.org/10.1107/S0567740880004141>.
3. Михайлов Ю. Н., Горбунова Ю. Е., Митьковская Е. В., Сerezкина Л. Б., Сerezкин В. Н. Кристаллическая структура  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$  // *Радиохимия.* 2002. Т. 44. С. 290–292. <https://doi.org/10.1023/A:1020652306275>.
4. Сerezкин В. Н., Солдаткина М. А. Кристаллическая структура  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$  // *Коорд. химия.* 1985. Т. 11, № 1. С. 103–105.
5. Doran M. B., Cockbain B. E., Norquist A. J., O'Hare D. The effects of hydrofluoric acid addition on the hydrothermal synthesis of templated uranium sulfates // *Dalton Trans.* 2004. Iss. 22. P. 3810–3814. <https://doi.org/10.1039/B413062F>.
6. Doran M. B., Cockbain B. E., O'Hare D. Structural variation in organically templated uranium sulfate fluorides // *Dalton Trans.* 2005. Iss. 10. P. 1774–1780. <https://doi.org/10.1039/B504457J>.
7. Сerezкина Л. Б., Воложанина А. В., Веревкин А. Г., Сerezкин В. Н. Рентгенографическое исследование  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 4. С. 301–303.
8. Блатов В. А., Сerezкина Л. Б., Сerezкин В. Н., Трунов В. К. Кристаллическая структура  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Журн. неорг. химии.* 1989. Т. 34. С. 162–164.
9. Ok K. M., Baek J., Halasyamani P. S., O'Hare D. New layered uranium phosphate fluorides: Syntheses, structures, characterizations, and ion-exchange properties of  $\text{A}(\text{UO}_2)\text{F}(\text{HPO}_4)\text{F}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$ ;  $x = 0\text{--}1$ ) // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 45. P. 10207–10214. <https://doi.org/10.1021/ic061420d>.
10. Ling J., Wu S., Chen F., Simonetti A., Shafer J. T., Albrecht-Schmitt T. E. Does iodate incorporate into layered uranyl phosphates under hydrothermal conditions? // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. P. 10995–11001. DOI: 10.1021/ic9011247.
11. Nelson A. -G. D., Alekseev E. V., Ewing R. C., Albrecht-Schmitt T. E. Barium uranyl diphosphonates // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 192. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.002>.
12. Ok K. M., Doran M. B., O'Hare D.  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$ : a new organically templated layered uranium phosphate fluoride – synthesis, structure, characterization, and ion-exchange reaction // *Dalton Trans.* 2007. P. 3325–3329. DOI: 10.1039/b705759h.
13. Mandal S., Chandra M., Natarajan S. Synthesis, structure, and upconversion studies on organically templated uranium phosphites // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 7935–7943. DOI: 10.1021/ic700866f.
14. Doran M. B., Norquist A. J., O'Hare D. Reactant-mediated diversity in uranyl phosphonates // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1449–1455. <https://doi.org/10.1021/cm021711u>.
15. Adelani P. O., Albrecht-Schmitt T. E. Pillared and open-framework uranyl diphosphonates // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184. P. 2368–2373. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.039>.

16. Adelani P.O., Martinez N.A., Cook N.D., Burns P.C. Uranyl-organic hybrids designed from hydroxyphosphonate // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, N2. P. 340–347. DOI: 10.1002/ejic.201402764.
17. Monteiro B., Fernandes J.A., Pereira C.C.L., Vilela S.M.F., Tomé J.P.C., Marçalo J., Almeida Paz F.A. Metal-organic frameworks based on uranyl and phosphonate ligands // *Acta Crystallogr.* 2014. Vol. B70. P. 28–36. DOI: 10.1107/S2052520613034781.
18. Zheng T., Gao Y., Chen L., Liu Z., Diwu J., Chai Z., Albrecht-Schmitt T.E., Wang S. A new chiral uranyl phosphonate framework consisting of achiral building units generated from ionothermal reaction: structure and spectroscopy characterizations // *Dalton Trans.* 2015. P. 18158–18166. DOI: 10.1039/c5dt02667a.
19. Rao V.K., Bharathi K., Prabhu K., Chandra M., Natarajan S. Two- and three-dimensional open-framework uranium arsenates: Synthesis, structure, and characterization // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. P. 2931–2947. <https://doi.org/10.1021/ic902472h>.
20. Serezhkin V.N., Peresyphkina E.V., Novikov S.A., Virovets A.V., Serezhkina L.B. New fluorochromatouranylates of alkali metals: Synthesis and structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. P. 788–797. <https://doi.org/10.1134/S003602361408018X>.

## REFERENCES

1. Davidovich R.L., R.L., Goresnik E.A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl. *Structural Chemistry*. 2023;34(1):265–284. <http://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
2. Alcock N.W., Roberts M.M., Chakravorti M.C. Structure of Potassium catena-Di- $\mu$ -fluoro-difluorotetraoxo-di- $\mu$ -sulphato-diuranate(VI) Hydrate. *Acta Crystallographica*. 1980; B36:687–690. <https://doi.org/10.1107/S0567740880004141>.
3. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Mit'kovskaya E.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Kristallicheska ya struktura  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}] = [\text{Crystal structure Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ . *Radiochemistry*. 2002; 44:290–292. (In Russ.). <https://doi.org/10.1023/A:1020652306275>.
4. Serezhkin V.N., Soldatkina M.A. Kristallicheskaya struktura  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}] = [\text{The crystal structure NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ . *Koordinacionnaya khimiya*. 1985;11(1):103–105. (In Russ.).
5. Doran M.B., Cockbain B.E., Norquist A.J., O'Hare D. The effects of hydrofluoric acid addition on the hydrothermal synthesis of templated uranium sulfates. *Dalton Transactions*. 2004; 22:3810–3814. <https://doi.org/10.1039/B413062F>.
6. Doran M.B., Cockbain B.E., O'Hare D. Structural variation in organically templated uranium sulfate fluorides. *Dalton Transactions*. 2005; 10:1774–1780. <https://doi.org/10.1039/B504457J>.
7. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Verevkin A.G., Serezhkin V.N. Rentgenograficheskoe issledovanie  $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{An X-ray diffraction study of Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . *Radiokhimiya*. 2011; 53:301–301. (In Russ.).
8. Blatov V.A., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N., Trunov V.K. Kristallicheskaya struktura  $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{The crystal structure NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1989; 34:162–164. (In Russ.).
9. Ok K.M., Baek J., Halasyamani P.S., O'Hare D. New layered uranium phosphate fluorides: Syntheses, structures, characterizations, and ion-exchange properties of  $\text{A}(\text{UO}_2)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$ ;  $x = 0-1$ ). *Inorganic Chemistry*. 2005; 45:10207–10214. <https://doi.org/10.1021/ic061420d>.
10. Ling J., Wu S., Chen F., Simonetti A., Shafer J.T., Albrecht-Schmitt T.E. Does Iodate Incorporate into Layered Uranyl Phosphates Under Hydrothermal Conditions? *Inorganic Chemistry*. 2009; 48:10995–11001. DOI: 10.1021/ic9011247.
11. Nelson A.-G.D., Alekseev E.V., Ewing R.C., Albrecht-Schmitt T.E. Barium uranyl diphosphonates. *Journal Solid State Chemistry*. 2012; 192:153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.002>.
12. Ok K.M., Doran M.B., O'Hare D.  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$ : a new organically templated layered uranium phosphate fluoride – synthesis, structure, characterization, and ion-exchange reaction. *Dalton Transactions*. 2007:3325–3329. DOI: 10.1039/b705759h.
13. Mandal S., Chandra M., Natarajan S. Synthesis, structure, and upconversion studies on organically templated uranium phosphites. *Inorganic Chemistry*. 2007; 46:7935–7943. DOI: 10.1021/ic700866f.
14. Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D. Reactant-mediated diversity in uranyl phosphonates. *Chemistry of Materials*. 2003; 15:1449–1455. <https://doi.org/10.1021/cm021711u>.
15. Adelani P.O., Albrecht-Schmitt T.E. Pillared and open-framework uranyl diphosphonates. *Journal Solid State Chemistry*. 2011; 184:2368–2373. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.039>.
16. Adelani P.O., Martinez N.A., Cook N.D., Burns P.C. Uranyl-organic hybrids designed from hydroxyphosphonate. *European Journal Inorganic Chemistry*. 2015;2015(2):340–347. DOI: 10.1002/ejic.201402764.

17. Monteiro B., Fernandes J. A., Pereira C. C. L., Vilela S. M. F., Tomé J. P. C., Marçalo J., Almeida Paz F. A. Metal-organic frameworks based on uranyl and phosphonate ligands. *Acta Crystallographica*. 2014; B70:28–36. DOI: 10.1107/S2052520613034781.
18. Zheng T., Gao Y., Chen L., Liu Z., Diwu J., Chai Z., Albrecht-Schmitt T. E., Wang S. A new chiral uranyl phosphonate framework consisting of achiral building units generated from ionothermal reaction: structure and spectroscopy characterizations. *Dalton Transactions*. 2015:18158–18166. DOI: 10.1039/c5dt02667a.
19. Rao V. K., Bharathi K., Prabhu K., Chandra M., Natarajan S. Two- and three-dimensional open-framework uranium arsenates: Synthesis, structure, and characterization. *Inorganic Chemistry*. 2010; 49:2931–2947. <https://doi.org/10.1021/ic902472h>.
20. Serezhkin V. N., Peresypkina E. V., Novikov S. A., Virovets A. V., Serezhkina L. B. New fluorochromatouranylates of alkali metals: Synthesis and structure. *Russian Journal Inorganic Chemistry*. 2014; 59:788–797. <https://doi.org/10.1134/S003602361408018X>.